



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN EXPLOSIVA  
NO+H<sub>2</sub>/Pt

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. LENY ÁLVAREZ FALCÓN



TUTOR: LUIS VICENTE HINESTROZA AÑO: 2007



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.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por formarme desde la escuela preparatoria y hasta hoy.

Al Dr. Luis A. Vicente Hinestroza por su apoyo y conducción en esta área tan interesante de la Química.

A mi honorable jurado:

Dra. Gabriela Diaz Guerrero

Dra. Sara María Teresa de la Selva Monroy

Dra. Jaqueline Quintana Hinojosa

Dr. J. Jesús Hernández Trujillo

Dr. Luis Miguel Trejo Candelas

por sus valiosas aportaciones y comentarios a esta tesis.

Al proyecto de CONACyT 49968F y beca de Maestría del CONACyT.

A la Licenciada Ana María Ortiz Narváez por sus comentarios sobre la redacción de esta tesis.

A las personas que de una u otra manera siempre están a mi lado, familia, hermanos espirituales y amigos.

Esta tesis se realizó en el departamento de Química Teórica, de la Facultad de Química de la UNAM.

*HARE KRISHNA HARE KRISHNA  
KRISHNA KRISHNA HARE HARE  
HARE RAMA HARE RAMA  
RAMA RAMA HARE HARE*

*A MI PAPÁ GERARDO ÁLVAREZ VÁZQUEZ  
A MI HERMANO GERARDO ÁLVAREZ FALCÓN  
YA LA MEMORIA DE MI MADRE  
TERESA FALCÓN SANCHEZ*

# Índice general

Resumen	II
Agradecimientos	IV
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>7</b>
2.1. Catálisis Heterogénea . . . . .	7
2.1.1. Cinética . . . . .	8
2.2. Reacción $NO + H_2$ . . . . .	12
2.2.1. Modelo . . . . .	14
2.3. Técnicas experimentales . . . . .	19
2.3.1. Desorción a Temperatura Programada . . . . .	20
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>28</b>
3.1. Análisis en función de la temperatura . . . . .	28
3.1.1. Desorción de una monocapa de NO . . . . .	28
3.1.2. Reacción $NO + H_2$ en $Pt$ . . . . .	37
3.2. Análisis en función del tiempo . . . . .	41

**Índice general** **vi**

---

3.2.1. Efecto de la relación  $p_{H_2} : p_{NO}$  . . . . . 44

3.2.2. Efecto de las condiciones iniciales  $\theta_H^{in}$  y  $\theta_{NO}^{in}$  . . . . . 48

**4. Conclusiones** **58**

# Resumen

En esta tesis se abordó el estudio de la reacción de  $NO + H_2$  en una superficie de  $Pt$ . Considerando un mecanismo de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood se construyó un modelo simplificado con solo cuatro especies adsorbidas ( $NO$ ,  $H$ ,  $O$  y  $N$ ) y dos productos de reacción ( $N_2$  y  $H_2O$ ) para entender el llamado fenómeno de “explosión” en la superficie, que es la generación abrupta de los productos. En la tesis se presenta una aproximación por etapas:

1. En la primera etapa se considera sólo la desorción de una monocapa de  $NO$  en la superficie. Se expresa la cinética y se analiza el espectro de desorción ( $TPD$ ) y se compara con lo conocido experimentalmente.
2. En una segunda etapa se considera el espectro de reducción ( $TPR$ ) al considerar inicialmente adsorbida una monocapa de  $NO + H$  sobre la superficie. Se estudia en ambos casos el efecto de las concentraciones inicialmente adsorbidas.
3. En una tercera etapa se considera lo que ocurre en un reactor catalítico sujeto a diferentes presiones parciales de  $NO$  e  $H_2$ .

Se muestra en la tesis que el esquema simple propuesto, el cual considera sólo diez pasos de reacción como los más importantes y cuatro especies adsorbidas, es suficiente para simular y reproducir de forma cualitativa los espectros mencionados. El modelo presentó biestabilidad y el fenómeno de explosión. Se concluye que el fenómeno oscilatorio observado experimentalmente en la producción de  $N_2$  y  $H_2O$  a bajas presiones, puede interpretarse como una sucesión de explosiones de superficie, sin ser necesario incluir la transformación de la estructura superficial del catalizador de  $Pt$ . Esta última consideración sí es importante en reacciones con comportamientos semejantes.



# Capítulo 1

## Introducción

Los procesos catalíticos ocurren en muchos aspectos de la vida, por ejemplo a nivel industrial su importancia tiene un gran impacto económico en el área de química ambiental, almacenamiento de energía y obtención de productos de alto valor agregado, por mencionar algunos.

En las pasadas décadas se ha ido avanzando en un continuo cambio de aproximaciones fenomenológicas a investigación mecanística y estructural a nivel molecular en el estudio científico de la catalísis. La ingeniería de reactores ha llegado a estar más basada en un profundo conocimiento de los mecanismos de reacción, transferencia de masa y calor, y en el modelado matemático de los procesos [1].

Prácticamente por definición las reacciones de catálisis heterogénea representan sistemas lejos del equilibrio, y bajo ciertas condiciones uno puede observar cinéticas que presentan comportamientos muy variados, como inestabilidades, multiplicidad de estados estacionarios, transiciones de fase cinéticas, oscilaciones, caos, patrones espacio-temporales de los adsorbatos,

---

formación de estructuras fractales, etc. Este grupo de fenómenos ha sido denotado como “estructuras disipativas” por Prigogine [2]. Tales características son mantenidas debido al flujo tanto en materia y/o energía a través del sistema, asegurando la máxima velocidad de producción en entropía [3].

Un examen de estas reacciones incluye información acerca de la naturaleza y tipo del catalizador, así como de las técnicas experimentales que pueden ser empleadas. Se cree que el análisis de estos fenómenos pueden revelar valiosa información acerca de los factores que influyen el desempeño catalítico, los peligros potenciales así como beneficios relacionados con la operación de reactores en régimen inestable.

La ocurrencia de oscilaciones en el tiempo (en presiones parciales, en concentración de adsorbatos, etc) en catálisis heterogénea es un fenómeno muy complejo. Al menos en principio es posible describir el sistema formulando un conjunto de ecuaciones diferenciales, que representan el cambio en el tiempo de las concentraciones en superficie ( $c_i$ , variable de estado) de la especie involucrada en toda la reacción. Estas expresiones son no lineales y el correspondiente modelo matemático tiene que ser modelado como una ecuación de reacción-difusión, estas ecuaciones pueden ser deducidas de los pasos elementales en la reacción y tienen la forma general:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = F_i(c_j, p_k) + D_i \frac{\delta^2 c_i}{\delta x^2} \quad (1.1)$$

$F_i$  contiene la cinética de la especie  $c_i$ , donde  $c_j$  son todas las demás variables de estado y  $p_k$  los parámetros externos ( $T$ , *presiones parciales*, ...) y  $D_i$  representa el coeficiente de difusión. Frecuentemente es posible simplificar la situación y asumir una homogeneidad espacial. De esta manera el segun-

---

do término se desprecia y el sistema de ecuaciones diferenciales parciales (*EDP's*) se reduce a uno de ecuaciones diferenciales ordinarias (*EDO's*):

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = F_i(c_j, p_k) \quad (1.2)$$

Las soluciones dan la trayectoria que representa el comportamiento dinámico del sistema y está representado en un llamado espacio de fases, cuyos ejes indican los valores para las variables de estado  $c_i$ . Para  $t \rightarrow \infty$  estas soluciones pueden aproximarse a puntos fijos, que corresponden a estados estacionarios, ciclos límite (oscilaciones de las variables de estado y por tanto de las velocidades de reacción) o a comportamientos más complejos (modos de oscilación mezclados o caos) [4, 2].

Para un análisis sistemático las posibles soluciones de ecuaciones del tipo antes mencionado, puede usarse una herramienta matemática llamada “teoría de bifurcaciones”. El termino bifurcación se refiere a un cambio en el comportamiento del sistema cuando uno varía un “parámetro de control”, por ejemplo, un cambio de mono a biestabilidad [2]. El conocimiento de las bifurcaciones de un sistema ofrece un entendimiento cualitativo de la dinámica del sistema [5].

Al escribir la ecuación 1.2 anticipamos que existe un desacoplamiento entra las leyes de evolución de las variables macroscópicas observables y las dinámicas a nivel molecular. Nos referiremos a esta descripción como “campo medio”, como aquella en la cual las fluctuaciones generadas intrínsecamente de  $c_i$  que emergen de procesos a un nivel microscópico son descartadas y las variables son homogéneas en el medio reactivo [3]. Esta es una consideración fuerte, pues en realidad los fenómenos son espacio-temporales donde la difu-

---

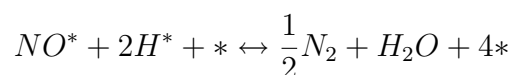
sión es importante y pueden modelarse a través de *EDP's*. Sin embargo estos sistemas de *EDP's* son también una aproximación pues experimentalmente se ha demostrado que la formación de estos patrones y frentes de reacción-difusión poseen una naturaleza estocástica, es decir probabilística. Por otro lado simulaciones con algoritmos “Monte Carlo” pueden ser utilizados para el estudio de patrones espacio-temporales. Estos algoritmos describen explícitamente la distribución de los reactivos adsorbidos, esto consiste en una arreglo de celdas y un conjunto de reglas dictadas por una cinética que permite el pronóstico del estado de la celda y en conjunto su concentración para un paso de tiempo discreto. De este modo se pueden imitar los fenómenos de reacción-difusión [6, 7, 2].

La posible ocurrencia de un comportamiento dinámico complejo en sistemas de catálisis heterógena ha recibido mucha atención desde principios de los '70s. La mayoría de los estudios se han enfocado en la oxidación de  $CO$  con  $O_2$ , la cual es catalizada por el grupo *VIII* de los metales nobles. El comportamiento oscilatorio también ha sido observado en la oxidación de  $H_2$ ,  $NH_3$ , hidrocarburos, metanol y etanol por  $O_2$  y en la reacción de  $NO$  con  $CO$ ,  $H_2$  y  $NH_3$ .

La reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) es de particular interés debido a sus efectos nocivos sobre el medio ambiente. Los motores diesel, plantas de energía y hornos son las principales fuentes de emisión. Otra fuente de menor impacto son los motores automovilísticos que contienen convertidores catalíticos que permiten transformar estos gases en componentes menos dañinos [8, 9]. En particular la reducción con  $H_2$  es potencialmente más atractiva que con el amoníaco en condiciones de menor temperatura y la

---

selectividad que ha mostrado en diferentes catalizadores [10]. Por otro lado la reducción de  $NO$  con  $H_2$  sobre una superficie de  $Pt(100)$  tiene interés tanto experimental como teórico. Esta reacción  $NO + H_2/Pt(100)$  exhibe la ocurrencia de llamadas “explosiones en superficie”, biestabilidad y fenómenos de histéresis asociados, oscilaciones regulares en las velocidades de reacción, oscilaciones aperiódicas identificadas como caos determinista y patrones espacio temporales [11, 12]. Por otro lado la autocatálisis es otro fenómeno que se presenta en la reducción del  $NO$  con  $H_2$ , como la generación de sitios libres en la superficie del catalizador que serán ocupados por las nuevas especies a reaccionar.



Paralelo al estudio experimental de esta reacción, modelos matemáticos han sido desarrollados, intentando describir la cinética a través de pasos elementales. A este proceso de diseñar un modelo de un sistema real y llevar a término experiencias con el mismo, con la finalidad de comprender el comportamiento del sistema o evaluar nuevas estrategias, lo llamamos simulación. Las simulaciones con base en la experiencia de laboratorio y la selección de parámetros es una herramienta que permite [5]:

1. Para un sistema complicado, en el que no es posible medir todas las constantes de velocidad en un mecanismo propuesto, una manera de estimar los parámetros constantes es simular numéricamente el comportamiento del sistema, variando las constantes desconocidas hasta que el modelo reproduzca satisfactoriamente lo observado experimentalmente.

2. - Explorar condiciones de operación inaccesibles debido a la física del proceso.
3. - Los resultados numéricos pueden servir como guía para muchos experimentos. La razón real para el desarrollo de modelos no es interpolar entre las observaciones experimentales sino extrapolar en un campo desconocido. Un modelo puede direccionar el experimento dentro de una región del espacio de parámetros, ahorrando tiempo y dinero.

El propósito de esta tesis es simular la reacción de superficie  $NO + H_2$  en una superficie de platino  $Pt(100)$ . Para lo cual se ha hecho un estudio de dos situaciones:

1. El fenómeno de desorción de una monocapa de  $NO$ ; para ello se propuso un modelo, se plantearon las ecuaciones cinéticas correspondientes y se procedió a resolverlas numéricamente. Aquí la variable importante es la temperatura y las presiones parciales se mantienen constantes. Comparamos nuestros resultados con los resultados experimentales de desorción a temperatura programada (TPD).
2. Estudio de la reacción en un reactor; ahora la temperatura permanece constante y se estudia la influencia de la relación de presiones parciales  $p_{H_2}$  y  $p_{NO}$ .

En ambos casos se analiza la producción abrupta de los productos de reacción,  $N_2(g)$  y  $H_2O(g)$ , que es la llamada “explosión en superficie”.

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Catálisis Heterogénea

La catálisis es un fenómeno químico y el término catálisis se refiere a todos los procedimientos (luminosos, térmicos) que aceleran u orientan una reacción química sin modificar su estequiometría, esto hace de la catálisis una rama de la Cinética Química. El término Catálisis Heterogénea se aplicará a sistemas de reacción catalizadas por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes. En lo sucesivo nos referiremos a los sistemas gaseosos catalizados por sólidos. El fenómeno de catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, adsorción, difusión, reacción y el paso de productos a la fase gaseosa; la etapa más lenta impone su rapidez al conjunto de etapas [13, 14, 15]. Por otro lado dentro de los fenómenos relacionados la catálisis está la “autocatálisis”, esto es cuando una especie química participa en un mecanismo y el resultado neto del mecanismo de reacción muestra generación de esta misma especie

al aumentar su concentración. Esto es una manera de decir que una especie química induce su propia reproducción [5]. La autocatálisis puede ocurrir tanto en un sistema homogéneo o heterogéneo y en el sistema de estudio es parte fundamental.

### 2.1.1. Cinética

El termino cinética heterogénea incluye la rapidez de cambio de un sistema en el que se encuentran diversas fases. Aquí nos referiremos a las interacciones de los reactivos de la fase gaseosa con el catalizador sólido.

Existen dos mecanismos generales involucrados en la acción catalítica para reacciones bimoleculares que en la literatura se les conoce como Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal [16]. La condición para que ocurra el primer mecanismo es que los reactivos reaccionen en la fase adsorbida. La adsorción de ambos reactivos puede llevarse con o sin competencia de adsorción, figura 2.1. Para que el segundo mecanismo se lleve a cabo al menos uno de los reactivos debe adsorberse y el otro reacciona directamente de la fase gaseosa, figura 2.2. Se puede considerar que el segundo también se adsorba pero sin reaccionar [13].

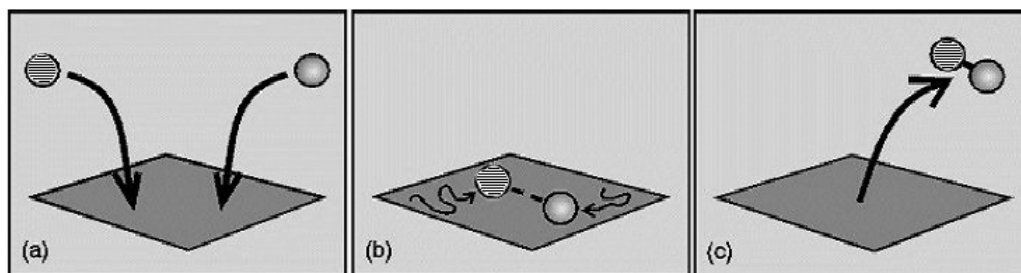


Figura 2.1: Mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood para una reacción bimolecular



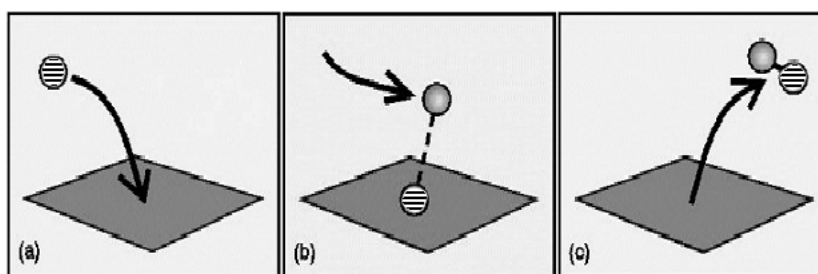


Figura 2.2: Mecanismo tipo Eley-Rideal para una reacción bimolecular

Las etapas elementales que constituyen básicamente un proceso en catálisis heterogénea son las siguientes:

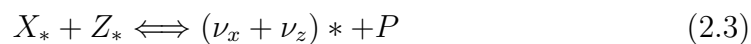
1. Difusión de las sustancias reactantes hasta la superficie del catalizador.
2. Adsorción de estas sustancias en la superficie.
3. Reacción química en la superficie catalítica. Esta etapa puede ocurrir mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood o de Eley-Rideal.
4. Desorción del producto.
5. Difusión del producto en la fase de vapor o líquido.

Las reacciones de mayor interés ocurren mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. El modelo clásico de Langmuir para reacciones catalíticas heterogéneas está basado en el siguiente conjunto de hipótesis elementales:

- a . La superficie adsorbente es homogénea y estable.
- b . La superficie tiene un número específico de sitios, y en cada uno de ellos puede adsorberse una sola molécula o átomo.

c . Todos los sitios activos son equivalentes y la energía de adsorción de una especie química a adsorberse es independiente de la presencia de otras partículas.

En el mecanismo clásico de Langmuir-Hinshelwood ambos reactivos tienen que ser adsorbidos para reaccionar;



El asterisco  $*$  denota los sitios vacantes sobre la superficie,  $\nu_x$  y  $\nu_z$  denotan los sitios requeridos para adsorción de las especies  $X$  y  $Z$  respectivamente. El producto  $P$  ( $= XZ$ ) generalmente se desorbe suficientemente rápido para prevenir el envenenamiento del catalizador. Se asume que los gases son bombeados a través del reactor a alta velocidad, consecuentemente las presiones parciales de  $X$  y  $Z$  se asumen constantes y la reacción 2.3 es casi irreversible, ya que  $P$  es removido del reactor.

Con la formulación anterior, considerando la reversibilidad de 2.1 y 2.2, es posible encontrar estados físicos posibles y bifurcaciones no genéricas. Por otro lado se ha observado que en este tipo de esquema es posible encontrar biestabilidad. Y experimentalmente no sólo biestabilidad (coexistencia de dos estados estables), además bajo condiciones isotérmicas se observan oscilaciones [17].

En catálisis heterogénea los primeros reportes de cinéticas con dinámica compleja fueron observados en 1970 en un reactor catalítico durante la

oxidación de  $CO$  en presencia de  $Pt$ . Y en condiciones no isotérmicas en la oxidación de  $CO$  e  $H_2$  en catalizadores soportados de  $Pt$  y  $Ni$ . De las primeras reacciones en monocristales reportadas con cinéticas no lineales se encuentra la reducción de  $NO$  con  $CO$  sobre  $Pt(100)$ . En las primeras investigaciones detalladas realizadas por Ertl y colaboradores, demostraban que las oscilaciones ocurrían debido a la reconstrucción de la superficie de  $Pt$ , es decir un cambio de estructura entre la forma  $(hex) \rightarrow (1 \times 1)$ . Además este grupo fue de los pioneros en utilizar “difracción de electrones de baja energía” LEED (de su siglas en inglés, low energy electron diffraction) para el estudio de formación de patrones espaciales a escala de milímetros. Las reacciones que revelan este tipo de comportamiento son más de 20, ocurriendo en monocristales de metales nobles y hasta en zeolitas. La experiencia acumulada muestra que estas cinéticas son frecuentemente observadas en un pequeño volumen del espacio de parámetros, en sistemas en los cuales puede haber ciclos de biestabilidad combinados con procesos laterales, por ejemplo la formación de óxidos. El entendimiento de estas cinéticas complejas está aún lejos de completarse, debido a que los pasos de reacción elementales son usualmente complicados al igual que los procesos laterales, las interacciones laterales adsorbato-adsorbato y las heterogeneidades de la superficie. La mayoría de simulaciones en reacciones sobre sólidos o monocristales están basadas en ecuaciones que obedecen la ley de acción de masas de campo medio. Estas ignoran la no idealidad en la velocidad de los procesos en la superficie o bien incorporan factores no ideales, como lo pueden ser las interacciones laterales adsorbato-adsorbato y las energías de activación de los pasos elementales. Estas aproximaciones son buenas, especialmente en los casos en los que no

ocurre cambios estructurales en el catalizador [18].

## 2.2. Reacción $NO + H_2$

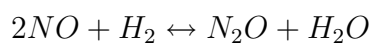
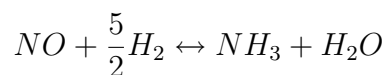
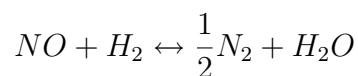
Debido al efecto nocivo de los  $NO_x$  sobre el ambiente y la salud, la remoción de óxidos de nitrógeno de corrientes estacionarias y móviles ha sido tema de numerosos trabajos experimentales en las últimas décadas. Por lo que la remoción de  $NO_x$  de fuentes de combustión permanece como un reto científico y técnico [19]. Por otro lado el estudio teórico de esta reacción sobre una superficie de  $Pt(100)$  ha mostrado gran relevancia. Bajo ciertas condiciones experimentales se ha observado comportamiento complejo en esta reacción  $NO + H_2/Pt(100)$ . Esto incluye las llamadas “explosiones en superficie”, biestabilidad y fenómenos de histéresis asociados. Las condiciones bajo las cuales se han observado estos comportamientos son entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  mbar y en intervalos de temperatura de 400 a 500K sobre monocristales de  $Pt$  [12].

En catálisis heterogénea la construcción de ecuaciones cinéticas en analogía con la ley de acción de masas es usualmente empleada para describir reacciones para el caso de una monocapa adsorbida en una superficie de un monocristal.

Las simulaciones de campo medio de la reacción  $NO + H_2$  sobre  $Pt(100)$  han sido reportadas por Imbihl [20], Makeev y Niewenhuys [12, 21]. En el primer trabajo, la reconstrucción de la superficie se asume como un papel importante para estos comportamientos. Los modelos usados son semejantes a aquellos de la oxidación de  $CO$  sobre  $Pt(100)$ . En contraste, Makeev y Niewenhuys [21] opinan que no es necesaria la reconstrucción de la super-

ficie. Para ellos la principal causa es la no idealidad de la monocapa y las interacciones laterales. Sin embargo en modelos desarrollados por ellos mismos se incluye un efecto ligero de esta reconstrucción por lo que aún no podemos decir que estos comportamientos estén bien aclarados, siendo entonces un tema abierto todavía [18]. Por otro lado Ertl y colaboradores [22, 2] integraron datos cinéticos con la función de trabajo y medidas de LEED, encontrando oscilaciones entre temperaturas de 430 a 455K, presiones de  $NO$  de  $1.1 \times 10^{-9} bar$  y presiones de  $H_2$  entre 3 y  $10 \times 10^{-9} bar$ .

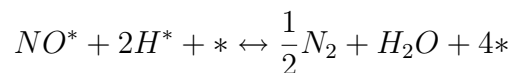
La reacción de  $NO + H_2$  comparada con  $NO + CO$  es mucho más complicada. De acuerdo a las siguientes reacciones los posibles productos pueden ser  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  y  $N_2O$ :



Experimentalmente se encuentra que esta reacción está gobernada por la temperatura y la composición del flujo de alimentación. Se ha demostrado además que las concentraciones relativas en superficie de  $NO$ ,  $H$ ,  $N$  y  $O$ , es decir  $\theta_{NO}$ ,  $\theta_H$ ,  $\theta_N$  y  $\theta_O$  respectivamente, son los factores clave. A altas presiones de  $H_2$ ,  $p_{H_2}$ , es más favorable la producción de especies de nitrógeno hidrogenadas. Mientras que a bajas presiones los principales productos son  $N_2$  y  $N_2O$ .

La dependencia de los estados estacionarios y el comportamiento oscilatorio de esta reacción ha sido ya estudiado como una función de la relación  $p_{H_2}/p_{NO}$ . A altos valores de esta relación sólo pequeñas cantidades de  $N_2O$  son formadas. La producción “explosiva” de  $N_2$  toma lugar en condiciones estacionarias y esencialmente ocurre en una superficie con estructura  $Pt(1 \times 1)$  y no está conectada con el cambio en la misma estructura.

La observación de oscilaciones cinéticas en un intervalo de temperatura entre 433 y 510K, donde ocurre el fenómeno de explosiones en superficie, demuestra que existe una alta sensibilidad de la velocidad de reacción aun a pequeñas variaciones de temperatura. De igual manera el recubrimiento de  $NO$ ,  $\theta_{NO}$ , indica que el comportamiento catalítico de la superficie de reacción juega un importante papel en la aparición de un régimen oscilatorio. El paso de la reacción que provoca la “explosión en superficie” es la disociación de  $NO$ , la cual requiere de un sitio vacante para proceder:



El fenómeno de “explosiones en superficie”, el cual indica la presencia de un paso autocatalítico, también se sugiere como la razón de un comportamiento oscilatorio de la reacción de  $NO + H_2$  en policristales de Rh [23].

### 2.2.1. Modelo

Para reproducir el comportamiento de la reacción a través de un modelo matemático, hemos considerado que la reacción ocurre en la superficie de un monocristal a muy bajas presiones (típicamente debajo de  $10^{-3}mbar$ ). Esto elimina complicaciones derivadas de la inhomogeneidad del catalizador,

además permite aislar la química del catalizador, ya que los efectos térmicos de rotación y los efectos de la fase gas pueden ser despreciados. De cualquier modo la superficie de un monocristal exhibe una gran variedad de fenómenos de autoorganización. Al mismo tiempo las técnicas de análisis de superficies son aplicadas para poder reproducir y confirmar los pasos elementales de estas reacciones.

Un modelo que nos permita reproducir y explicar las explosiones en superficie del comportamiento experimental en la reducción de  $NO + H_2$  debe mantener las principales características del proceso catalítico y ser desarrollado con base en observaciones experimentales. Por lo que en este trabajo comparamos en los resultados experimentales de Lombardo, Makeev y Dekker [20, 12, 24]. De igual manera ya se han propuestos algunos mecanismos, los cuales han servido como referencia para este trabajo. Lombardo et al. [20] consideran en su modelo la formación de la especie  $NH_3$ , su desorción y disociación, además consideran el cambio de la estructura superficial a  $Pt(hex)$ . Lo anterior les conduce a la construcción de un sistema de siete ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas. Por otro lado Makeev et al. [12, 21] muestran un mecanismo basado en quince pasos elementales, el cual considera la formación de las especies  $NH$ ,  $NH_2$  y  $NH_3$ . El modelo generado consta de un sistema de seis ecuaciones diferenciales y solo considera la estructura  $Pt(100)$ .

Con base en los trabajos anteriores se ha propuesto un mecanismo reducido solo a diez pasos elementales los cuales se consideran suficientes para reproducir el comportamiento experimental. En este modelo al igual que Makeev [21] no se consideran cambios en la estructura superficial del catalizador.

Por otro lado de acuerdo con trabajos experimentales, la producción de especies  $NH_3$  y  $N_2O$  [24] se ha encontrado en concentraciones muy pequeñas, lo cual indica la poca formación de estos compuestos, de tal manera que no incluimos la participación de estas especies en el mecanismo. De este modo se presenta a continuación el mecanismo Langmuir-Hinshewoold propuesto:



Los sitios vacantes sobre la superficie son denotados con  $*$  al igual que las especies adsorbidas se muestran como  $H^*$ ,  $NO_{gas}$  y  $H_{2,gas}$  representan las especies en la fase gas con presiones parciales  $P_{NO}$  y  $P_{H_2}$  respectivamente. Los productos de reacción son  $N_{2,gas}$  y  $H_2O_{gas}$  de los cuales se asumió una desorción rápida. La reacción contempla la adsorción y desorción de  $NO$  e  $H_2$ , la disociación de  $NO^*$  y la formación de agua a través de la hidrogenación de  $O^*$  via el intermediario  $OH^*$  del cual también se asume una desaparición



rápida [24].

Las velocidades de reacción quedan expresadas en las siguientes ecuaciones cinéticas para cada paso elemental del mecanismo propuesto:

$$R1 = k_1 P_{NO} S_{NO} \theta_* \quad (2.14)$$

$$R2 = k_2 P_{H_2} S_H \theta_*^2 \quad (2.15)$$

$$R3 = k_3 \theta_{NO} I_3 \quad (2.16)$$

$$R4 = k_4 (\theta_H^*)^2 I_4 \quad (2.17)$$

$$R5 = k_5 \theta_{NO} \theta_* I_5 \quad (2.18)$$

$$R6 = k_6 (\theta_N)^2 I_6 \quad (2.19)$$

$$R7 = k_7 \theta_N \theta_O \quad (2.20)$$

$$R8 = k_8 \theta_O \theta_H \quad (2.21)$$

$R_\alpha$  es la velocidad del paso elemental, y  $\theta_*$  cumple:

$$\theta_* = 1 - \theta_{NO} - \theta_O - \theta_N - \theta_H$$

Donde  $\theta_i$  corresponde a la fracción de sitios en la superficie catalítica ocupados por la especie  $i$ . En las ecuaciones 2.14 y 2.15  $S_{NO}$  y  $S_H$  representan la probabilidad de anclamiento, la cual se define como la velocidad de adsorción entre la velocidad de colisión [15]. Este valor  $S_i$  se considera constante durante el experimento,  $S_{NO} = 0.9$  y  $S_H = 0.2$  [12], por lo que  $k_1 S_{NO}$  y  $k_2 S_H$  se consideran en una sola constante  $k_1$  y  $k_2$  respectivamente. Las constantes de reacción  $k_\alpha$  son de la forma de Arrhenius:

$$k_\alpha = \nu_\alpha \exp^{-E_\alpha/RT}$$

Los factores  $I_\alpha$  determinan las interacciones laterales entre átomos vecinos, efectuando la velocidad en un paso elemental de reacción:

$$I_\alpha = \{\theta_* + \sum_{p=1}^4 \theta_p \exp(\epsilon_{\alpha p}/RT)\}^{m_\alpha}$$

$\epsilon_{\alpha p}$  es el parámetro de interacciones laterales,  $m_\alpha$  es el número de sitios vecinos próximos. Así, si  $\epsilon_{\alpha p} = 0$  entonces  $I_\alpha = 1$  y la velocidad del paso  $\alpha$  no depende de interacciones laterales, es decir sin interacciones la monocapa es ideal y  $R_\alpha$  es calculada como el producto de la constante de velocidad  $k_\alpha$  y  $\theta_i$ , si la reacción es de adsorción  $R_\alpha$  también es producto del factor  $p_i$ .

Las ecuaciones cinéticas se expresan de la siguiente forma:

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_1 P_{NO} S_{NO} \theta_* - k_3 \theta_{NO} I_3 - k_5 \theta_{NO} \theta_* I_5 + k_7 \theta_N \theta_O I_7 \quad (2.22)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_5 \theta_{NO} \theta_* I_5 - 2k_6 (\theta_N)^2 I_6 - k_7 \theta_N \theta_O I_7 \quad (2.23)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_5 \theta_{NO} \theta_* I_5 - k_7 \theta_N \theta_O I_7 - k_8 \theta_O \theta_H \quad (2.24)$$

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 2k_2 P_{H_2} S_H \theta_*^2 + k_4 (\theta_H^*)^2 I_4 - k_8 \theta_O \theta_H \quad (2.25)$$

Una importante propiedad del sistema descrito es la dependencia en la cobertura de las especies  $\theta_i$  y en  $I_\alpha$ . De esta última su forma funcional introduce un fuerte acoplamiento no lineal entre las especies. Estas contribuciones dan el carácter rígido (*stiff*) al sistema de ecuaciones, es decir, los cambios de magnitud entre sumandos son muy contrastantes. Los métodos que permiten resolver estos sistemas de ecuaciones son el “Euler hacia atrás” y el método “GEAR” [5]. Y entre los *software* disponibles se encuentran las rutinas del *IMSL* (de sus siglas en inglés: International Mathematical and Statistical Li-

<i>Paso</i> $\alpha$	$\nu_{\alpha}(s^{-1})$	$E_{\alpha}(kJ/mol)$
1	$2,14 \times 10^5 (mbar)$	0
2	$8,28 \times 10^5 (mbar)$	0
3	$1,7 \times 10^{15}$	154,81
4	$1 \times 10^{12}$	104,6
5	$1 \times 10^{13}$	100,42
6	$2 \times 10^{15}$	117,15
7	$2 \times 10^{16}$	96,23
8	$1 \times 10^{13}$	54,4

Cuadro 2.1: Valores de los parámetros cinéticos usados en el modelo matemático  $NO + H_2/Pt$  [12].

breries) disponibles para Fortran Visual y *Vissim* (visual simulator) que es el paquete utilizado para este trabajo.

Los valores de los parámetros utilizados en la simulación están en los cuadros 2.1 y 2.2. Para el cálculo de las constantes de reacción  $k$  en los pasos elementales  $\alpha$  los valores se muestran en el cuadro 2.1 que incluyen en factor preexponencial y la energía de activación. Los valores para el cálculo de la interacciones laterales  $I_{\alpha}$  tales como parámetro de interacciones laterales y número de sitios vecinos próximos están en el cuadro 2.2 [12].

## 2.3. Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales utilizadas por los diferentes grupos de investigación son principalmente, técnicas de microscopía, espectroscopía de masas

<i>Paso</i> $\alpha$	$\epsilon_{\alpha}NO$	$\epsilon_{\alpha}H$	$\epsilon_{\alpha}N$	$\epsilon_{\alpha}O$	$m_{\alpha}$
3	7,53	0	0	3,35	4
4	6,28	0	0	0	6
5	6,28	0	1, 26	7,53	6
6	-8,37	-4,18	0	-8,37	6

Cuadro 2.2: parámetros de las interacciones laterales usadas en el modelo matemático en  $kJ/mol$  [12]

y experimentos a temperatura programada, como la desorción (*TPD*) o la reducción (*TPR*). En general los resultados obtenidos en esta trabajo fueron comparados con aquellos obtenidos por experimentos TPD. De tal manera que aquí se expone de manera breve esta técnica para un mejor entendimiento e interpretación de los fenómenos que ocurren sobre una superficie catalítica.

### 2.3.1. Desorción a Temperatura Programada

Moléculas o átomos pueden ser anclados sobre una superficie de dos maneras. En fisisorción (adsorción física), donde hay una atracción débil tipo Van der Waals del adsorbato con la superficie. La atracción es débil pero de largo alcance y la energía liberada del desalojamiento de la superficie es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación (del orden de 50 kJ/mol). Durante el proceso de fisisorción la identidad química del adsorbato permanece intacta, es decir los enlaces de la molécula adsorbida no son modificados.

En la quimisorción (adsorción química), el adsorbato se ancla al sólido

por la formación de un enlace químico con la superficie. Esta interacción es mucho más fuerte que la fisisorción y en general, tiene más requerimientos para la compatibilidad del adsorbato y el sitio de superficie que en la fisisorción. La quimisorción puede ser más fuerte que los enlaces internos del adsorbato, lo que puede resultar en la disociación del adsorbato sobre la superficie (adsorción disociativa). En algunos casos no muy comunes la adsorción disociativa es endotérmica. Conocer las energías del enlace adsorbato-superficie es de crucial importancia para el entendimiento de la cinética de los procesos en superficie y de la estructura de las especies en la misma.

Básicamente los procesos para conocer estas fuerzas involucran una medida de la dependencia de la temperatura, y en general la velocidad de desorción térmica es un proceso con una dependencia exponencial en la energía. Idealmente las medidas de cinéticas de desorción conducen a información sobre la energía de activación, el orden cinético de la reacción de desorción y el factor preexponencial en la expresión cinética [25].

Generalmente las técnicas de medición de desorción térmica pueden ser agrupadas en dos clases,

1. medidas de la velocidad de desorción de una superficie cuando su temperatura es aumentada de un modo programado (TPD).
2. medidas de la velocidad de desorción de una superficie a temperatura constante, ya sea por detección directa de las especies desorbidas o por detección del recubrimiento restante (medidas isotérmicas).

Otros métodos que complementan el estudio cinético involucran la medida del recubrimiento en estado estacionario a una temperatura y presión dados.

El calor isostérico, referido a una monocapa de Langmuir, puede ser determinado de tales datos y comparado con valores cinéticamente determinados de energías de activación.

El experimento TPD (figuras 2.3 y 2.4) está principalmente dividido en dos partes:

- La adsorción de una o más especies en la superficie de la muestra a cierta temperatura.
- Calentamiento de la muestra de una manera controlada (preferentemente utilizando una rampa de calentamiento lineal) mientras se monitorea la evolución de las especies de la superficie regresando a la fase gaseosa, mediante un cromatógrafo de gases o un espectrómetro de masas.

Los experimentos de desorción térmica regularmente son realizados en condiciones de ultra alto vacío (UHV), con presiones del orden de  $10^{-10} \text{ mbar}$ , de esta manera la superficie sólo se ve contaminada por gas residual. El incremento en la presión de gas es frecuentemente identificado como la velocidad de desorción. Ésta puede ser monitoreada directamente registrando la presión dentro de la cámara bajo una alta velocidad de bombeo ( $S$ ), esto es,  $\Delta p \approx dN/dT$ .

En ausencia de flujo del gas, el proceso de adsorción-desorción continuará hasta que un equilibrio en la concentración de las partículas adsorbidas es alcanzado. Si la superficie sólida en consideración es colocada en una cámara de volumen ( $V$ ), la cual está bajo una velocidad de evacuación constante ( $S$ ), y el gas se desorbe a una velocidad constante ( $L$ ), esta vez el

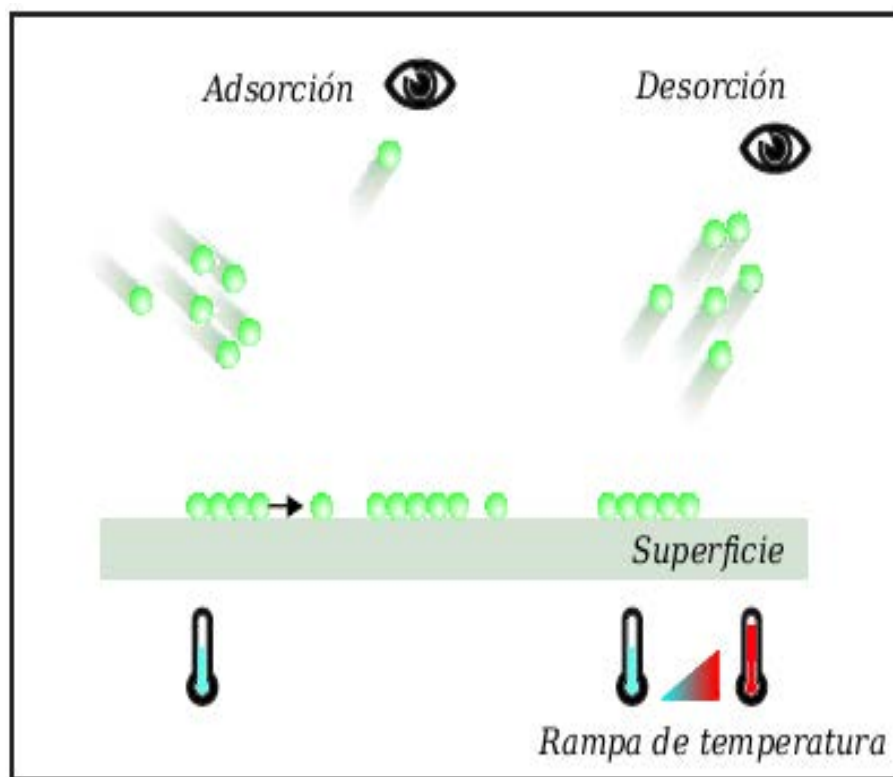


Figura 2.3: Fenómeno de adsorción-desorción con rampa de calentamiento. En el lado izquierdo, a cierta temperatura, las moléculas o átomos son adsorbidos formando una monocapa o multicapas por fisisorción o quimisorción. En el lado derecho, cuando la temperatura se incrementa de forma lineal las especies en superficie empiezan a desorberse y son cuantificadas por un detector sensible a ellas.

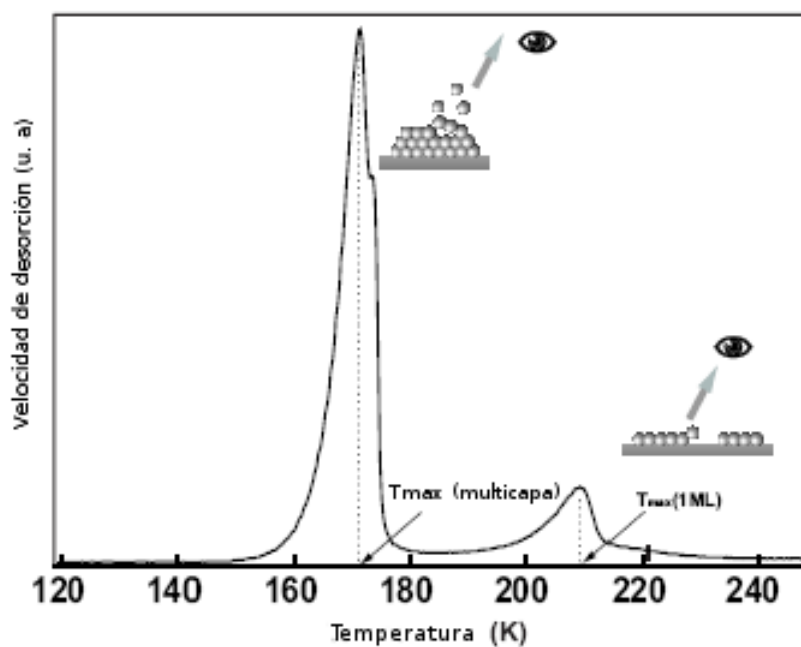


Figura 2.4: Espectro de desorción a temperatura programada. El espectro TPD es obtenido trazando la señal correspondiente a la presión parcial de la especie desorbida contra la temperatura. A menores temperaturas es posible observar la desorción de la multicapa, caracterizado por un pico en  $T_{max}$  que corresponde a la máxima velocidad de desorción. Mientras que el último máximo corresponde a la desorción de la monocapa de Langmuir



equilibrio puede ser descrito en términos de una presión de equilibrio ( $p_{eq}$ ) dentro de la cámara (ecuación 2.26),

$$L = KSp_{eq} \quad (2.26)$$

Aquí  $K$  representa la constante de proporcionalidad ( $K = 3.22 \times 10^{19}$ /molécula, monocapa de Langmuir,  $p = 1$  torr y  $T = 295$  K). Si la superficie de la muestra es calentada a una velocidad constante, la presión del gas dentro de la cámara incrementa debido al flujo de partículas desorbiéndose. Asumiendo que no existe una readsorción de las partículas desorbidas, el balance de masa de la partículas entrando y saliendo de la cámara está dado por el proceso de desorción y adsorción:

$$AdN/dt + L = KSp + KVdp/dt \quad (2.27)$$

Donde  $A$  es el área superficial del adsorbente,  $dN/dt$  es la velocidad del flujo neto (velocidad de desorción) y  $p$  es la presión instantánea dentro de la cámara. Nótese que la adsorción en las paredes se desprecia. Usando la ecuación 2.26, y sustituyendo  $\Delta p$  por  $p - p_{eq}$ , la ecuación de balance de masa puede ser simplificada como:

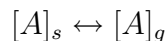
$$d\Delta p/dt + \Delta p/\tau = adN/dt \quad (2.28)$$

aquí  $a = A/KV$  y  $\tau = V/S$  o el tiempo de bombeo característico. Dependiendo de la magnitud de  $\tau$  dos situaciones límite pueden existir; para valores pequeños ( $\tau \rightarrow \infty$ ) la velocidad de desorción es proporcional a la primera derivada de la presión con respecto al tiempo ( $dN/dt \sim d\Delta p/dt$ ),

alternativamente ( $\tau \rightarrow 0$ ), la velocidad de desorción es proporcional a la presión ( $\Delta p = a\tau dN/dt$ ). Durante la desorción la temperatura es controlada de manera lineal, esto es,  $T = T_0 + \beta t$ .

Los primeros cálculos teóricos aparecen en 1930 con artículos de Lennard-Jones y colaboradores, además de otros como Eyring. Algunos de estos trabajos toman en cuenta problemas mecánico cuánticos o bien aproximaciones termoestadísticas [26]. Las medidas directas de la cinética de desorción datan de los 50s, con Erlich quien empleaba rápidas rampas de calentamiento,  $10^3 K/s$ . Redhead realizó su trabajo basado en la experiencia de Erlich, excepto por la rampa de calentamiento la cual era mucho más lenta. La simple modificación aumenta la resolución en la observación de múltiples estados de unión. En general usando TPD se ha observado que los procesos de desorción ocurren mediante cinética cero, primero o segundo orden [27].

Si tratamos el proceso de desorción como un fenómeno cinético;



donde  $[A]_s$  y  $[A]_g$  son las concentraciones en la superficie y en la fase gas respectivamente del adsorbato. La velocidad de desorción de las moléculas queda expresada de la siguiente manera;

$$-d[A]/dt = k[A]^n \tag{2.29}$$

donde  $n$  es el orden de desorción y  $k$  es la constante de velocidad de desorción que tiene una dependencia con la temperatura (T) dada por la ecuación de Arrhenius,

$$k = \nu * \exp(-E_d/k_\beta T) \quad (2.30)$$

donde  $\nu$  es el factor de frecuencia ,  $E_d$  es la energía de activación de la desorción y  $k_\beta$  es la constante de Boltzman. Llamaremos a  $\theta$  la concentración de moléculas en la superficie expresada en unidades de monocapas de Langmuir (MLs), y entonces la ecuación 2.29 se escribe,

$$-d\theta/dt = \nu\theta^n \exp(-E_d/k_\beta T) \quad (2.31)$$

Usando el método del pico máximo basado en una solución aproximada de la ecuación de Arrhenius, la cual relaciona linealmente la energía de activación de desorción y la temperatura máxima  $T_{max}$ . Para desorciones de primer orden ( $n = 1$ ) Redhead [28] ha demostrado que la ecuación de Arrhenius puede ser resuelta para obtener,

$$E_d = k_\beta T_{max} [\ln[(\nu T_{max}/\beta) - 3.64]] \quad (2.32)$$

válida para cinéticas de primer orden y también usada con buenos resultados en cinéticas de diferente orden, si la  $T_{max}$  usada es obtenida de una monocapa completamente saturada.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Análisis en función de la temperatura

#### 3.1.1. Desorción de una monocapa de NO

Cuando una monocapa de  $NO$  está en una superficie catalítica como la de un metal noble, por ejemplo  $Pt, Pd, Ru$  o  $Rh$ , puede descomponerse de acuerdo con el siguiente mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood [17]:



donde  $*$  denota un sitio vacío sobre la superficie catalítica o una especie adsorbida y  $g$  a las especies en fase gaseosa. La evidencia experimental nos

dice que la adsorción de  $NO$  sobre catalizadores ocurre principalmente de forma molecular, es decir los enlaces  $N - O$  se conservan. Esta aseveración se hace con base en los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD de sus siglas en inglés) en donde pequeñas cantidades de  $N_2O$  y  $N_2$  son formadas y desorbidas [8, 22]. Experimentalmente, la desorción de  $O_2$  de la superficie catalítica, es decir del  $Pt$  o del  $Pd$ , se observa alrededor de los  $700 - 900K$ , condiciones a las cuales es difícil controlar las condiciones del experimento [8, 29]. El principal producto de este experimento es el  $N_2$ , el cual se ha reportado en diferentes artículos con un máximo alrededor de los  $500K$  y cuanto mayor sea el recubrimiento inicial de  $NO^*$  la temperatura del máximo se incrementa. Esta última temperatura puede variar pues también depende del método de síntesis del catalizador, las condiciones de pretratamiento del catalizador así como de la rampa de calentamiento durante el experimento TPD.

Siguiendo el mecanismo de reacción propuesto, ecuaciones 3.1 a 3.4, la variación de los recubrimientos superficiales durante la reacción es descrito por las siguientes cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas. Se consideraron las especies principales y fue despreciada la formación de  $N_2O$ . El modelo es mostrado a continuación:

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = -k_3\theta_{NO}I_3 - k_5\theta_{NO}\theta_*I_5 + k_7\theta_N\theta_O \quad (3.5)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_5\theta_{NO}\theta_*I_5 - 2k_6(\theta_N)^2I_6 - k_7\theta_N\theta_O \quad (3.6)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_5\theta_{NO}\theta_*I_5 - k_7\theta_N\theta_O \quad (3.7)$$

donde

$$\theta_* = 1 - \theta_{NO} - \theta_O - \theta_N$$

El sistema fue resuelto introduciendo una función de calentamiento  $\beta = 2K/s$ . El modelo se codificó en *Vissim* bajo las siguientes condiciones iniciales:  $t = 0$ , con las siguientes fracciones  $\theta_{NO} = 0.4$ ,  $\theta_N = 0$ ,  $\theta_O = 0$  y  $T_i = 350K$ .

En la figura 3.1 se muestra la simulación de un espectro TPD para el  $N_2$  y los recubrimientos de las especies  $NO^*$ ,  $N^*$  y  $O^*$  sobre la superficie catalítica de  $Pt(100)$ . Como se mencionó, el  $NO^*$  se desorbe molecularmente a temperatura ambiente [22] y se disocia arriba de los  $380K$ . Lo anterior se logró apreciar bien en el espectro mostrado, donde la monocapa de  $NO^*$  disminuye significativamente a partir de los  $420K$ , para que arriba de los  $550K$  se llegue al estado estacionario y el grado de recubrimiento es casi cero,  $\theta_{NO} \sim 0$ . Cuando se observa el decremento de  $NO^*$  observamos de inmediato la formación y desorción de  $N_2$  con un máximo a  $468K$ , lo cual también concuerda con la literatura ya mencionada [8, 22, 30]. Fink et.al. [22] mencionan que la señal observada de los experimentos de TPD puede ser proporcional a la velocidad de disociación de  $NO^*$ , que de acuerdo con la reacción 3.1 es de primer orden con respecto al recubrimiento de  $NO^*$ . Por otro lado la descomposición de  $NO^*$  conduce también a la formación de oxígeno atómico  $O^*$ , el cual aumenta de manera considerable a  $420K$ , arriba de  $500K$  igualmente se llega a un recubrimiento constante,  $\theta_O \sim 0.15$ . El oxígeno atómico está más fuertemente unido a la superficie y su recombinación y desorción requieren de un calentamiento por encima de  $700K$  [8, 29].

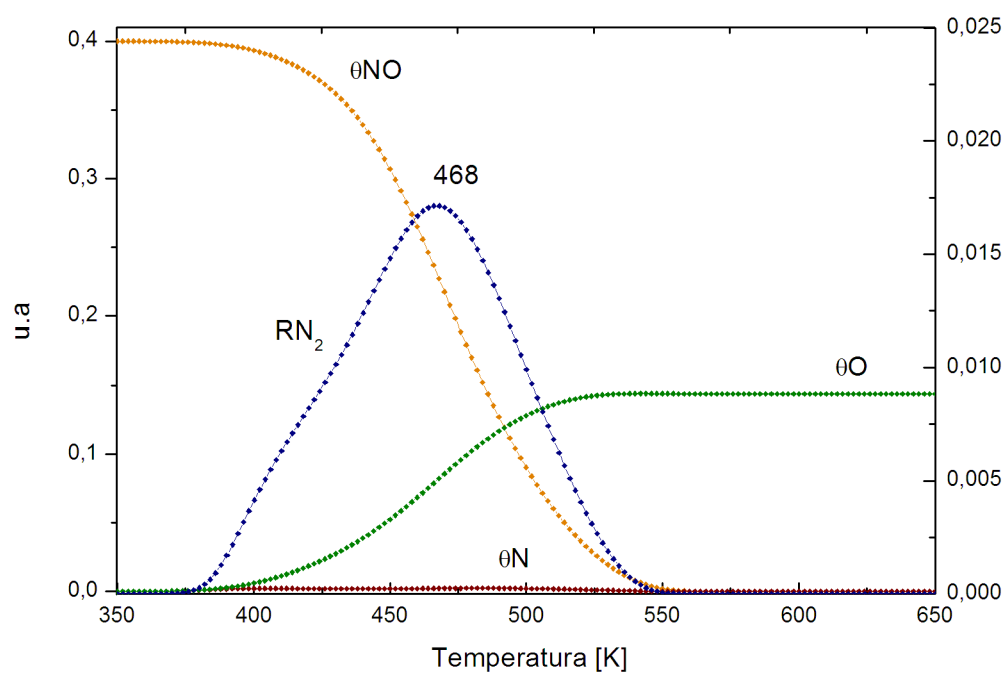


Figura 3.1: Espectro TPD de  $N_2$  y recubrimientos de  $NO$ ,  $N$  y  $O$ . Recubrimiento inicial de  $\theta_{NO} = 0.4$  y rampa de  $2K/s$

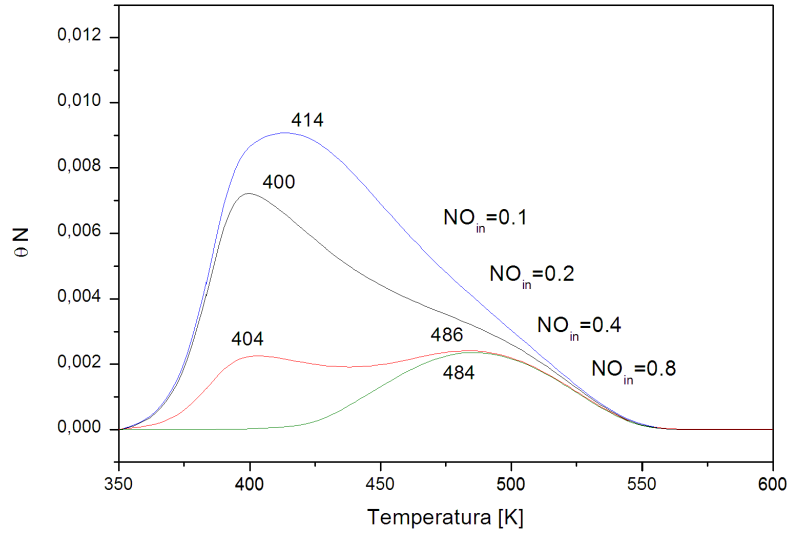


Figura 3.2: Recubrimiento de  $N^*$  como función del  $\theta_{NO}^{in}$

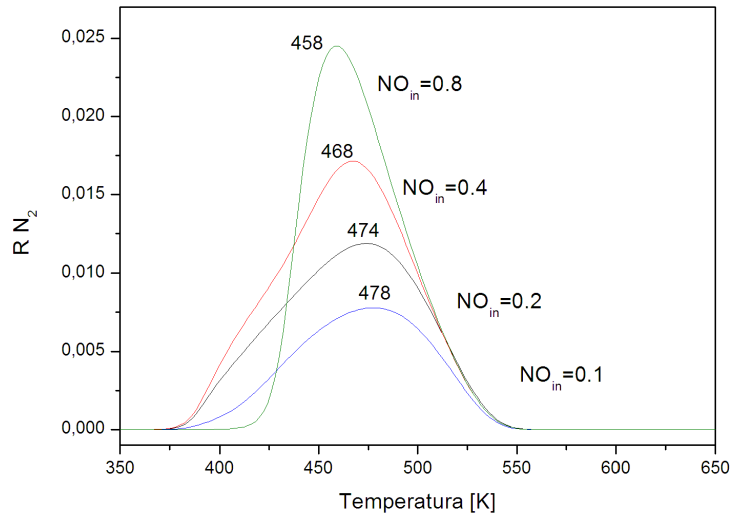


Figura 3.3: Producción de  $N_2$  como función de  $\theta_{NO}^{in}$  y la temperatura.



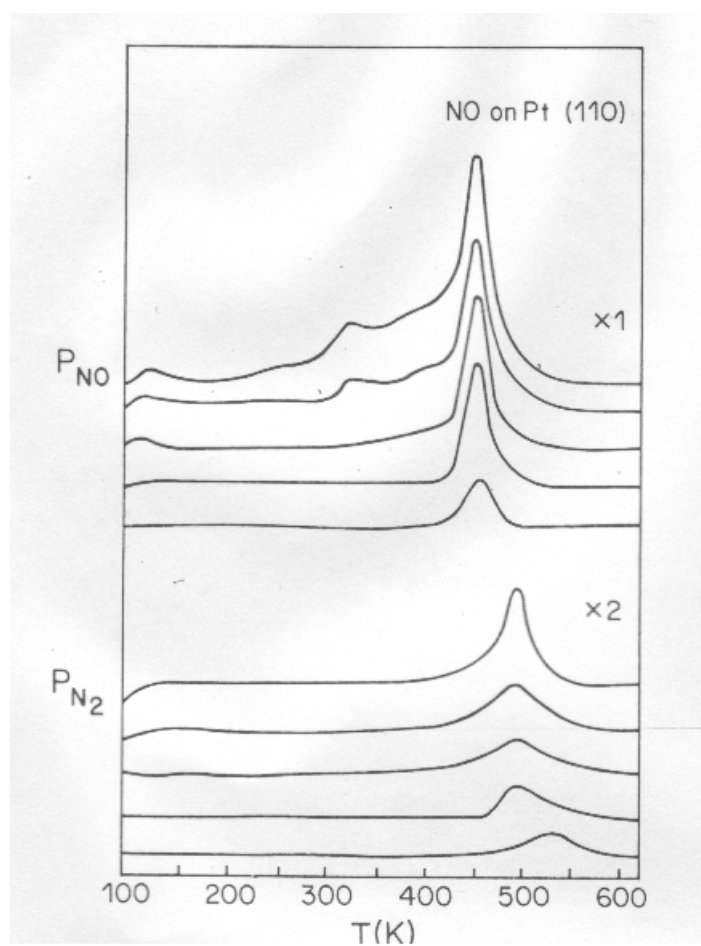


Figura 3.4: Espectro TPD, Gorte et al. [30]. Espectro de  $N_2$  y  $NO$  para diferentes recubrimientos, los picos de  $NO$  fueron observados por debajo de  $300K$ .

**Efecto del recubrimiento inicial,  $\theta_{NO}^{in}$  y la rampa de calentamiento**

Se ha observado que la reacción de reducción de  $NO$  con  $H_2$  ocurre necesariamente cuando sitios en la superficie se encuentran contiguos, para lo cual es necesario un estudio del efecto del grado de recubrimiento de las especies. En el caso de una monocapa de  $NO$  se hacen variar los recubrimientos iniciales de  $NO^*$ ,  $\theta_{NO}^{in}$ .

De manera cualitativa podemos ver en la figura 3.2 que a partir de los  $400K$  se tiene un máximo en el recubrimiento de  $N^*$  si  $\theta_{NO}^{in} = 0.1, 0.2$  y  $0.4$ . Conforme  $\theta_{NO}^{in}$  aumenta se observó la aparición de un hombro cuyo máximo para  $\theta_{NO}^{in} = 0.4$  y  $0.8$  es de  $486K$  y  $484K$  respectivamente, cuando  $\theta_{NO}^{in}$  es de  $0.8$  solo aparece un pico a  $484K$ . En la figura 3.3 se muestra la simulación del espectro TPD para la especie  $N_2$  donde se muestra una explosión en su producción, la cual se caracteriza por un pico de desorción. La máxima velocidad de desorción se presenta en  $T = 458, 468, 474$  y  $478K$  para el siguiente orden  $\theta_{NO}^{in}, 0.8, 0.4, 0.2$  y  $0.1$ . Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados experimentales como los de R. J. Gorte [30], figura 3.4 quien observó el corrimiento del máximo al aumentar el recubrimiento inicial, esto se reportó para una superficie de  $Pt(110)$  con una rampa de calentamiento  $\beta = 15K/s$ , donde la explosión ocurre a partir de  $400K$  y los máximos van desde  $470$  hasta  $530K$ . Por otro lado Lesley et al. [29] han encontrado resultados semejantes variando las mismas condiciones experimentales en  $Pt(100)$  y utilizando una rampa  $\beta = 17K/s$ , ubicando el máximo alrededor de  $500K$ . Th. Fink et al. [22] con una rampa de  $\beta = 2K/s$ , encontraron la máxima velocidad de desorción a  $450K$ . El orden de los eventos con respecto a la temperatura son congruentes, pues los máximos en  $\theta_N$  y  $R_{N_2}$  son consecutivos,

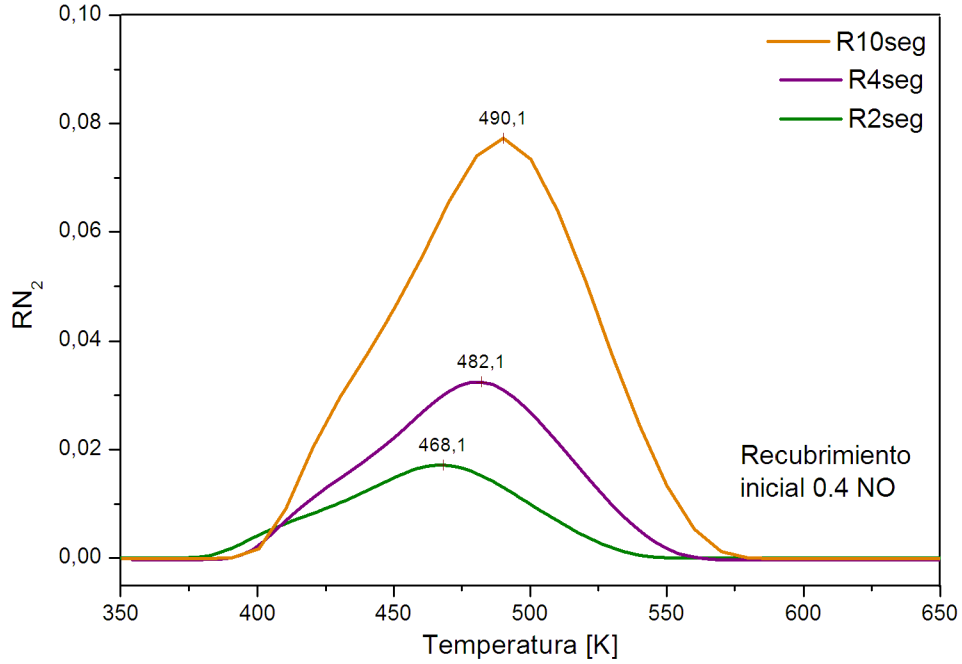
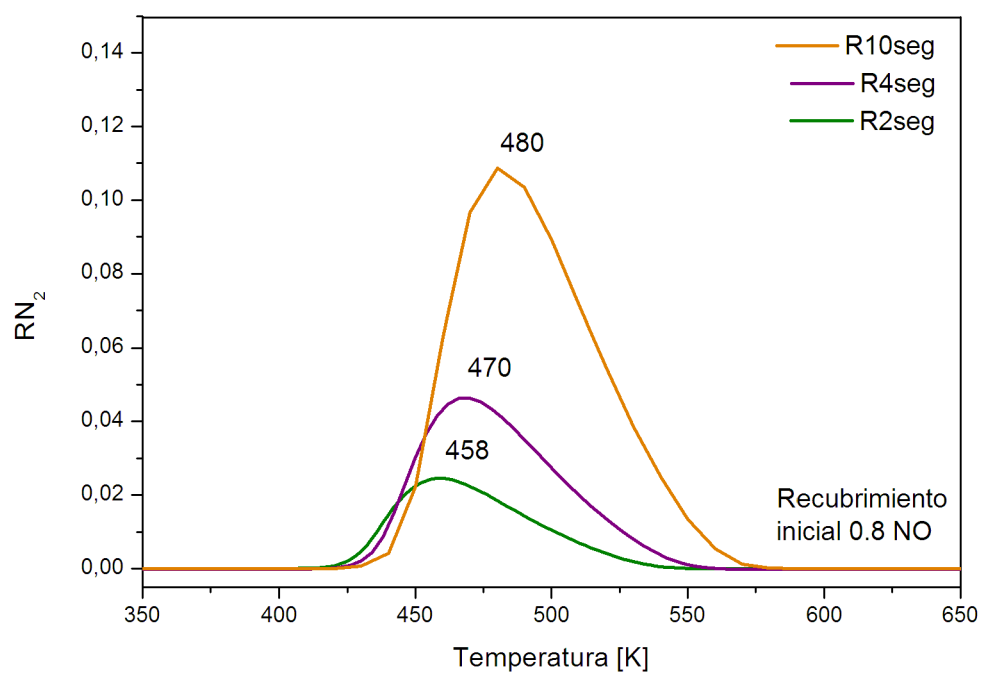


Figura 3.5: Producción de  $N_2$  con  $\theta_{NO}^i n = 0.4$  diferentes rampas de calentamiento

es decir, primero existe una gran cantidad de  $N^*$  en la superficie disponible para la formación de  $N_2$ .

En las figuras 3.5 y 3.6 podemos observar las simulaciones de TPD para  $N_2$  dadas las condiciones iniciales  $\theta_{NO} = 0.4$  y  $0.8$  respectivamente. En estas simulaciones también se modificaron las rampas de calentamiento, observándose que la explosión en la producción de  $N_2$  se da a partir de los  $400K$ . Para  $\theta_{NO}^{in} = 0.4$  la desorción del producto se observa a mayores temperaturas, figura 3.5. A mayores recubrimientos iniciales,  $\theta_{NO}^{in} = 0.8$  la desorción es más temprana. De las simulaciones en las figuras 3.5 y 3.6 podemos ver que los perfiles se modifican poco cuando se varían los parámetros  $\theta_{NO}^{in}$  y  $\beta$ ,

Figura 3.6: Producción de  $N_2$  con  $\theta_{NO}^i = 0.8$  diferentes rampas de calentamiento

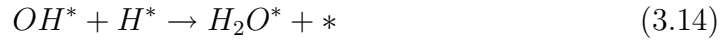
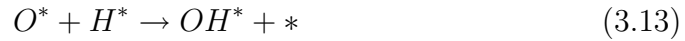
estos resultados son congruentes con los reportados experimentalmente que son dependientes de las condiciones experimentales en el laboratorio [31].

### 3.1.2. Reacción $NO + H_2$ en $Pt$

Se consideró el caso donde se tiene inicialmente adsorbida una monocapa de  $NO + H$  y analizaremos los productos de reacción y desorción a medida que la temperatura del sistema se incrementa.

#### Reducción a temperatura programada, TPR

De acuerdo con el siguiente mecanismo de reacción:



las ecuaciones que describen el proceso de manera simplificada, ver ecuaciones 2.14 a 2.21, son:

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = -R_3 - R_5 + R_7 \quad (3.16)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = R_5 - 2R_6 - R_7 \quad (3.17)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = R_5 - R_7 - R_8 \quad (3.18)$$

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 2R_2 - R_4 - R_8 \quad (3.19)$$

La reacción de reducción de  $NO$  con  $H_2$  tiene como principales productos  $H_2O$  y  $N_2$  y como subproductos  $N_2O$  y  $NH_3$  [12]. Los espectros de esta reducción se presenta en las siguientes figuras, en estas simulaciones se varían los recubrimientos iniciales de  $NO^*$  e  $H^*$ , figura 3.7.

En la figura 3.7 observamos la simulación de la reacción  $NO + H_2$  bajo diferentes recubrimientos iniciales  $\theta_{H_2}^{in}$  y  $\theta_{NO}^{in}$ , donde se muestran las especies más importantes en superficie y la desorción de los productos de esta reacción. La formación y desorción de  $N_2$  e  $H_2$  muestran energías de activación del orden 24 y 25  $kcal/mol$  respectivamente [12], lo cual justifica las bajas temperaturas a las cuales estas especies son desorbidas. La formación de  $O_2$  sólo se observa a altas temperaturas, superiores a 900K [8, 29]. Los perfiles de estas especies están fuertemente influenciados por parámetros tales como el grado de recubrimiento, las relaciones entre los reactivos y sitios activos libres en la superficie catalítica. En la figura 3.7A se muestran los perfiles para la reacción  $NO + H_2$  en condiciones estequiométricas iniciales  $\theta_{NO}^{in} = 0.5$  y  $\theta_H^{in} = 0.5$ . En este caso la superficie catalítica está completamente cubierta así que la primera especie en desorber es el  $H_2$ . Del perfil de  $\theta_{NO}$  es posible distinguir que en los primeros momentos de la reacción no es posible la descomposición de este, avanzada la reacción y con la desorción del  $H_2$  los sitios contiguos se hacen presentes y entonces las descomposición del  $NO^*$  es posible observándose la caída en  $\theta_{NO}$ . La formación de las especies  $N^*$  y  $O^*$

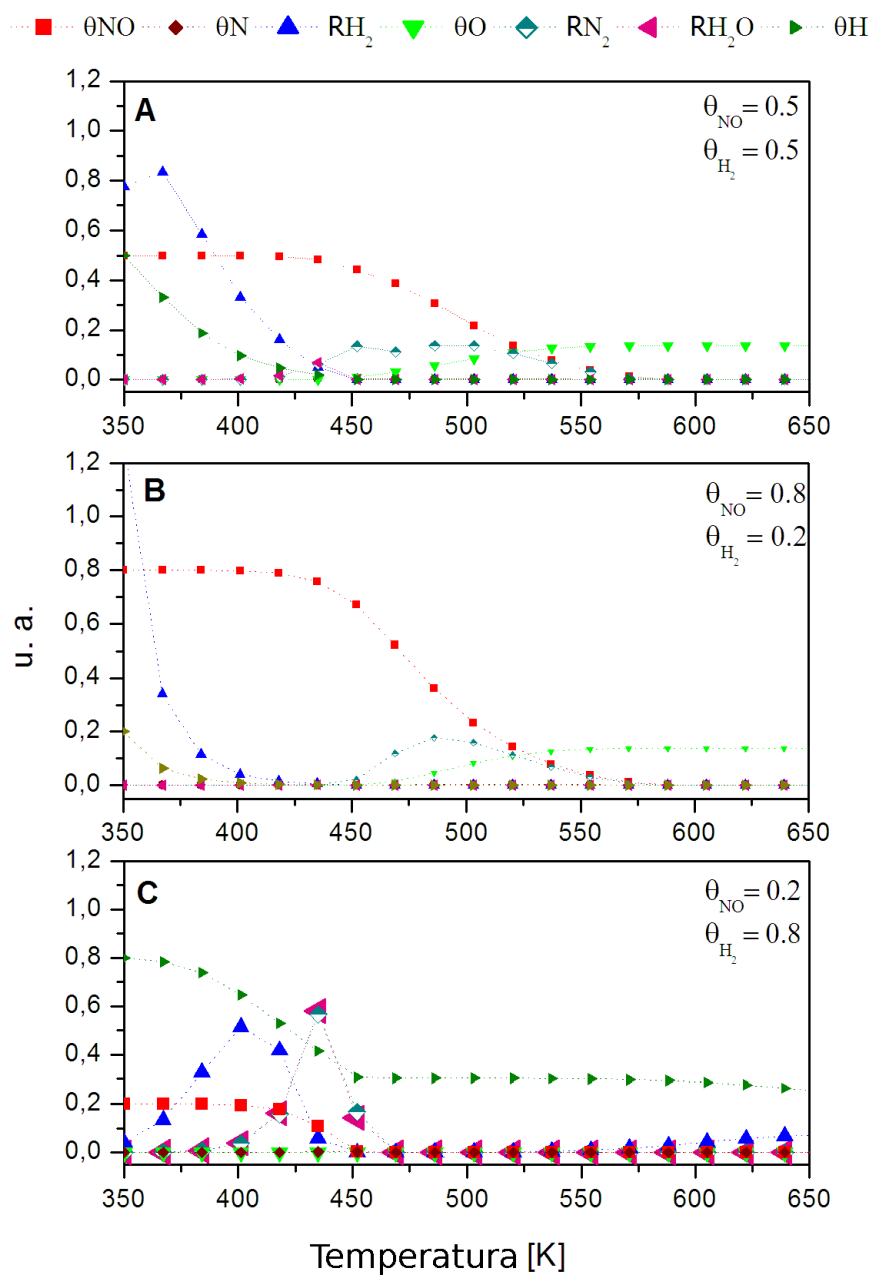


Figura 3.7: Recubrimientos de las especies en la reacción de  $NO + H_2$  en  $Pt(1 \times 1)$  bajo diferentes condiciones iniciales  $\theta_{NO}^i : \theta_{H_2}^i$ . A) condiciones iniciales 0.5 : 0.5, B) 0.8:0.2 y C) 0.2:0.8

conducen a la formación rápida de  $N_2$  y  $H_2O$ .

La desorción de  $N_2$  se observa entre los 400 y 500K mientras que el recubrimiento de  $\theta_N$  se mantiene casi constante en un valor  $\theta_N \sim 0$ , lo anterior nos da la evidencia de que una vez dissociado el  $NO^*$  la reacción entre los  $N^*$  es mucho mas rápida, ecuación 3.11. El recubrimiento  $\theta_H$  presenta una disminución desde los 350K, observandose un gran consumo para la formación de  $H_2$ , de hecho estas dos curvas,  $\theta_H$  y  $R_{H_2}$  decrecen de la misma forma. La formación de  $H_2O$  también se observó pero sólo en un intervalo muy pequeño, entre los 400 y hasta los 450K, esto quizá debido a la escasez de  $H^*$ . Finalmente el  $\theta_H$  llega al estado estacionario al igual que el  $\theta_N$ . El recubrimiento de  $\theta_O$  es muy pequeño y empieza a crecer a los 450K, llegando al estado estacionario a partir de los 550K. El incremento en esta especie coincide con la producción mínima de  $H_2O$  y la llegada al estado estacionario con los mínimos en  $\theta_H$  y  $\theta_N$ .

Cuando cambiamos las relaciones en superficie de los reactivos a  $\theta_H^{in} = 0.2$  y  $\theta_{NO}^{in} = 0.8$ , figura 3.7B, observamos cambios significativos. La producción de  $H_2$  es mínima al igual que la de  $H_2O$  lo anterior es consistente con la baja cantidad de  $H^*$ . Existe una mayor formación de  $N_2$  desde 430 y hasta 570K, cualitativamente comparando con las condiciones de la figura 3.7A. A la temperatura que  $N_2$  comienza a desorber, la especie en superficie  $O^*$  empieza también a ser apreciable,  $\theta_O$ , hasta llegar al estado estacionario después de los 570K ocurriendo lo mismo con  $\theta_{NO}$

En la figura 3.7C tenemos condiciones de exceso de  $\theta_H^{in} = 0.8$  y  $\theta_{NO}^{in} = 0.2$ . Bajo estas condiciones observamos desorción de  $H_2$  a una temperatura mayor que las anteriores, con un máximo a 400K, después de los 450K se observa



que la desorción cesa y nuevamente a los  $530K$  se forma y desorbe hasta los  $900K$ . Por otro lado observamos la desorción de  $N_2$  entre los  $370K$  y  $570K$  con un máximo en  $470K$ , en el mismo intervalo de temperatura observamos la coincidencia en desorción de  $H_2O$ . En experimentos como los de Lesley et al. [29] alrededor de los  $400K$  observaron la desorción simultanea de  $H_2O$  y  $N_2$ , de la misma manera en que se observan los productos  $N_2$  y  $CO_2$  para la reacción  $NO + CO$ .

En general encontramos de manera cualitativa de la figura 3.8 que la velocidad de desorción del  $H_2O$ , ocurre a la misma temperatura, a los  $435K$ . La desorción de  $H_2$  se ve desplazada a temperaturas mayores cuando  $\theta_H$  va incrementando o bien, el modelo muestra que cuando más  $H^*$  existe reacciona más facilmente con el  $O^*$  dando lugar al  $OH^*$  y posteriormente al  $H_2O$ . Nuevamente Lesley et al. [29] encuentran que la velocidad de reacción para  $NO + H_2$  es limitada por la oxidación de  $H_2$ . Para la desorción de  $N_2$  cuando disminuye  $\theta_{NO}$  el máximo se ve desplazado a mayores temperaturas, pasando por en  $435K$ ,  $452K$  y  $486K$ .

## 3.2. Análisis en función del tiempo

En experimentos de microscopía de campo iónico (FIM) y de microscopía de campo electrónico (FEM) que se llevan acabo en una cámara de ultra alto vacío (UHV), se tiene una punta de  $Pt$  (emitting tip) que está expuesta a la reacción de  $NO + H_2$ . El microscopio funciona como un reactor de flujo constante a una temperatura dada [24]. Las imágenes FIM muestran una secuencia de patrones relacionados con un ciclo catalítico asociado con

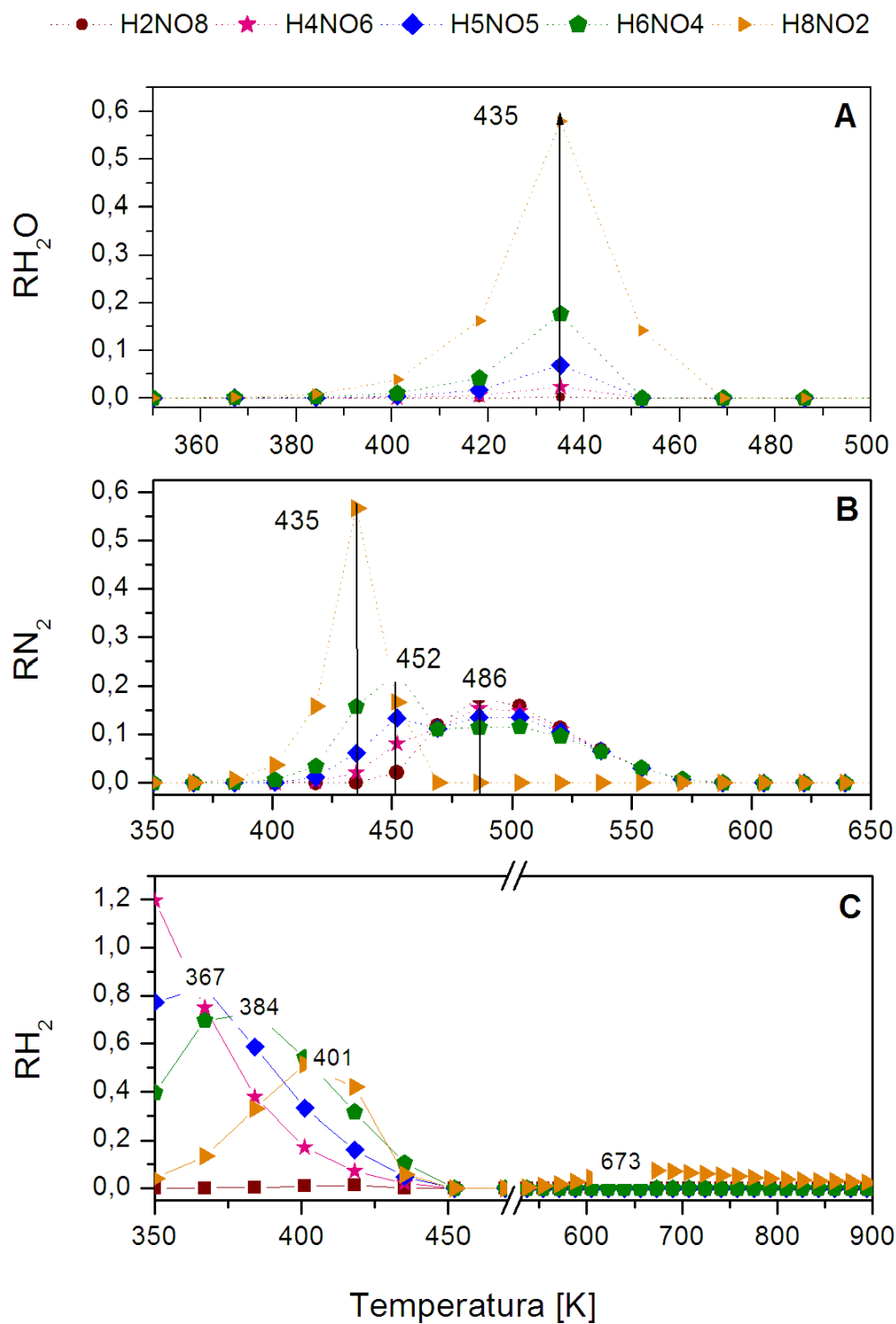


Figura 3.8: Velocidades de desorción de  $H_2$ ,  $N_2$  y  $H_2O$  bajo diferentes condiciones iniciales de  $\theta_{NO}^{in} : \theta_{NO}^{in}$

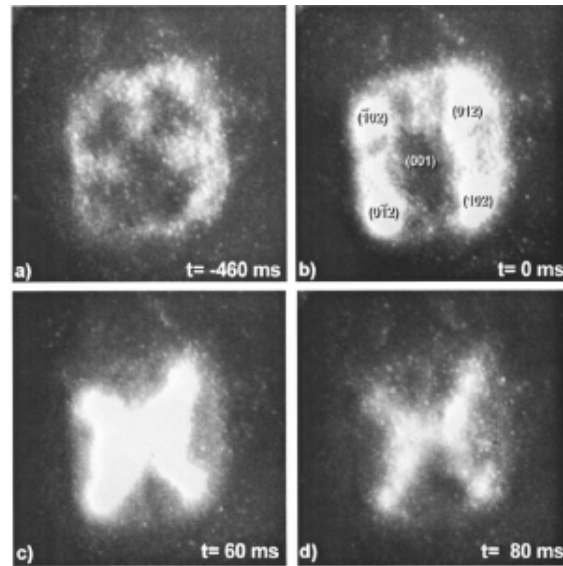


Figura 3.9: Secuencia de imágenes FIM asociadas a la formación de  $H_2O$  durante las explosiones en superficie [24]

la formación de agua, figura 3.9. En la siguiente exposición tratamos este problema de manera simplificada, solo considerando la estructura superficial  $Pt(100)$  de la punta de platino.

Para reproducir el comportamiento de un reactor en condiciones isotérmicas se ha considerado el mecanismo completo propuesto en el capítulo 2, reacciones 2.4 a 2.13 y la cinética está dada por las ecuaciones 2.22 a 2.25. Este tipo de análisis se hizo considerando el comportamiento en función del tiempo de la reacción  $NO + H_2$  manteniendo una temperatura constante de  $437K$ . Lo anterior para reproducir el fenómeno de “explosiones en superficie” que se ha reportado tanto en trabajos teóricos como experimentales [29, 12]. Este sistema también fue resuelto con *Vissim*.

### 3.2.1. Efecto de la relación $p_{H_2} : p_{NO}$

En esta sección se presenta el estudio de la reacción en función del tiempo a condiciones de temperatura constante  $T = 437K$ , variando la relación  $p_{H_2} : p_{NO}$ . Se consideraron tres relaciones, 1 : 1, 1 : 3 y 3 : 1 como suficientes para generalizar y concluir sobre su efecto. De igual manera se modificaron las condiciones iniciales de recubrimiento  $(\theta_H^{in}, \theta_{NO}^{in})$  tomando solo los valores de (0 , 0.4) y (0.4 , 0) alternadamente.

En la figura 3.10 se muestran los recubrimientos de las especies adsorbidas en función del tiempo,  $NO^*$ ,  $H^*$ ,  $O^*$ ,  $N^*$ . En ella encontramos dos escenarios básicos que corresponden a estados estacionarios diferentes que pueden ser alcanzados, a los cuales llamaremos superior e inferior según el valor que  $\theta$  tome. Se muestra la variación de  $\theta_{NO}$  vs  $t$  para las diferentes relaciones de presión y recubrimientos iniciales. Se observa que para la relación 1 : 1 no importando las condiciones iniciales  $\theta_{NO} \rightarrow 1$ . Para la relación 1 : 3 se alcanza un estado  $\theta_{NO} \rightarrow 0$  que tampoco depende de las condiciones iniciales. En cambio para la relación 3 : 1 si importan los  $\theta_H^{in}, \theta_{NO}^{in}$  iniciales, pues si  $\theta_H^{in} = 0$  y  $\theta_{NO}^{in} = 0.4$  el estado estacionario es  $\theta_{NO}^\infty \rightarrow 0$ , mientras que  $\theta_{NO}^\infty \rightarrow 1$  se observa para  $\theta_H^{in} = 0.4$  y  $\theta_{NO}^{in} = 0$

De manera análoga ocurre para las otras especies. Por ejemplo encontramos que el recubrimiento  $H^*$ , figura 3.10, puede alcanzar alguna de dos situaciones estacionarias, la primera a un  $\theta_H^\infty \sim 0.42$ , esto cuando existen condiciones de exceso de  $NO^*$  en  $p_{NO}$  y  $\theta_{NO}^{in}$ , 3 : 1 y  $\theta_{NO}^{in} = 0.4$ . Por otro lado se presenta el estado estacionario  $\theta_H^\infty \sim 10^{-11}$  el cual ocurre cuando la  $p_{H_2}$  y  $p_{NO}$  están en relación 1 : 1 y es independiente del grado de recubrimiento, también cuando la relación es 3 : 1 y el recubrimiento  $\theta_H^{in}$  esta

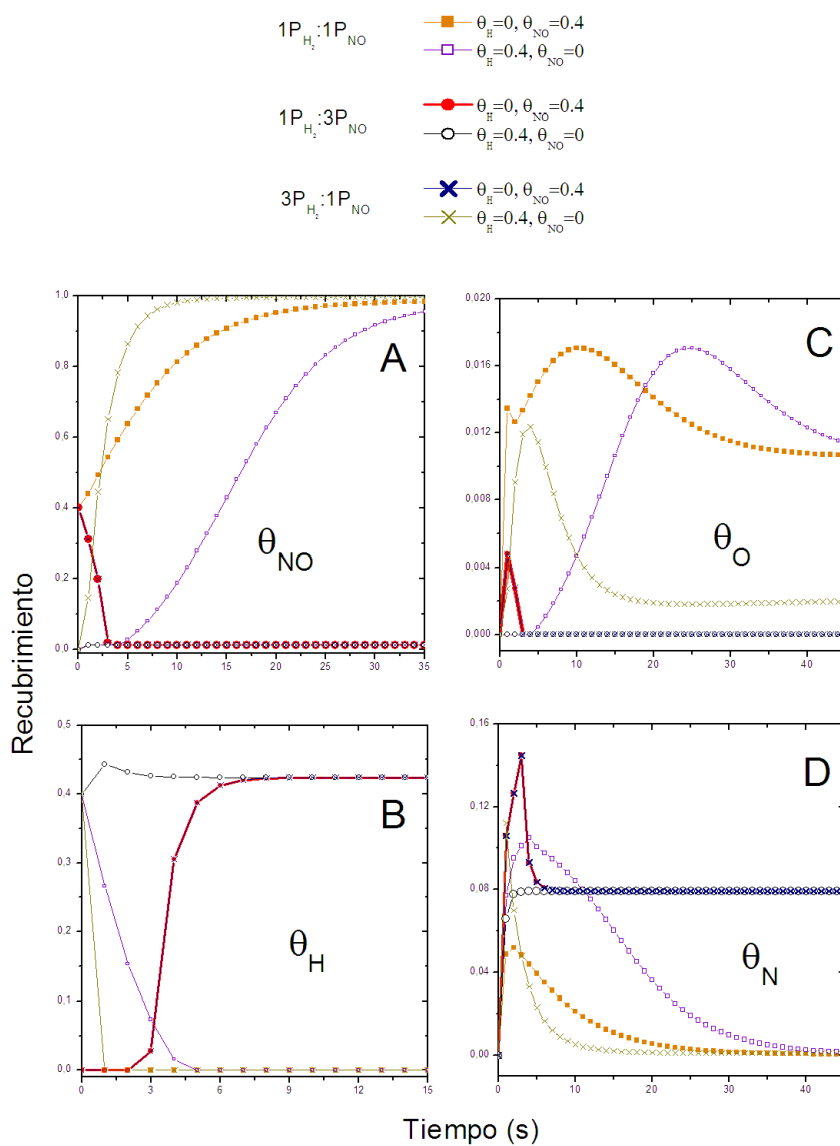


Figura 3.10: Recubrimiento de las distintas especies en superficie donde se ha variado la relación  $P_{H_2} : P_{NO}$  así como las condiciones iniciales en los recubrimientos  $\theta_{NO} : \theta_H$

por encima del  $\theta_{NO}^{in}$ . Cabe destacar que cuando el  $NO^*$  alcanza un estado estacionario superior,  $\theta_{NO}^{\infty} \sim 1$  el  $\theta_H^{\infty}$  toma el estado inferior,  $\theta_H^{\infty} \sim 0$ . De forma inversa cuando  $\theta_{NO}^{\infty}$  se encuentra en el mínimo,  $\theta_{NO}^{\infty} \sim 0$  el  $H^*$  alcanza el superior,  $\theta_H^{\infty} \sim 0$ . Los recubrimientos de  $\theta_N^{\infty}$  y  $\theta_O^{\infty}$ , figura 3.10C y 3.11D alcanzan también dos estados estacionarios, ambos muy cercanos al cero. El  $\theta_N^{\infty}$  alcanza dos estados estacionarios; superior  $\sim 0.08$  y otro inferior  $\sim 0$  bajo las mismas condiciones que el  $H^*$ , mientras que el  $O^*$  presenta las tendencias del  $NO^*$ , un primer estado estacionario alrededor de 0.012 y el  $\sim 0$ . En un sentido práctico podemos pensar que las superficies después de un tiempo determinado dependiendo de las relaciones  $p_H : p_{NO}$  se ven cubiertas mayoritariamente por  $H^*$  o  $NO^*$ , de forma casi independiente de las condiciones iniciales en los recubrimientos de ambas especies. Es importante resaltar la forma de las curvas para las especies  $O^*$  y  $N^*$ , donde se observó un aumento de sus recubrimientos en los inicios de la reacción. Lo anterior como veremos en las siguientes figuras precede a la “explosión en superficie”, la producción abrupta de  $N_2$  y  $H_2O$ . Después de estos máximos en recubrimientos se llega a los distintos estados estacionarios.

Regresando a la figura anterior 3.10A, podemos observar la situación en que el catalizador queda casi totalmente cubierto por  $NO^*$ , en este caso el valor de  $\theta^{\infty}$  para las demás especies es casi cero, por lo que tampoco existen sitios activos para la descomposición del  $NO^*$  y por tanto la producción de productos es muy pequeña. En el caso contrario, donde existe un mayor recubrimiento de  $H^*$ , no ocurre el envenenamiento, es decir la superficie no queda saturada de  $H^*$ . La poca cantidad en superficie de  $NO^*$  y el pobre recubrimiento de  $O^*$  tampoco hacen factible la reacción de formación de  $H_2O$

y  $N_2$ .

Del análisis anterior podemos concluir que existen multiplicidad de estados estacionarios. Es la biestabilidad de los estados lo que está directamente conectado con el fenómeno de explosión en superficie que veremos en la sección siguiente. El análisis completo de la biestabilidad de los estados se logra por medio de un análisis de bifurcación y estabilidad. Este puede llevarse a cabo de manera analítica sólo en casos simples, por ejemplo dos variables. El análisis de los estados estacionarios y su perturbación permite catalogar a los diferentes puntos como nodos estables, focos, etc. Este análisis queda fuera de los objetivos de la presente tesis. Cuando los sistemas consisten de más variables, como es nuestro caso, no es posible realizar el análisis analítico y uno debe recurrir a un análisis numérico. Estos consisten en determinar los diferentes puntos fijos y determinar su estabilidad. Existen varios programas desarrollados en los últimos años que son ampliamente utilizados en la literatura. Uno de ellos es AUTO y otro BIFPACK.

El análisis numérico muestra que para un cierto intervalo de presiones parciales, existen cuatro raíces reales positivas, soluciones al sistema de ecuaciones, y el sistema muestra biestabilidad entre los diferentes estados estacionarios. Es importante notar que los parámetros que hemos considerado no son arbitrarios, sino tomados de los reportados experimentalmente o teóricamente en la literatura. Una de las soluciones es  $(\theta_{NO} = 0, \theta_H = 0, \theta_O = 1, \theta_N = 0)$ , que corresponden a un estado envenenado con  $O^*$

La figura 3.11 muestra el diagrama de bifurcación, los recubrimientos de estados estacionarios de  $\theta_{NO}$  (fig. 3.11a) y  $\theta_H$  (fig. 3.11b) en función de la relación de presiones parciales  $R_p = \frac{p_{H_2}}{p_{NO}}$  para  $T = 434K$ . Hemos tomado

$p_{NO} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  y se varía  $p_{H_2}$ . El diagrama fue obtenido con BIFPACK (program package for continuation, bifurcation and stability analysis) y el diagrama está caracterizado por la presencia de un estado reactivo con bajo  $NO^*$  que puede coexistir con un estado inactivo, correspondiente a un estado con alto  $NO^*$ . Esto puede apreciarse más claramente en la presentación de la (fig 3.12a) que corresponde a la condición inicial ( $\theta_{NO} = 0.8, \theta_H = 0, \theta_O = 0, \theta_N = 0$ ) y la fig 3.12b a la condición inicial ( $\theta_{NO} = 0, \theta_H = 0, \theta_O = 0, \theta_N = 0$ ). Notese que el estado reactivo con bajo  $NO^*$  desaparece en un punto crítico  $R_p^c$ , en el primer caso  $R_p^c \sim 7.31$  y en el segundo caso  $R_p^c \sim 1.37$ .

### 3.2.2. Efecto de las condiciones iniciales $\theta_H^{in}$ y $\theta_{NO}^{in}$

Como vimos en la sección anterior, dependiendo del valor de  $R_p$ , el sistema puede evolucionar hacia diferentes estados estacionarios. En esta sección se muestra con detalle la evolución hacia diferentes estados estacionarios. Dependiendo de las diferentes condiciones iniciales para la reacción  $NO + H_2$ , figura 3.13, considerando una  $T$  constante de  $437K$  y presiones parciales  $p_{NO} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  y  $p_{H_2} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . En esta figura se hacen variar los recubrimientos iniciales tanto de  $H^*$  como  $NO^*$ . En cada uno de los casos fue posible observar un pico que corresponde a la formación  $N^*$ ,  $\theta_N$ . Este pico o “explosión” se presenta al tiempo en que ocurre la caída en  $\theta_{NO}$  y el aumento de  $\theta_H$ . El anterior máximo fue ya también observado en la figura 3.1. Las diferencias en las condiciones de presión y recubrimientos iniciales modifican la forma de la curva, ancho y tiempo de aparición.

El fenómeno explosivo se ha asociado con una “biestabilidad” del sistema, sección 3.2.2, característica del sistema que ya se ha observado también en



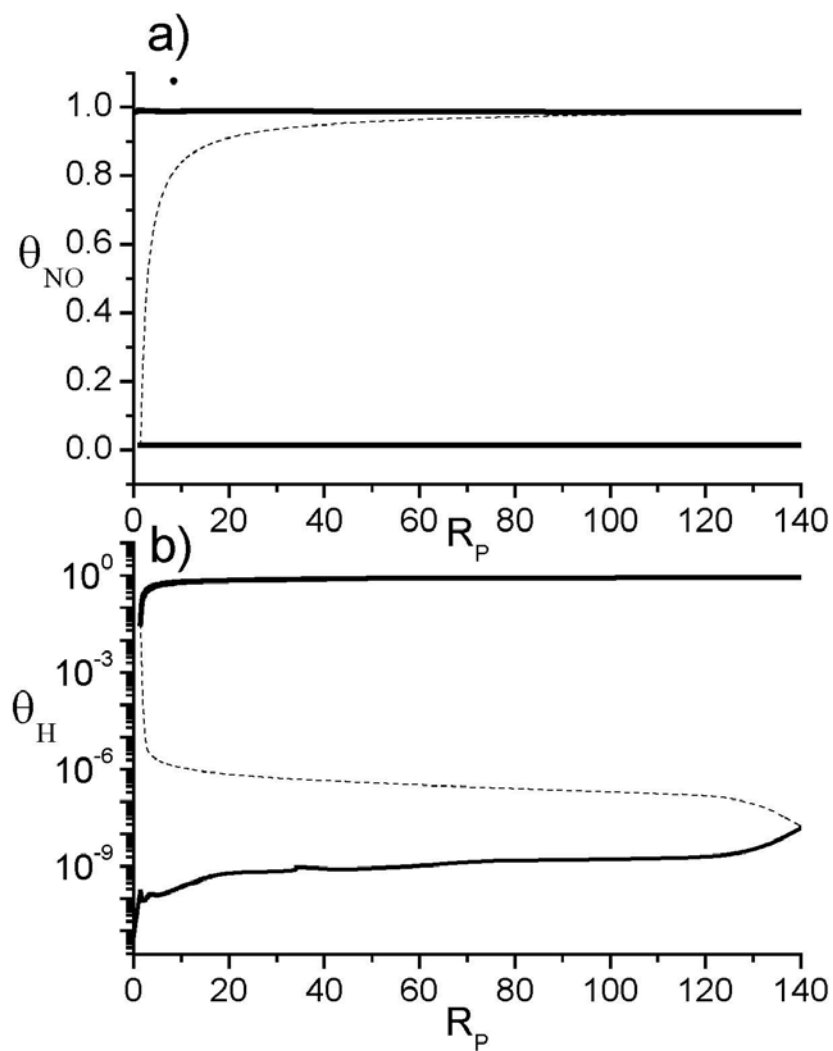


Figura 3.11: Diagrama de bifurcación para valores grandes de  $R_p$ . La línea continua representa los estados estables. La línea punteada representa estados inestables.

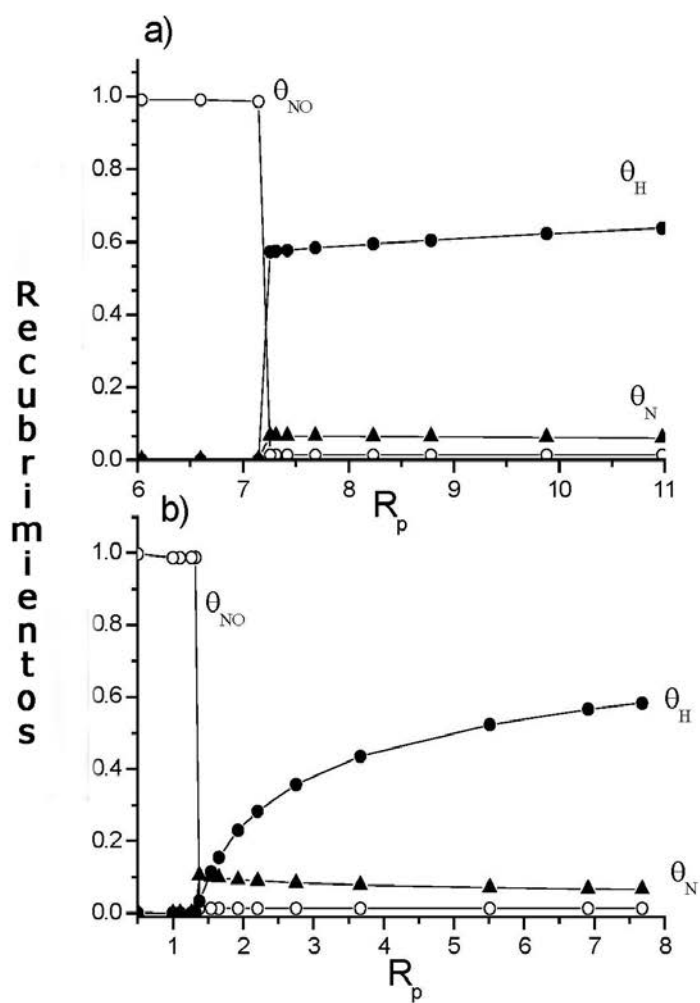


Figura 3.12: Diagrama de bifurcación para valores de  $R_p$  menores a 8. Los valores de  $R_p^c$  representan los puntos críticos donde cambia el comportamiento del sistema a)  $R_p^c \sim 7.31$ . b)  $R_p^c \sim 1.37$ .

trabajos como los de Makeev, Lombardo y De Decker [24, 12, 21, 20]. Cuando el  $H^*$  presente se ha consumido la descomposición del  $NO^*$  es de forma normal, “no explosiva”. Lo observado se puede entender como que una rápida descomposición de  $NO^*$  conduce a una rápida formación de  $N_2$ . Para que la descomposición de  $NO^*$  sea rápida debe existir una reacción de semejante velocidad que remueva el  $O^*$  atómico adsorbido, de lo contrario existe una competencia entre la formación de  $NO^*$  y su disociación. Esta reacción es la formación y desorción de  $H_2O$ . La reacción “explosiva” es posible debido a que la formación de  $H_2O$  es mucho más rápida que la formación de  $NO^*$ . Entonces el proceso de disociación se vuelve irreversible. De igual manera se ha observado que el proceso de autocatálisis es determinante para reproducir estas explosiones en superficie experimentalmente encontradas, esto es la secuencia autocatalítica que envuelve la disociación de  $NO$ . Éste último proceso facilita la formación de sitios activos vacantes los cuales son requeridos para disociación de  $NO$ .

En las figuras 3.13 a 3.15 se ha cambiado  $\theta_{in}$  de  $NO$  e  $H$  alrededor de  $\theta_{NO} = 0.8$  y  $\theta_H = 0.0$ , condiciones bajo las cuales es posible apreciar mejor la biestabilidad y la explosión en superficie. En estas figuras podemos ver que a mayor recubrimiento inicial de  $H^*$  el máximo en  $N^*$  se recorre a tiempos mayores, mientras que si aumenta  $\theta_{NO}^{in}$  el fenómeno se da a tiempos menores. Estos resultados están en buen acuerdo con las simulaciones realizadas por Lombardo y colaboradores [20], en la figura 3.16 se muestran sus resultados, donde podemos observar también la descomposición del  $NO^*$ . Por otro lado en los trabajos de Makeev, Lombardo y De Decker [24, 12, 21, 20], se ha considerado en el modelo el cambio de estructura superficial en el  $Pt(100)$  –

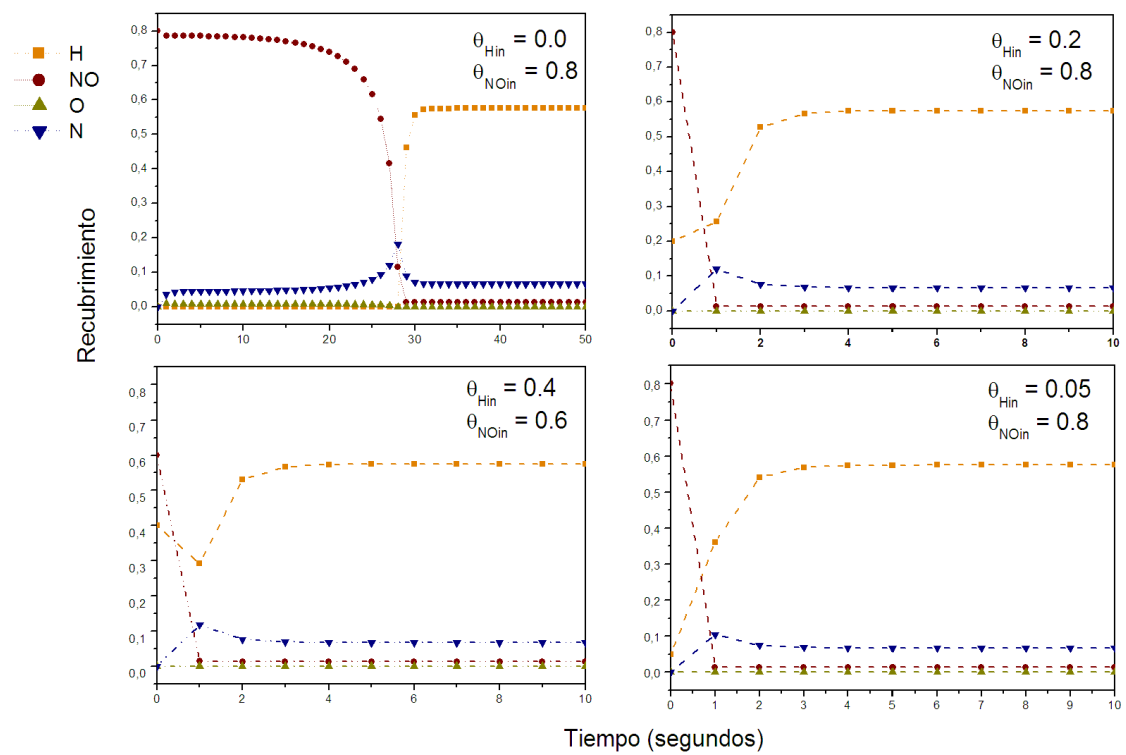
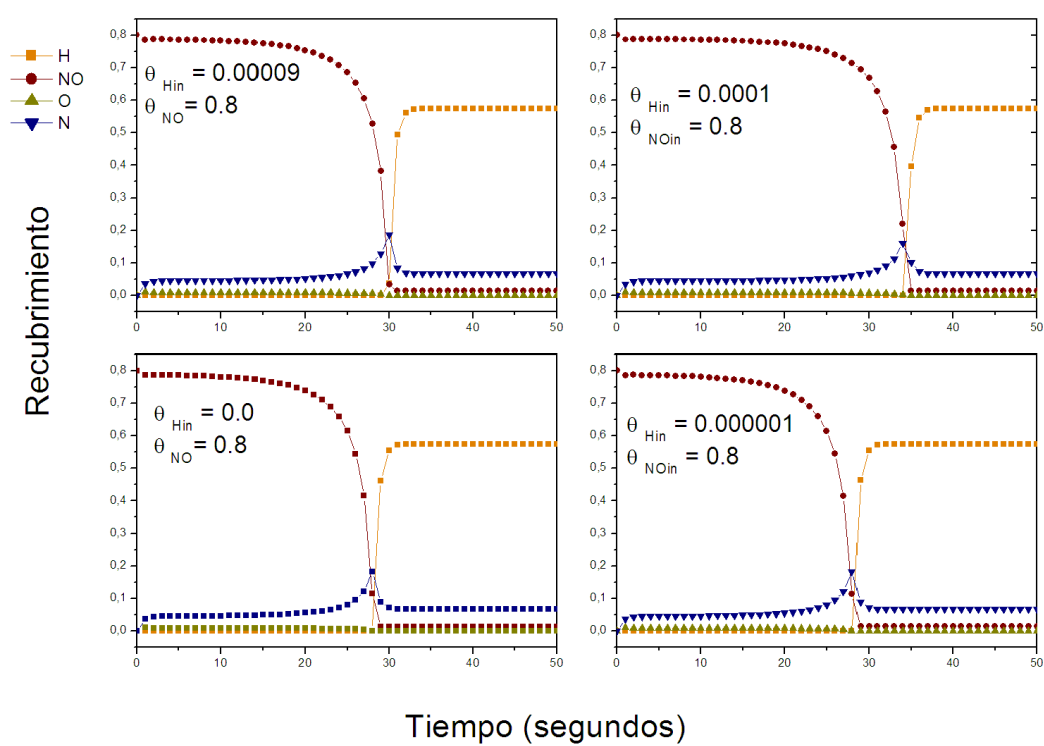
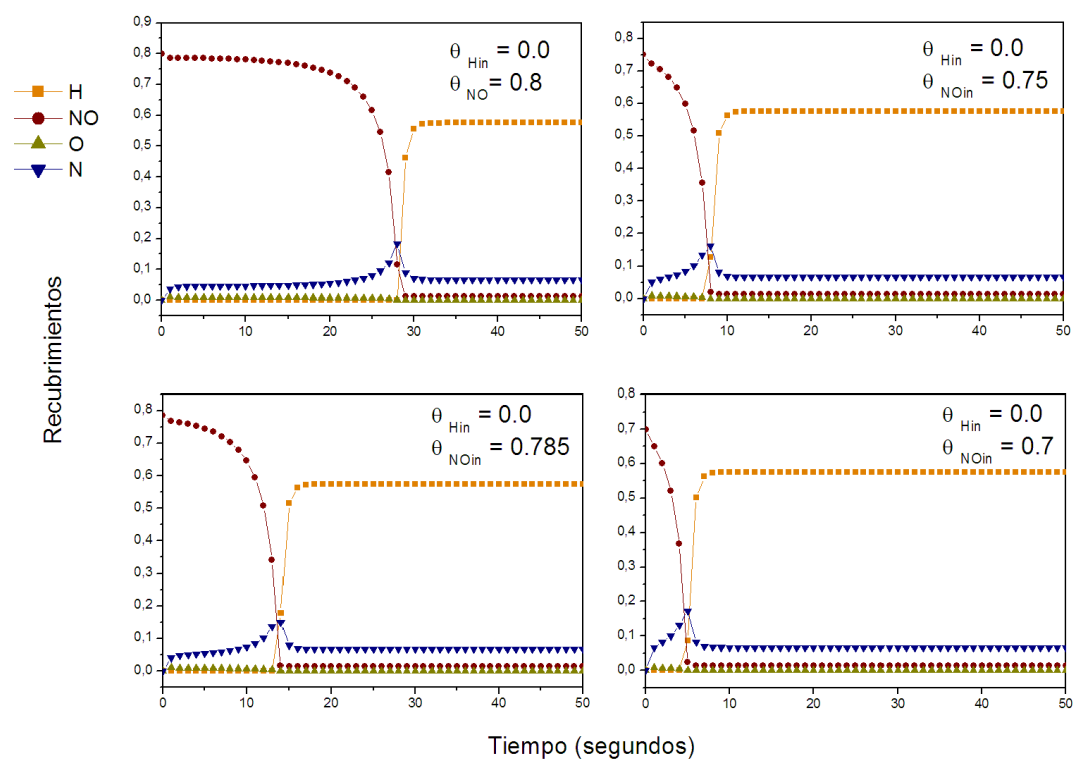


Figura 3.13: Modelado de “explosiones en superficie” variando las relaciones de  $\theta_{in}$  de  $H^*$  y  $NO^*$ . Se muestran los diferentes recubrimientos al alcanzar el estado estacionario

Figura 3.14: Reacción  $NO^* + H^*$ , variando el recubrimiento inicial de  $H^*$

Figura 3.15: Reacción  $NO^* + H^*$ , variando el recubrimiento inicial de  $NO^*$

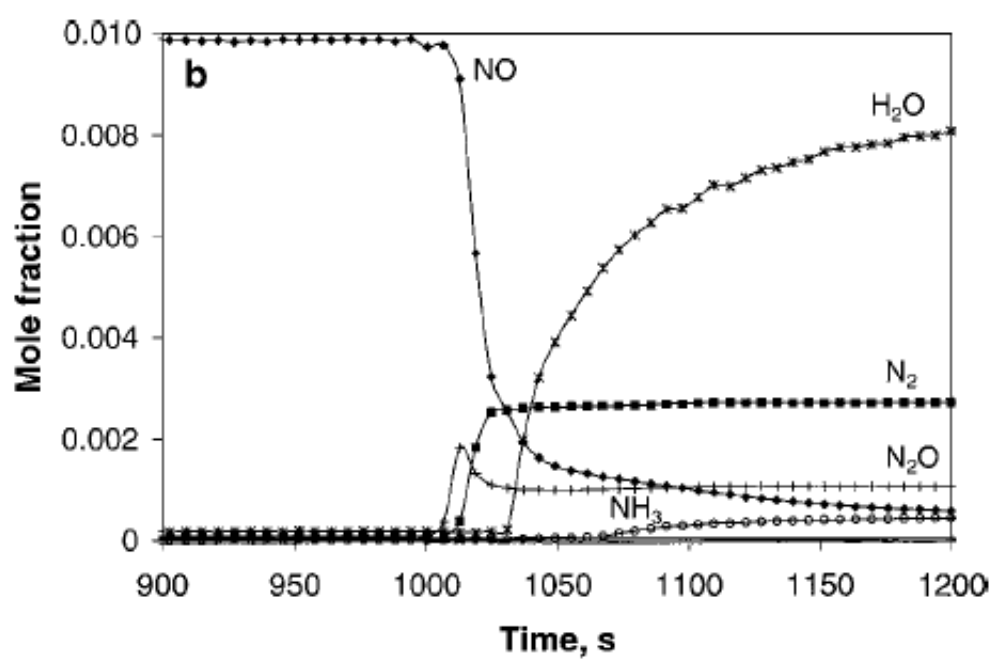


Figura 3.16: Simulación de Lombardo et al [20] Reacción  $NO^* + H^*$ , este modelo considera la formación de  $NH_x$

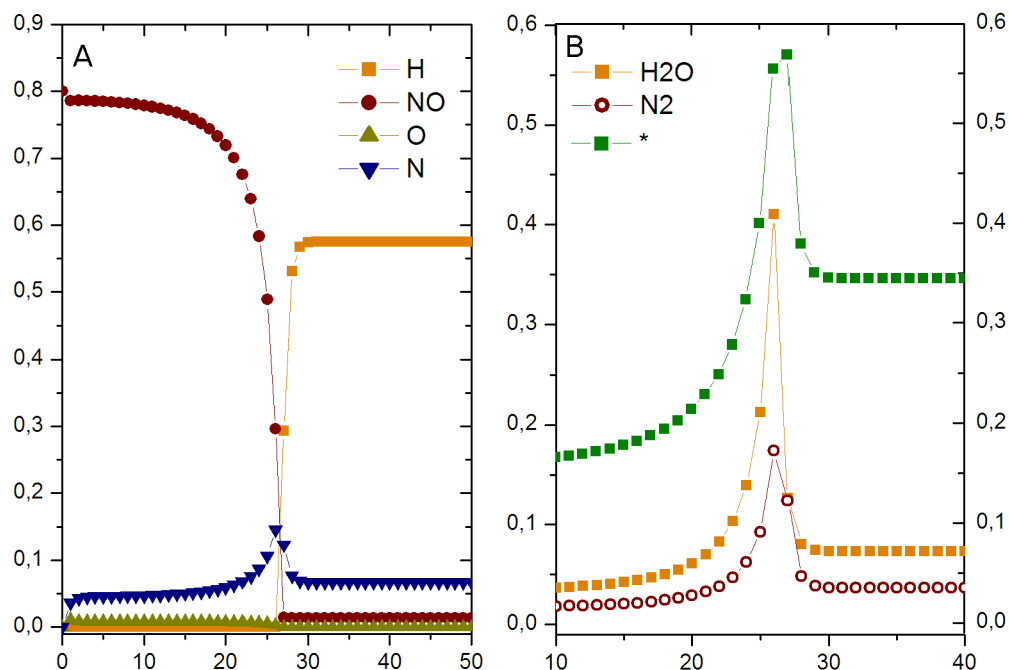


Figura 3.17: Reacción  $NO^* + H^*$ , especies en superficie y espectro de desorción de los productos  $N_2$  y  $H_2O$

(*hex*), lo cual observamos en estos gráficos no es del todo necesario para reproducir los fenómenos de biestabilidad y explosión, siendo la autocatálisis la que juega el papel predominante.

Así mismo se observa en la figura 3.17a que la pronunciada descomposición de  $NO^*$  se corresponde con la “explosión” en la producción de  $H_2O$  y  $N_2$ , figura 3.17b.

Para tener una secuencia de explosiones que se producen en el tiempo (y relacionarlos por ejemplo con la secuencia de imágenes FIM de la figura 3.9) es necesario tener un mecanismo que regrese al sistema a las condiciones



iniciales. Esta secuencia de explosiones hacen que el sistema oscile periódicamente de un estado a otro.

# Capítulo 4

## Conclusiones

El modelo simplificado de cuatro variables,  $\theta_{NO}$ ,  $\theta_O$ ,  $\theta_H$  y  $\theta_N$  para la reacción de  $NO + H_2$  en una superficie catalítica de  $Pt$  nos permitió reproducir cualitativamente importantes aspectos elementales de esta reacción. En primer lugar la desorción de una monocapa de  $NO^*$  en las simulaciones del experimento TPD, en donde fue posible observar la formación desorción del  $N_2$ . Dentro de estos experimentos a temperatura programada también fue posible reproducir la coadsorción de  $NO^*$  y  $H^*$ , así como la reacción de reducción con una rampa de calentamiento. En esta segunda simulación fue posible simular el proceso de desorción del  $H_2O$  y  $N_2$ . Además se observó bajo estas condiciones la explosión en superficie de estos dos productos. Ambas simulaciones estuvieron en buen acuerdo con datos experimentales y fue posible la comparación cualitativa entre ambos experimentos, teóricos y de laboratorio.

Al analizar el mismo modelo en condiciones isotérmicas y en función del tiempo como en un reactor catalítico, como los experimentos de microscopía de campo iónico, se encontró que el sistema presenta biestabilidad entre es-

tados reactivos en la superficie. El fenómeno de explosiones en la formación de  $N_2$  y  $H_2O$  fue también encontrado bajo estas condiciones. La secuencia de imágenes FIM se puede interpretar como una secuencia de explosiones que ocurren en el tiempo, presentando máximos en la formación de  $H_2O$  y  $N_2$ .

En resumen el modelo de cuatro variables nos ha permitido reproducir de manera cualitativa el fenómeno de “explosiones en superficie”. Los resultados nos muestran que no es necesario contemplar cambios en la estructura superficial  $Pt$ . Para mantener las explosiones de una manera periódica o comportamientos más complejos sería necesario involucrar estos cambios en la estructura superficial, regeneración de las condiciones iniciales y quizá el modelo de cuatro variables no sería suficiente. Las bondades de este modelo radican principalmente en tomar en cuenta las interacciones laterales, como un factor altamente no lineal que presenta una dependencia exponencial en la energía de cada paso elemental, y la autocatálisis en la descomposición del  $NO$  adsorbido.

*Perspectivas:* en un futuro, la simulación de los patrones espacio-temporales observados en esta reacción durante las explosiones mediante un modelo Monte Carlo sería objeto de estudio. Esto permitirá visualizar la superficie del catalizador y reproducir por ejemplo la formación de “islas” de  $NO$  adsorbido que se han visto experimentalmente. Otros fenómenos asociados son: propagación de frentes químicos, espirales, etc., que se podrían relacionar teóricamente con las condiciones experimentales del reactor ( $p_{H_2}$ ,  $p_{NO}$ ,  $T$ , etc.).

# Bibliografía

[1] K. I. Zamaraev. Catalytic science and technology for environmental issues. *Catalysis Today*, 35:3–13, 1997.

[2] Ronald Imbihl and Gerhard Ertl. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chemical Review*, 95:697–733, 1995.

[3] Gregoire Nicolis. Introductory lecture. Nonlinear kinetics: At the crossroads of chemistry, physics and life sciences. *Faraday Discuss*, 120:1–10, 2001.

[4] I. Ferino and E. Ferrino. Oscillating reactions. *Catalysis Today*, 52:291–305, 1999.

[5] Irving R. Epstein and John A. Pojman. An introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, waves, patterns and chaos. Newfink, York, first edition, 1998.

[6] V. P. Zhdanov. Surface restructuring and aperiodic kinetic oscillations in heterogeneous catalytic reaction. *Physica D*, 144:87–96, 2000.

[7] L. A. N. Amaral and J. M. Ottino. Complex systems and networks: challenges and opportunities for chemical and biological engineers. *Chemical Engineering Science*, 59:1658–1666, 2004.

[8] K. Rahamaa-Tolonen, T. Salmi, D. Yu Murcin, L. Barreto Dillon, U. Lassi, and R. L.

---

Keiski. Investigation of NO reduction by H<sub>2</sub> on Pd Monolith with transient and isotopic exchange techniques. ii H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> exchange in the reduction of NO. *Journal of Catalysis*, 210:30–38, 2000.

[9] Brigitta Frank, Gerhard Emig, and Alberto Renken. Kinetics and mechanism of reduction of nitric oxides by H<sub>2</sub> under lean burn conditions on Pt-Mo-CO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis*, 1998:45–57, 1998.

[10] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, and P. Granger. Kinetic investigation of the NO reduction by H<sub>2</sub> over noble metal based catalysts. *Catalysis Today*, 119:94–99, 2007.

[11] Francisco Vidal Caballero and Luis Vicente. A simulation of oscillatory behavior in the NO+H<sub>2</sub> reaction on Pt(100): effect of diffusion and blocking sites. *Chemical Engineering Science*, 58:5087–5102, 2003.

[12] A. G. Makeev and B. E. Nieuwenhuys. Mathematical modeling of NO + H<sub>2</sub>/Pt(100) reaction: "surface explosion", kinetics oscillations and chaos. *Journal of Chemical Physics*, 108:3740–3749, 1998.

[13] G. Gabriel Aguilar Ríos and Jose Salmones Blásquez. Fundamentos de Catálisis. Alfaomega, México D. F., primera edición, 2003.

[14] Sergio Fuentes and Gabriela Diaz. Catalizadores: ¿la piedra filosofal del siglo XX? FCE, México D. F., 2000.

[15] Gabor A. Somorjai. Introduction to surface chemistry and catalysis. Wiley-Interscience publication, New York, USA, 1994.

[16] S. R. Logan. Fundamentos de Cinética Química. Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, primera edición, 2000.

- 
- [17] M. Eiswirth, J. Burger, P. Strasser, and G. Ertl. Oscillation Langmuir-Hinshelwood mechanisms. *Journal of Physical Chemistry*, 100:19118–19123, 1996.
- [18] Vladimir P. Zhdanov. Monte Carlo simulation of oscillations, chaos and patten formation in heterogenous catalytic reactions. *Surface Science Reports*, 45:231–326, 2002.
- [19] R. Burch, A. A. Shestov, and J. A. Sullivan. A transient kinetics study of the mechanism of the NO + H<sub>2</sub> reaction over Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst. 1. isotopic transient kinetics and temperature programmed analysis. *Journal of Catalysis*, 186:353–361, 1999.
- [20] S. J. Lombardo, T. Fink, and R. Imbihl. Simulations of no+nh<sub>3</sub> and NO+ H<sub>2</sub> reactions on Pt(100): Steady state and oscillatory kinetics. *Journal of Chemical Physics*, 98:5526–5538, 1993.
- [21] A. G. Makeev and B. E. Nieuwenhuys. Simulation of oscillatory behavior in NO + H<sub>2</sub> reaction on a partially reconstructed Pt(100) surface. *Surface Science*, 418:432–440, 1998.
- [22] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R Imbihl, and G. Ertl. The mechanism of the explosive” NO + CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling. *Surface Science*, 245:96–110, 1991.
- [23] Grassian Vicki H. *Enviromental Catalysis*. Taylor and Francis Group, USA, 2005.
- [24] Y. De Decker, F. Baras, N. Kruse, and G. ~Nicoles. Modeling the NO+ H<sub>2</sub> reaction on Pt field emitter tip: Mean-field analysis and monte carlo simulations. *Journal of Chemical Physics*, 117:10244–10257, 2002.
- [25] Francis Delannay. Characterization of heterogenous catalysts. Marcel Dekker, New York, 1984.
- [26] S. Holloway, P Jewsbury, and J. L. Beeby. Theoretical analysis of desortion from sufaces.

---

*Surface Science*, 63:339–347, 1997.

[27] E. Madey and T. Yates. Desorption methods as probes of kinetics and bonding at surface. *Surface Science*, 63:203–231, 1997.

[28] P. A. Redhead. *Vacuum*, 12:203, 1962.

[29] W.H. Weinberg C.M. Chan, R. Aris. *Appl. Surface Sci*, 1:360, 1978.

[30] M. W. Lesley and L. D. Schmidt. The NO + CO reaction on Pt(100). *Surface Science*, 155:215–240, 1985.

[31] J. Gorte R and L. D. Schmidt. Binding states and decomposition of NO on single crystal planes Pt. *Surface Science*, 109:367–380, 1981.

[32] D. Yu. Zemlyanov, M. Yu, Smirnov and V. V. Gorodotkii, NO adsorption on reconstructed and unreconstructed Pt(100) surface at 300K studies. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 53:78-95, 1995.