



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**Estudio cinético de la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  en Pt(100) y la  
Desorción de una monocapa de NO en un catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>  
por Monte Carlo Dinámico**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Leny Álvarez Falcón



TUTOR: Dr. Luis A. Vicente Hineztroza  
Facultad de Química, UNAM.  
México D. F. Marzo 2013



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 haberme formado y ofrecerme un sin fin de posibilidades.

Al Dr. Luis A. Vicente Hinestroza por su apoyo y guía en esta otra cara de la Catálisis Heterogénea.

A mi honorable Jurado:

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

Dr. J. Jesús Hernández Trujillo

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

Dr. Tomás Rocha Rinza

por sus valiosas aportaciones y comentarios a esta tesis.

Y muy en especial quiero agradecer a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero con quién empecé de manera experimental en la Catálisis y ha estado presente en mi formación de posgrado.

Al Dr. Antonio Gómez Cortes (IFUNAM) su valioso apoyo en la parte experimental de esta tesis, las discusiones y ser parte de mi formación en esta área de la ciencia. Y sobre todo por su amistad.

Al Dr. Salomón de Jesús Alas Guardado (UAM-Cuajimalpa) por introducirme en el mundo del Monte Carlo y cuyas discusiones sobre el tema enriquecieron sobremanera este trabajo, por su amistad y apoyo.

A la beca de CONACyT de doctorado. No. De Becario 170434

A las personas que siempre están a mi lado, familia, mi esposo, amigas y amigos.

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

Dos artículos han sido publicados:

Leny Álvarez-Falcón and Luis Vicente, Dynamic Monte Carlo Simulations of NO Decomposition on Pt(100): Temperature-Programmed Desorption Spectra. *International Journal of Quantum Chemistry*. Volume 112, Issue 7, 5 April 2012, Pages: 1803–1809

L. A. Falcón, S. J. Alas, L. Vicente. Dynamic Monte Carlo simulation of the NO+H<sub>2</sub> reaction on Pt(100): TPR spectra. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Volume 390, Issues 23–24, 1 November 2011, Pages 4174-4183.

Este trabajo se presentó en los siguientes congresos donde además aparece en las memorias:

XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Sta. Fe , Argentina 2012.

Poster: "Simulación por MCD del experimento TPD de NO en Pt/SiO<sub>2</sub> "

XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Concón, Chile 2010.

Poster: "Estudio TPD y TPR por Monte Carlo dinámico de la reacción NO + H<sub>2</sub>/Pt(100)"

II QuimiUNAM. Ciudad Universitaria, México City, 2010.

Oral: "TPR and TPD study of the NO+H<sub>2</sub> reaction on Pt(100) by dynamic Monte Carlo simulation"

सिसृक्षायां ततो नाभेस्तस्य पद्मं विनिर्ययौ ।  
तन्नालं हेमनलिनं ब्रह्मणो लोकमुत्तम् ॥18॥

sisrikshayam tato nabhes  
tasya padmam viniryayau  
tan-nalam hema-nalinam  
brahmano lokam adbhutam

Cuando Garbhodakasayi Visnu deseó crear el universo, una flor de loto dorada brotó de Su ombligo. Situada en un tallo, ese loto es Brahmaloaka o Satyaloka, la morada del Señor Brahma.

Brahma Samhita Txt 18

# Resumen

La reducción catalítica del óxido nítrico (NO) es de particular interés debido a sus efectos nocivos sobre el medio ambiente. Entre las principales fuentes de emisión del NO se encuentran: el transporte, las plantas de energía y los hornos [1, 2, 3]. Una de las vías con mayor interés para la eliminación de este gas es la reducción catalítica con  $\text{H}_2$  en catalizadores ambientales. Esta reacción presenta ventajas sobre otras reacciones catalíticas debido a una menor temperatura de operación y mayor selectividad en diferentes catalizadores [4]. Por otro lado la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  bajo ciertas condiciones experimentales exhibe comportamientos no lineales en su cinética. Por ejemplo, en la superficie de Pt(100) exhibe las llamadas *explosiones en superficie*, biestabilidad y fenómenos de histéresis asociados (Figura 1), patrones espacio temporales, oscilaciones regulares en las velocidades de reacción y oscilaciones aperiódicas identificadas como caos determinista [5, 6]. La autocatálisis en la descomposición de NO por sitios vacantes ha mostrado ser una de las características que le confieren a esta reacción las principales propiedades no lineales ya mencionadas.

Los estudios realizados sobre la reducción catalítica del NO abarcan el ámbito experimental y teórico. En lo experimental van desde condiciones de ultra alto vacío (UAV) hasta condiciones de presión atmosférica y de monocristales a cúmulos multicomponentes soportados en materiales cerámicos. A un nivel nanoscópico se emplean diferentes técnicas de microscopía y espectroscopías que aportan gran información sobre la estructura y especies en la superficies catalíticas. En lo teórico se han empleado diferentes metodologías que pretenden elucidar y comprender los fenómenos catalíticos, estas aproximaciones incluyen cálculos cuánticos como la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), el uso de las ecuaciones cinéticas y su resolución por Campo Medio (CM) y estadísticos como los métodos Monte Carlo (MC). El trabajo conjunto de estos estudios ha permitido un avance continuo entre las aproximaciones fenomenológicas a la investigación mecanística y estructural a nivel molecular [1].

En general, las reacciones de catálisis heterogénea representan sistemas

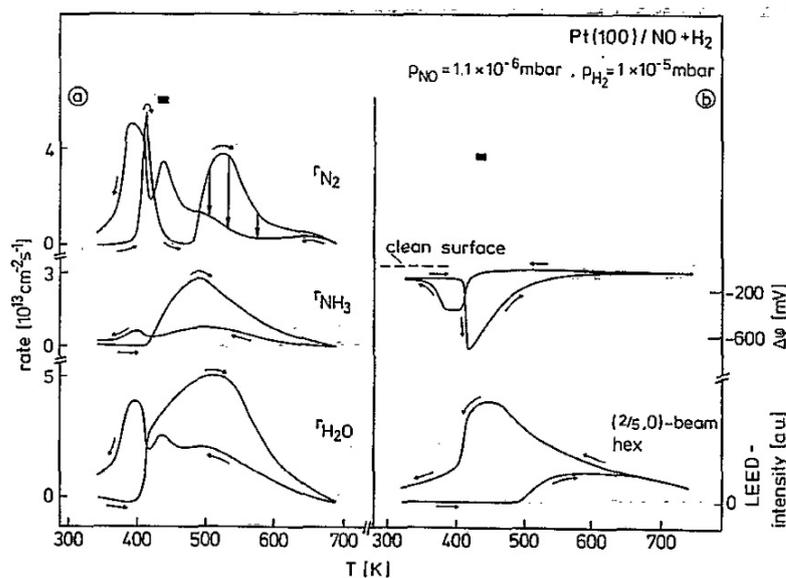


Figura 1: Fenómeno de histéresis en la reacción de  $\text{NO} + \text{H}_2$  en  $\text{Pt}(100)$ . Imagen tomada de la referencia [30].

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 [7]. 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 [8].

Entre las herramientas más utilizadas para estudiar estos comportamientos están los modelos deterministas como CM, donde el conjunto de ecuaciones de velocidad que describen la variación de reactivos y productos en el tiempo se resuelve como un conjunto de ecuaciones diferenciales. Este modelo de reacción-difusión en CM asume una distribución homogénea de los reactivos en la superficie catalítica [9]. Otras aproximaciones para el estudio de estas reacciones y los comportamientos que presentan son los modelos de gas reticular y las simulaciones por MC. Estos permiten tomar en cuenta detalles que por CM no son posibles, por ejemplo, interacciones adsorbato-adsorbato o adsorbato-superficie. Por otro lado las simulaciones por MC han mostrado que a una escala nanométrica la cinética de estas reacciones es, hasta cierto punto, independiente de la velocidad de difusión [10]. Además el algoritmo permite observar con detalle los movimientos de los adsorbatos en superficie

dando una descripción del sistema en "tiempo real".

La conjunción de información experimental y la aplicación de modelos teóricos en el estudio de estas reacciones proporcionan valiosa información acerca de los factores que influyen el desempeño catalítico, además:

- Proporcionan información sobre los peligros potenciales así como beneficios relacionados con la operación de reactores en régimen inestable.
- Permiten estimar los parámetros para un sistema complicado. Por ejemplo, es posible determinar constantes de velocidad para un mecanismo propuesto, variando las constantes desconocidas hasta que el modelo reproduzca satisfactoriamente lo observado experimentalmente.
- Permiten explorar condiciones de operación inaccesibles debido a la física del proceso.
- Los resultados numéricos pueden servir como guía para muchos experimentos. Un modelo puede direccionar el experimento dentro de una región del espacio de parámetros, ahorrando tiempo y dinero. La razón real para el desarrollo de modelos no es interpolar entre las observaciones experimentales sino extrapolar en un campo desconocido.
- Y finalmente pueden conducir al diseño de catalizadores con desempeño específico.

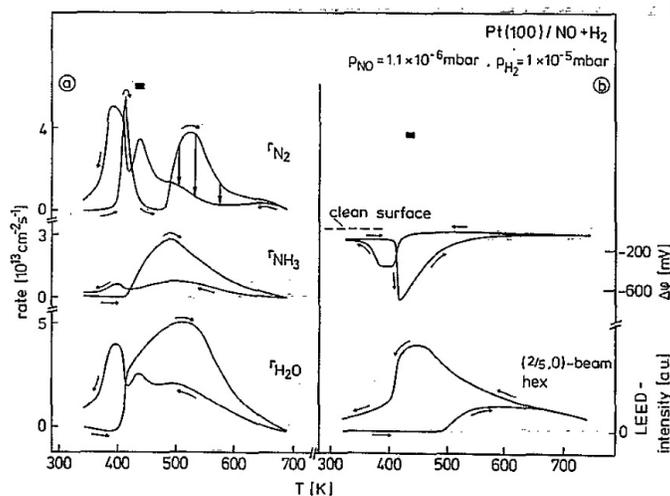
El propósito de esta tesis es simular la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  en un catalizador monocristalino de Pt(100) por Monte Carlo Dinámico (MCD), y extender el modelo a la descomposición de NO en un catalizador policristalino de Pt soportado en  $\text{SiO}_2$ . Para lograr estos objetivos el desarrollo de la investigación se llevó de la siguiente manera:

1. Adecuación del algoritmo MCD para la superficie de Pt(100).
2. Estudio de la descomposición de NO como función de la temperatura: simulación del experimento de desorción termoprogramada (DTP).
3. Estudio de la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  y del fenómeno de explosión en superficie, simulación de la reacción termoprogramada (RTP).
4. Síntesis y caracterización del catalizador Pt/ $\text{SiO}_2$ .
5. Realización del experimento DTP de NO en el catalizador Pt/ $\text{SiO}_2$ .
6. Adecuación del algoritmo MCD para el catalizador Pt/ $\text{SiO}_2$ .
7. Simulación del experimento DTP de NO en Pt/ $\text{SiO}_2$ .



# Abstract

Catalytic reduction of nitric oxide (NO) has a particular interest because of its environmental effects. The main emissions sources of NO are automobiles, power plant stations and industrial processes [1, 2, 3]. One of the pathways for NO elimination is the catalytic reduction with H<sub>2</sub>. This reaction has advantages over other catalytic reactions because of its lower temperature conditions and better selectivity [4]. Besides this reaction, NO + H<sub>2</sub>, shows non linear kinetics under certain experimental conditions. For example, on Pt(100) surface display surface explosions, bistability hysteresis (Figure 1), oscillations and deterministic chaos [5, 6]. The NO decomposition reaction is autocatalytic with respect to the free sites, this is one of the reasons of its non linear behavior.



**Figure 1. Hysteresis phenomenon in NO+ H<sub>2</sub> reaction on Pt(100) catalyst [30].**

The researches over the NO catalytic reduction are both, experimental and theoretical. The experimental conditions go from ultra high vacuum to atmospheric pressures and from monocrystals to multicomponent clusters. On nanoscopic scale, microscopy and spectroscopy give information about the structure and adsorbed species on the catalytic surface. From a theoretical point of view, different methods have been used like: Density functional theory (DFT), kinetics equations resolved by Mean Field (MF) and statistical methods like Monte Carlo simulations.

The join between experimental and theoretical models for studying catalytic heterogeneous reaction provides valuable information about catalyst behavior.

The purpose of the thesis is to simulate the NO+H<sub>2</sub> reaction over Pt(100) catalyst by Dynamic Monte Carlo (MCD). And secondly, to extend this model to the Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst. For the achievement of these goals the research were taken under the next guidance:

1. Develop the MCD algorithm for Pt(100) surface.
2. Study of the NO decomposition as a function of the temperature (TPD).
3. Study of the NO+H<sub>2</sub> reaction and the surface explosions phenomena (RTP).
4. Synthesis and characterization of the Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst.
5. Experiment TPD on the Pt/SiO<sub>2</sub>.
6. Develop the MCD algorithm for the Pt/SiO<sub>2</sub>.
7. Simulation of the experiment TPD on the Pt/SiO<sub>2</sub>.



# Índice general

Resumen . . . . .	I
Abstract . . . . .	V
<b>Índice de figuras</b>	<b>IX</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Reducción catalítica de NO . . . . .	1
1.1.1. Termodinámica del óxido nítrico . . . . .	3
1.1.2. Adsorción y reacción de NO en metales . . . . .	4
1.1.3. Descomposición catalítica de NO con CO . . . . .	8
1.1.4. Reducción catalítica selectiva con NH <sub>3</sub> . . . . .	9
1.2. Reacción NO + H <sub>2</sub> . . . . .	9
1.3. Estudios termoprogramados . . . . .	10
<b>2. Metodología</b>	<b>15</b>
2.1. Monte Carlo Dinámico en reacciones catalíticas . . . . .	15
2.1.1. Modelo del catalizador . . . . .	17
2.1.2. Ecuación Maestra . . . . .	19
2.1.3. Algoritmo Monte Carlo . . . . .	21
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>27</b>
3.1. Desorción termoprogramada DTP . . . . .	28
3.1.1. Difusión . . . . .	30
3.1.2. Interacciones laterales . . . . .	32
3.1.3. Las simulaciones por MCD frente a datos experimentales	37
3.2. Reducción termoprogramada RTP . . . . .	43
3.2.1. Interacciones laterales . . . . .	44
3.2.2. Explosión en superficie . . . . .	44
3.3. Desorción termoprogramada en Pt/SiO <sub>2</sub> . . . . .	48
3.3.1. Síntesis y caracterización del catalizador Pt/SiO <sub>2</sub> . . . . .	50
3.3.2. Experimento de desorción termoprogramada . . . . .	54
3.4. Simulación MCD del experimento DTP en Pt/SiO <sub>2</sub> . . . . .	56

---

<b>4. Conclusiones</b>	<b>61</b>
<b>A. Derivación de la Ecuación Maestra</b>	<b>65</b>
A.1. Derivación de la ecuación maestra . . . . .	65
A.1.1. Definición . . . . .	65
A.1.2. Derivación . . . . .	65
A.2. Probabilidades de Transición . . . . .	69
A.2.1. Probabilidades de transición a partir de datos experi- mentales . . . . .	70
<b>B. Lista de acrónimos</b>	<b>73</b>
<b>C. Ficha PDF</b>	<b>75</b>

# Índice de figuras

1.	Fenómeno de histéresis en la reacción de NO+H <sub>2</sub> en Pt(100). Imagen tomada de la referencia [30]. . . . .	II
1.1.	Transformaciones del NO y su impacto ambiental [1]. . . . .	2
1.2.	Principales fuentes de emisión de NO <sub>x</sub> [1] . . . . .	2
1.3.	Orbitales moleculares ( $\sigma_g^2$ )( $\sigma_u^2$ )( $\sigma_g^2, \pi_u^4$ ) ( $\pi_g^1$ ) de la molécula de NO. . . . .	4
1.4.	a) Modos de adsorción del NO en un metal M. b) Descomposición de NO en un metal M. . . . .	5
1.5.	Diferentes sitios catalíticos en una superficie metálica. . . . .	7
1.6.	Experimento de desorción termoprogramada DTP. a) Los reactivos son adsorbidos sobre la superficie a una temperatura inicial $T_0$ . b) Las especies adsorbidas reaccionan mientras la temperatura se incrementa $T = T_0 + \beta t$ . c) Una vez alcanzada una temperatura final $T_f$ el experimento termina. . . . .	12
2.1.	Arreglo de una malla cuadrada con cuatro vecinos alrededor de un átomo central . . . . .	17
2.2.	Arreglo de una malla hexagonal con 6 vecinos alrededor de un átomo central . . . . .	18
2.3.	Configuración $C_\alpha$ (izquierda) y $C_\beta$ (derecha) en una red de arreglo cuadrado periódico . . . . .	18
2.4.	Diagrama de flujo del algoritmo MCD utilizado en este trabajo. . . . .	25
3.1.	Desorción de N <sub>2</sub> en simulación DTP de NO en Pt(100) bajo diferentes velocidades de transición $W_d$ para la difusión. . . . .	31
3.2.	DTP de NO en Pt(100). Desorción de N <sub>2</sub> para cubrimientos pequeños, 0.25, 0.38 y 0.5. . . . .	33
3.3.	DTP de NO en Pt(100). Desorción de N <sub>2</sub> para cubrimientos mayores, 0.65, 0.7, 0.75 y 0.8. . . . .	33
3.4.	Fracciones de las especies en superficie para la DTP de NO en Pt(100). $\theta_{NO}$ inicial de 0.8. $I_{ad} = 0$ . . . . .	34

3.5. Contribución de las interacciones en cada uno de los pasos elementales. . . . .	37
3.6. Comparación entre las fracciones en superficie con y sin interacciones laterales. En círculos negros sin interacciones y en líneas continuas con $I_{ad}$ . . . . .	38
3.7. Simulación MCD del DTP de NO con $\beta=12.5$ K/s y un $\theta_{NO}$ inicial =0.2 contra los datos experimentales de Zemlyanov [18].	39
3.8. Simulación MCD del DTP de NO con $\beta=2$ K/s y un $\theta_{NO}$ inicial=0.25 contra los datos experimentales de Fink et. al. [48].	41
3.9. Fracciones en superficie para la simulación MCD del DTP de NO con $\beta=2$ K/s y un $\theta_{NO}$ inicial=0.25 . . . . .	41
3.10. Imágenes de la superficie a diferentes temperaturas en la simulación DTP . . . . .	42
3.11. Efecto de las interacciones sobre los pasos elementales de la reacción $NO+H_2$ . Derecha: sobre el paso $NO^* \rightarrow N^*+O^*$ . Centro: sobre el paso $NO^* \rightarrow NO_g$ y en Izquierda: sobre $N^*+N^* \rightarrow N_2$	45
3.12. RTP de $NO+H_2$ considerando interacciones laterales en todos los pasos elementales. . . . .	46
3.13. Simulación MCD de la reacción $H^*$ y NO . . . . .	47
3.14. Desorción de $N_2$ con diferentes condiciones $\theta_{inicial}$ de $H^*$ . . . . .	48
3.15. Patrón de difracción de rayos X del catalizador Pt/SiO <sub>2</sub> . Líneas de difracción correspondientes al Pt. . . . .	50
3.16. Imágenes por contraste Z del catalizador Pt/SiO <sub>2</sub> . . . . .	51
3.17. (a) Imagen de alta resolución mostrando partículas de Pt coalesciendo. (b) Transformada de Fourier (FFT) de la zona mostrada en la imagen de alta resolución. . . . .	52
3.18. Esquema del sistema experimental donde se realizó la desorción termoprogramada de NO. . . . .	54
3.19. Perfil de desorción de NO en un catalizador Pt/SiO <sub>2</sub> . . . . .	55
3.20. Simulación DTP del NO en Pt con una fracción de 0.2 sitios SQ y 0.8 sitios HX . . . . .	58
3.21. Simulación DTP del NO en Pt con una fracción de 0.8 sitios SQ y 0.2 sitios HX . . . . .	59
3.22. Especies en superficie durante la simulación DTP del caso SQ02.	60
3.23. Especies en superficie durante la simulación DTP del caso SQ08.	60

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. Reducción catalítica de NO

Las emisiones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) a la atmósfera se deben a procesos de combustión. Estas emisiones son difíciles de controlar debido a que la mayoría resultan de la oxidación del nitrógeno y oxígeno atmosférico a altas temperaturas. Estos  $\text{NO}_x$  tienen un impacto nocivo en la salud de los seres vivos, entre los impactos ambientales, destacan la formación de lluvia ácida y la sobrefertilización de suelos y aguas provocando eutrofización. En el aire, estos  $\text{NO}_x$  contribuyen al cambio climático y participan en la formación de ozono a niveles bajos de la atmósfera [11, 12]. La Figura 1.1 resume la interacción y efectos del NO en el medio ambiente.

Las principales fuentes de emisión (Figura 1.2), de estos óxidos son de origen antropogénico, entre las que destacan actividades de transporte, industria y producción de energía [13]. Se ha observado que las emisiones de  $\text{NO}_x$  son más altas en ciudades y zonas industriales. Desde la década de los 70, países como Estados Unidos, Alemania y Japón comenzaron a tomar medidas para regular las emisiones de éstos y otros gases. En 1999 países miembros de la Unión Europea (UE), Estados Unidos y Canadá firmaron el protocolo de Gothenburg donde se comprometieron a tomar medidas para disminuir emisiones de  $\text{NO}_x$ , óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), compuestos volátiles orgánicos (VOC's) y  $\text{NH}_3$  que provocan la acidificación, eutrofización y efectos del ozono sobre la salud humana y vegetación. Lo anterior ha resultado en diversas medidas por parte de los gobiernos sobre las principales fuentes de emisión, normas de calidad del aire en las grandes ciudades y monitoreo de los desechos industriales. Esto a su vez, ha motivado la implementación de distintas tecnologías para el tratamiento de los  $\text{NO}_x$ . En los automóviles de gasolina se han aplicado catalizadores de tres vías que transforman los gases

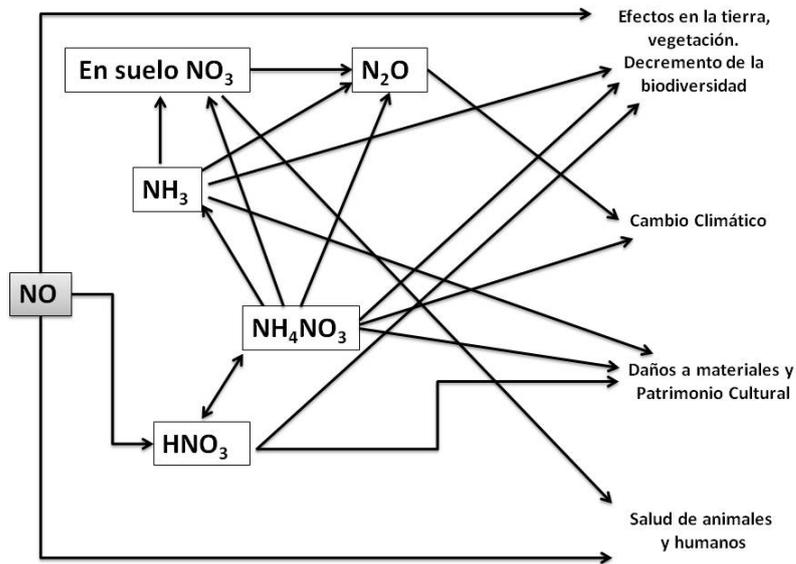


Figura 1.1: Transformaciones del NO y su impacto ambiental [1].

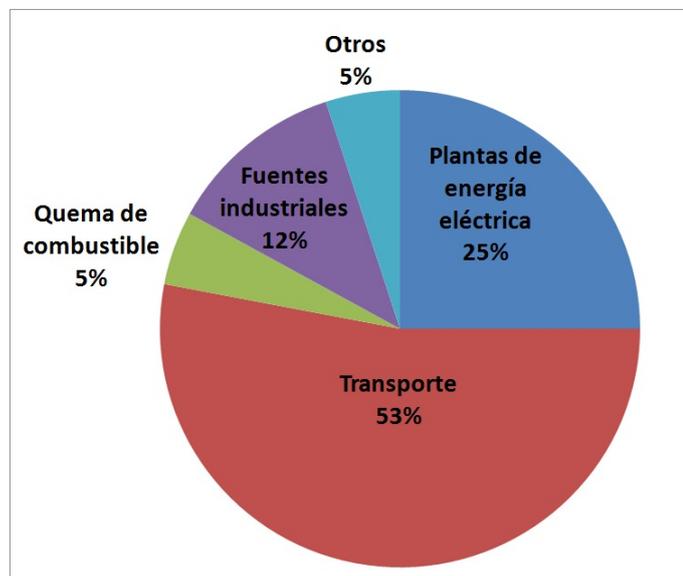


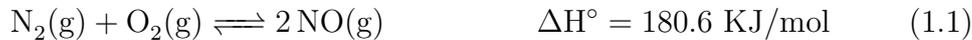
Figura 1.2: Principales fuentes de emisión de NOx [1]

expulsados durante la combustión interna. En motores para transporte de uso pesado también se han modificado las condiciones del proceso de combustión y la eliminación de gases. En la industria se han incorporado catalizadores de

reducción catalítica selectiva (SCR) con amoníaco o urea [14]. Otra medida es modificar los procesos que conllevan a la formación de NO<sub>x</sub>, reduciendo temperaturas de operación o bien modificando las concentraciones de los gases alimentados incluyendo el aire.

### 1.1.1. Termodinámica del óxido nítrico

El NO es un producto indeseable en procesos de combustión, la formación de éste ocurre a temperaturas alrededor de 1300 K [15]. La formación del NO puede verse en términos de su equilibrio con los reactivos N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>:



En condiciones ambientales el equilibrio está desplazado hacia los reactivos, pero cuando la temperatura se incrementa la concentración de NO se eleva de manera exponencial.

Aunque que la descomposición del NO es exotérmica, ecuación 1.2, éste no se descompone debido a la alta energía de activación requerida (~364 kJ/mol). Por esta energía requerida es necesario un catalizador que minimice la barrera energética y facilite la descomposición. En este sentido se han desarrollado y siguen desarrollándose métodos para descomponer el NO tanto en fuentes móviles como estacionarias [14, 15].

Entre las vías catalíticas de descomposición del NO más comunes se encuentran:

- Descomposición directa del NO:



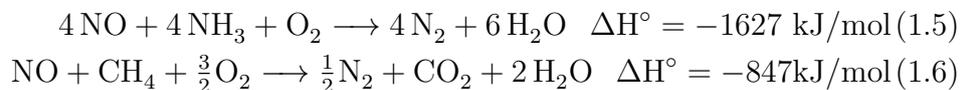
- Reducción de NO por CO. Esta una reacción que ha sido ampliamente estudiada [29] que además está presente en los catalizadores de tres vías:



- Reducción en presencia de H<sub>2</sub>:



- Reducción catalítica selectiva (RCS) de NO:



En la reducción selectiva además del amoníaco la reacción ocurre en presencia de oxígeno y metano.

### 1.1.2. Adsorción y reacción de NO en metales

La adsorción y reactividad de la molécula de NO depende tanto de su configuración electrónica como de la superficie metálica con que interactúa. Debido a su arreglo electrónico ( $\sigma_g^2$ )( $\sigma_u^2$ )( $\sigma_g^2, \pi_u^4$ ) ( $\pi_g^1$ ) el NO presenta un electrón desapareado en el orbital  $\pi_g$  de antiunión, Figura 1.3. Este último orbital es el responsable de la interacción con las superficie catalítica ya que puede donar densidad electrónica o bien puede aceptarla.

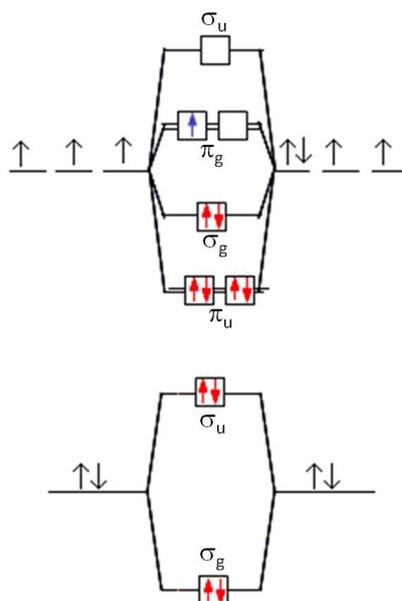


Figura 1.3: Orbitales moleculares ( $\sigma_g^2$ )( $\sigma_u^2$ )( $\sigma_g^2, \pi_u^4$ ) ( $\pi_g^1$ ) de la molécula de NO.

La adsorción del NO puede ser disociativa o molecular dependiendo de la superficie catalítica donde lo haga. En metales nobles la molécula de NO se adsorbe molecularmente a temperatura ambiente. Sin embargo, dependiendo

de la temperatura y el plano o defectos que exponga la superficie el metal puede adsorberse de forma disociativa.

Diferentes estudios han llegado a concluir que el NO se puede adsorber con diferentes geometrías como la lineal, angular o puente como se muestra en la Figura 1.4. Dependiendo de la geometría de adsorción la energía involucrada en la disociación se modifica. Por ejemplo la energía de vibración que presenta el enlace N–O lineal es mayor con respecto a la angular, así la disociación angular se facilita más que la lineal. El NO tiene un electrón sin enlazar en su orbital  $2\pi^*$ , así que en una unión NO-metal se forma un enlace  $5\sigma - d$  dando lugar a una retrodonación del orbital  $d$  del metal al orbital  $2\pi^*$  del NO. De esta manera el enlace N-metal se fortalece mientras que el enlace N–O se debilita. Si el NO obtiene un electrón extra en su orbital de antienlace se convierte en  $\text{NO}^-$  que es isoelectrónico con el  $\text{O}_2$ . La adsorción del  $\text{O}_2$  es de geometría angular y se disocia para formar  $\text{M}=\text{O}$ . De la misma forma cuando la molécula de NO se adsorbe de manera lineal formando  $\text{NO}^-$  cambia su geometría a angular y disocia. Uno de los problemas con el oxígeno disociado sobre monocristales metálicos es que este puede oxidar al metal o bien formar una capa que inhibe el proceso de disociación. Este inconveniente en la descomposición del NO genera la necesidad de utilizar un agente reductor que facilite la remoción del oxígeno superficial en el catalizador [15].

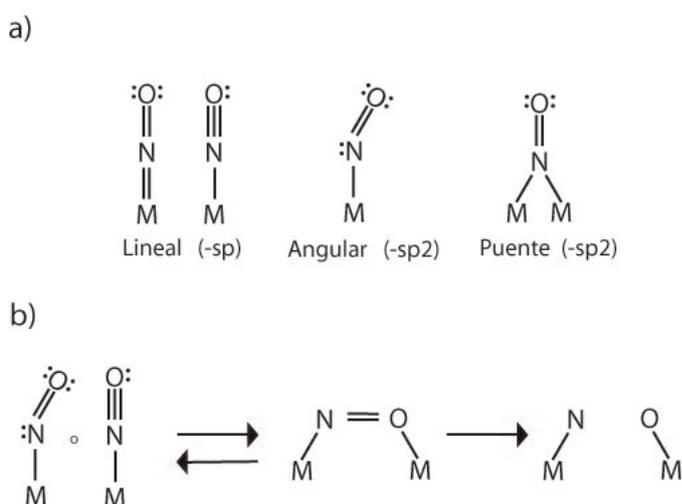


Figura 1.4: a) Modos de adsorción del NO en un metal M. b) Descomposición de NO en un metal M.

La adsorción y descomposición del NO en diferentes metales (Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ni entre otros) depende de la temperatura del sistema,

del grado de cubrimiento superficial, de los planos cristalográficos y de los defectos en superficie. En los catalizadores de tres vías se utilizan Pd, Pt y Rh o aleaciones de éstos, siendo el de mayor actividad el Rh, pero también el de mayor costo. A continuación se presentan estudios realizados en catalizadores monocristalinos de diferentes metales nobles y algunos de ellos en catalizadores soportados. Los estudios sobre monocristales hacen referencia a la interacción del NO con diferentes planos cristalográficos (hkl).

En experimentos de adsorción-desorción realizados en Rh(100), Rh(110) y Rh(111) se observa adsorción molecular a bajas temperaturas y disociación al elevar la temperatura. El cubrimiento máximo de NO que se alcanza en Rh(100) es de 0.65 ML a partir de una exposición de 1.7 L<sup>1</sup>, <sup>2</sup>. En estos experimentos se observa desorción de NO que aumenta con la exposición inicial. La desorción de N<sub>2</sub> se da a dos temperaturas, 446 K y 736 K [19, 20]. El primer máximo se atribuye a la reacción de desproporción con el intermedio NO-N:



En la reacción el asterisco (\*) denota especies adsorbidas en la superficie catalítica.

Estudios más recientes hacen notar que el mecanismo de disociación está fuertemente influenciado por los defectos en superficie y los sitios escalonados, así como por el grado de cubrimiento de NO en la superficie de Rh [21]. Estas influencias son consistentes con estudios DFT, MC y CM [22, 23, 24]. En simulaciones por Monte Carlo también se ha demostrado que el intermedio N-NO es importante, así como la incorporación del paso  $\text{NO}_g + \text{N}^* \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}^*$  en la superficie de Rh. Otro aspecto importante de esta reacción es que bajo ciertas condiciones de temperatura y presión se observa comportamiento oscilatorio en la cinética de la reacción, al igual que la reducción con H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> en Ru y otras superficies [19, 23].

En general la disociación de NO es más difícil en Pt que en superficies de Rh. En el trabajo de Gorte y Schmid [16] se estudió la descomposición de NO en Pt(111), Pt(110) y Pt(100) mediante experimentos de desorción a termoprogramada DTP. Tras adsorber NO en Pt(111) y elevar la temperatura se observó la desorción de NO y menos del 2% de la monocapa se descompone en N<sub>2</sub>. Sobre esta misma superficie se observaron tres máximos de desorción a 400, 340 y 200 K, mismos que indican diferentes estados de adsorción. Sobre la superficie de Pt(100) se observa la desorción de NO, N<sub>2</sub> y una pequeña cantidad de N<sub>2</sub>O que representa apenas el 2% del total de N<sub>2</sub> formado.

<sup>1</sup>1 ML: Una monocapa de Langmuir es igual a 3.8x10<sup>14</sup> moléculas/cm<sup>2</sup> a 273 K [16].

<sup>2</sup>1L: Un Langmuir es igual a 10<sup>-6</sup>torr/s [17]

La desorción de NO se da a 500 K y cuando el cubrimiento aumenta los máximos observados son a 300 K y 150 K. El N<sub>2</sub> desorbe principalmente con un máximo de 510 K y un hombro a 390 K para cubrimientos grandes, este nitrógeno representa alrededor del 50 % de NO disociado. En Pt(110) la desorción de NO se da en un pico muy agudo a 450 K, el N<sub>2</sub> desorbe a 490 K y representa un 15 % del NO disociado. Entre los tres planos expuestos del Pt se concluyó que el Pt(100) es el más activo en la descomposición del NO. En el trabajo de Zemlyanov y colaboradores [18] en experimentos de DTP se observó la desorción de NO entre 350 y 520 K por encima de 0.5 L, con un máximo en 485 K. El N<sub>2</sub> desorbe en un solo pico asimétrico con máximo en 440 K que se recorre a 460 K cuando la exposición de NO aumenta. La desorción de O<sub>2</sub> se da a un máximo de 690 K. En otros trabajos también se ha observado que los sitios que corresponden a planos Pt(210), Pt(310) y Pt(410) descomponen al NO con diferentes energías. En Pt(112) el NO desorbe a 303, 378 y 488 K, los dos primeros picos son semejantes a los que aparecen en Pt(111) y el tercero es semejante a la desorción de Pt(100). El N<sub>2</sub> se desorbe con un solo máximo a 483 K y se atribuye a sitios en terrazas, Figura 1.5, mientras que la desorción del O<sub>2</sub> comienza a los 860 K [25].

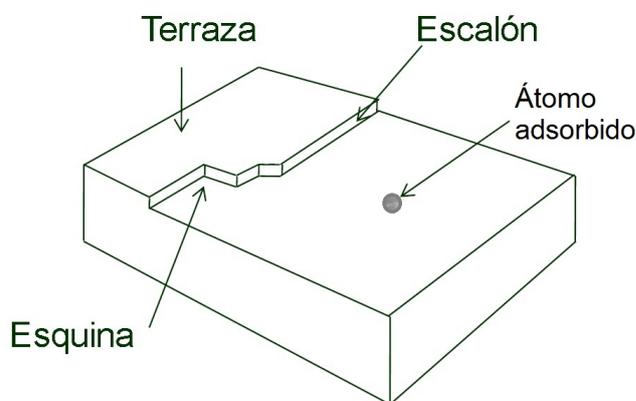


Figura 1.5: Diferentes sitios catalíticos en una superficie metálica.

En el caso de Pd se ha observado que la disociación de NO es altamente sensible a la estructura. Se adsorbe molecularmente y disocia tanto en Pd(100) como en Pd(110). El grado de disociación es mucho mayor en sitios escalón en Pd(111), Pd(112), Pd(331) y Pd(320). Los productos de descomposición son N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O y ambos se desorben alrededor de 500 K [26].

En las siguientes secciones se muestran de manera resumida algunos de los estudios que se refieren a la reducción del NO mediante un agente reductor.

### 1.1.3. Descomposición catalítica de NO con CO

Una de las reacciones catalíticas de reducción de NO más estudiadas es con el reductor CO. Nakao y colaboradores utilizaron espectroscopía IR y quimioluminiscencia para comparar la actividad de la reacción NO+CO en las superficies de Pd(110) y Pd(111) en un intervalo de presiones de  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  torr. En estos experimentos encontraron que la superficie de Pd(111) disocia en menor grado al NO que la superficie de Pd(110) [27]. Por otro lado, Goodman y colaboradores [28] estudiaron esta misma reacción en Pd(111) a una presión mayor a 240 mbar, temperaturas mayores de 500 K y una relación de presiones parciales  $P_{\text{CO}}/P_{\text{NO}} \geq 1.5$ . Bajo estas condiciones observaron la formación de isocianato ( $\text{NCO}^-$ ) y por encima de los 550 K hay un aumento sustancial de la actividad. Entre 590 K y 650 K hay una preferencia en la formación  $\text{N}_2\text{O}$  como resultado de los cambios en la relación  $[\text{NO}]/[\text{CO}]$  [28]. El mismo grupo de Goodman también ha trabajado con catalizadores soportados como Pd/ $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd/ $\text{SiO}_2$ / $\text{Mo}(110)$ , Pd/ $\text{SiO}_2$ / $\text{Mo}(112)$  y Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Ti}(110)$ . En estos trabajos ellos enfatizan el efecto del tamaño, morfología y las interacciones partícula-soporte sobre la reacción.

Para la reacción de NO+CO sobre Pd/MgO(100) se encontró que el paso limitante es la disociación de las especies adsorbidas  $\text{NO}^*$  y que el  $\text{O}^*$  puede reaccionar con el  $\text{CO}^*$  o bien difundir hacia la red del Pd. De igual manera, en este estudio se concluyó que la velocidad de reacción depende de la morfología y tamaño de partícula de Pd así como de las interacciones de este con el soporte. En otro trabajo reportado para esta reacción sobre Rh/ $\text{CeO}_x$ , donde la ceria estaba altamente reducida se observó que los únicos productos de desorción eran  $\text{N}_2$  y CO. También se observó que a temperaturas menores a 400 K no existen interacciones entre  $\text{NO}^*$  y  $\text{CO}^*$ . Por encima de 400 K el  $\text{CO}^*$  reacciona con el  $\text{N}^*$  para formar  $\text{OCN}^*$ , estas especies se desorben por arriba de 600 K como CO y especies  $\text{C}_x\text{N}_y$ . Sobre Pt(100)/Ti/ $\text{TiO}_2$  en condiciones de  $10^{-6} - 10^{-5}$  mbar de los reactivos se observa que la reacción NO+CO se propaga en círculos o anillos y en las zonas de Pt(100) rodeadas por Ti/ $\text{TiO}_2$ . La propagación de estos anillos depende de la geometría de las zonas Pt(100). En catalizadores bimetálicos Pt-Rh se observó una sinergia, es decir su actividad en la reacción CO+NO aumenta comparada con los metales de forma individual. Este aumento en la actividad se debe a que el Pt favorece la adsorción de CO, mientras que el Rh favorece la adsorción del NO [15, 29].

En las superficies de Rh(111) y Rh(100) las energías de activación para la reacción NO+CO son de 29 y 24 kcal/mol respectivamente. Por otro lado la velocidad de reacción en Rh(110) es de 1.3 a 6.3 veces más rápida que en Rh(111). Esto evidencia la sensibilidad de la reacción al tipo de sitio

catalítico. Con respecto a la concentración de reactivos se observó que el comportamiento catalítico depende en mayor medida de la presión parcial de NO. La dependencia en NO se refleja en la formación de N<sub>2</sub>O a temperaturas por debajo de 635 K, cuando la superficie se encuentra principalmente cubierta por NO\*.

En la superficie de Pd(111) se observó que los productos de desorción del NO son N<sub>2</sub> y una pequeña fracción de N<sub>2</sub>O así como el mismo NO. La temperatura de desorción es casi la misma para las tres especies, alrededor de 500 K.

En superficies de platino se han encontrado oscilaciones para esta reacción, tanto en catalizadores soportados como en Pt(100). En condiciones de UAV se ha observado que existe una reconstrucción de la superficie, de (1x1) a (hex), lo cual se asocia con estas oscilaciones [19, 32].

### 1.1.4. Reducción catalítica selectiva con NH<sub>3</sub>

La reducción selectiva de NO con amoníaco en presencia de oxígeno forma agua y nitrógeno molecular. En general la reacción requiere de temperaturas entre 525 K y 725 K. La característica de selectividad se debe a que el amoníaco reacciona específicamente con el NO. Algunos de los productos indeseables son el N<sub>2</sub>O o bien la reacción entre el amoníaco y el oxígeno para formar nuevamente NO.

Uno de los catalizadores más utilizados en esta reacción es el óxido de vanadio dispersado en óxido de titanio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>). Otros catalizadores utilizados en la SCR son los metales nobles soportados, en especial el platino [19].

En las últimas décadas la reacción de NO con NH<sub>3</sub> ha enfatizado su importancia debido al comportamiento dinámico que presenta [29]. En una serie de trabajos de Imbihl y colaboradores [30], en condiciones de ultra alto vacío y en un reactor de flujo se encontró que esta reacción presenta múltiples estados estacionarios, oscilaciones cinéticas y transiciones de fase en la superficie.

## 1.2. Reacción NO + H<sub>2</sub>

La reducción de NO con H<sub>2</sub>, ecuación 1.4, es la reacción de interés para este trabajo. Una de las ventajas que presenta esta reacción frente a las reacciones 1.3, 1.5 y 1.6 es que en ausencia de O<sub>2</sub> usualmente ocurre a temperaturas mucho más bajas.

Como ya se ha mencionado el Rh es más activo hacia la disociación de NO que el Pt, sin embargo en presencia de H<sub>2</sub> la tendencia en actividad es la siguiente: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=85° C) > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=100° C) > Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=190° C). Al igual que en la reacción de NO+CO el paso que determina la velocidad de reacción es la disociación del NO. Esta diferencia en actividades puede deberse a la fuerte adsorción del NO en Rh. A bajas temperaturas esta reacción también puede conducir a la formación de N<sub>2</sub>O o bien en un exceso de H<sub>2</sub> conduce a NH<sub>3</sub>. En Rh se inhibe la formación de NH<sub>3</sub> y esto ocurre debido a la baja adsorción de H<sub>2</sub> [31].

En la superficie de Pt la reacción NO+H<sub>2</sub> procede con algunas particularidades. Se ha observado que la reacción presenta oscilaciones tanto en Pt(100) como en Pt policristalino, sin embargo en Pt(110) y Pt(111) no se observan. En Pt(100) se ha observado que el mecanismo autocatalítico basado en el modelo de vacancias juega un papel importante en la selectividad hacia N<sub>2</sub>O o N<sub>2</sub> [19, 32].

El trabajo de Wolf y Nieuwenhuys [26] mostró que en Pd(111) la reacción NO+H<sub>2</sub> conduce a los productos: N<sub>2</sub> a 600 K, H<sub>2</sub>O a 525 K, NH<sub>3</sub> a 525 K y en pequeñas cantidades a N<sub>2</sub>O, existiendo una competencia en la formación de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> en el intervalo de temperatura de 500-700 K. Lo anterior ocurre para relaciones mayores de H<sub>2</sub>/NO. Para una relación H<sub>2</sub>/NO=2.8 la formación de N<sub>2</sub> es más favorable. Un aspecto importante es que presenta el fenómeno de histéresis en la velocidad de formación de H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>.

El trabajo de Lesley y Schmidt [33] mostró que en una superficie de Pt(100) bajo condiciones de presión entre 10<sup>-6</sup> y 10<sup>-5</sup>mbar es posible observar para esta reacción lo que se conoce como explosiones en superficie. Estas explosiones en superficie son la formación y desorción de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en picos bien definidos con un ancho entre 10 y 15 K, que además ocurren casi de manera simultánea. La desorción de H<sub>2</sub>O ocurre a 390 K y de N<sub>2</sub> a 400 K, de 15-20 K menos que los productos N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en la reacción NO+CO. En estas condiciones de trabajo no hubo formación de N<sub>2</sub>O ni NH<sub>3</sub>. También hubo desorción de NO y H<sub>2</sub> a 500 y 380 K respectivamente.

Sobre la superficie Pt(100) la reacción NO+H<sub>2</sub> bajo ciertas condiciones experimentales de temperatura y presión parcial de los reactivos da lugar a otros fenómenos no lineales como oscilaciones, histéresis o formación de patrones en superficies [34, 35, 36].

### 1.3. Estudios termoprogramados

Moléculas y átomos pueden ser anclados sobre una superficie de dos maneras: por fisisorción (adsorción física) o quimisorción (adsorción química).

En la primera hay una atracción débil del tipo van der Waals del adsorbato con la superficie, la interacción es débil pero de largo alcance y la energía liberada en el desalojo de la superficie es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación del adsorbato, alrededor 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 de manera considerada. En la quimisorción (adsorción química), el adsorbato se ancla al sólido por la formación de un enlace químico en la superficie. Esta interacción es mucho más fuerte que en la fisisorción y en general tiene más requerimientos para la compatibilidad del adsorbato y el sitio de la superficie que en la fisisorción. La quimisorción puede ser más fuerte que los enlaces internos del adsorbato, lo que puede resultar en su disociación sobre la superficie (adsorción disociativa). En algunos casos no muy comunes la adsorción es endotérmica. Conocer las energías del enlace adsorbato-superficie es de crucial importancia para el entendimiento de la cinética de los procesos en la superficie.

Básicamente los procesos para conocer la magnitud de estas fuerzas involucran medir su dependencia con la temperatura y, en general, la velocidad de desorción térmica es un proceso con una dependencia exponencial con la energía. Idealmente las medidas 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 [37].

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

1) Medidas de la velocidad de la desorción de una superficie cuando su temperatura es aumentada de un modo programado, esto es, a través de una rampa de calentamiento caracterizada por una velocidad de calentamiento constante  $\beta$  (desorción termoprogramada DTP).

2) Medidas de la velocidad de desorción de una superficie a temperatura constante, ya sea por la 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 con valores cinéticos determinados de energías de activación.

El experimento DTP como lo muestra la Figura 1.6 está principalmente dividido en dos partes:

- La adsorción de una o más especies sobre la superficie de la muestra a cierta temperatura.

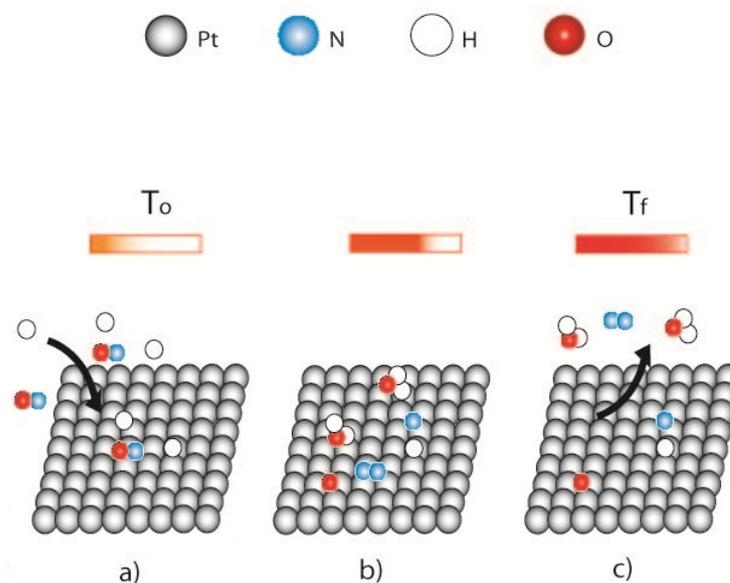


Figura 1.6: Experimento de desorción termoprogramada DTP. a) Los reactivos son adsorbidos sobre la superficie a una temperatura inicial  $T_0$ . b) Las especies adsorbidas reaccionan mientras la temperatura se incrementa  $T = T_0 + \beta t$ . c) Una vez alcanzada una temperatura final  $T_f$  el experimento termina.

- Calentamiento de la muestra de una manera controlada (preferentemente con una rampa de calentamiento lineal) mientras se monitorea la evolución de las especies de la superficie regresando a la fase gaseosa. El monitoreo se sigue con un cromatógrafo de gases y/o un espectrómetro de masas.

Los experimentos de desorción térmica regularmente son realizados en condiciones de UAV, con presiones del orden de  $10^{-10}$  mbar donde la superficie sólo se ve contaminada por gas residual. El incremento en la presión de gas es frecuentemente identificado como la velocidad de desorción. En un sistema cerrado, 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 fuga a una velocidad constante ( $L$ ), el estado estacionario (EE) puede ser descrito en términos de una presión ( $p_{EE}$ ) dentro de la cámara (ecuación 1.7),

$$L = KS p_{eq} \quad (1.7)$$

donde  $K$  representa la constante de proporcionalidad ( $K = 3,22 \times 10^{19}$  /molécula,  $p = 1$  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:

$$A \frac{dN}{dt} + L = KSp + KV \frac{dV}{dt} \quad (1.8)$$

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 1.7, y sustituyendo  $\Delta p$  por  $p - p_{eq}$ , la ecuación de balance de masa puede ser simplificada como:

$$\frac{d\Delta p}{dt} + \frac{\Delta p}{\tau} = a \frac{dN}{dt} \quad (1.9)$$

aquí  $a = A/KV$  y  $\tau = V/S$  es el tiempo de bombeo característico. Dependiendo de la magnitud de  $\tau$  existen dos casos límite: para valores grandes ( $\tau \rightarrow \infty$ ) la velocidad de desorción es proporcional a la primera derivada de la presión con respecto al tiempo ( $dN/dt \propto dp/dt$ ), 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 que estudian la cinética de desorción aparecen en 1930 en 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 [38]. Las medidas directas de la cinética de desorción datan de la década de los 50, con Erlich quien empleaba velocidades altas de calentamiento,  $10^3 K/s$ . Redhead realizó su trabajo basado en la experiencia de Erlich, excepto por la velocidad de calentamiento que era mucho más lenta. Esta simple modificación aumenta la resolución en la observación de múltiples estados de unión del adsorbato. En general usando DTP se ha observado que los procesos de desorción ocurren mediante cinéticas de orden cero, primero o segundo [39]. 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 del adsorbato. La velocidad de desorción de las moléculas queda expresada de la

siguiente manera;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (1.10)$$

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

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_d}{K_\beta T}\right) \quad (1.11)$$

donde  $\nu$  es el factor de frecuencia pre-exponencial,  $E_d$  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 (ML), y entonces la ecuación 1.10 se escribe,

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu\theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{K_\beta T}\right) \quad (1.12)$$

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 [40] ha demostrado que la ecuación de Arrhenius puede ser resuelta de la siguiente manera:

$$E_d = K_\beta T_{max} [\ln[(\nu T_{max}/\beta) - 3.64]] \quad (1.13)$$

Esta es la ecuación de Redhead, 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. Otro método popular ha sido desarrollado por Chan, Aris y Weinberg [41]. Estas expresiones para desorciones de primer orden son:

$$E_d = RT_{max}(-1 + \sqrt{-1 + 5,832(T_{max}/W)^2}) \quad (1.14)$$

$$\nu = (E_d\beta/RT_{max}^2) \exp(E_d/RT_{max}) \quad (1.15)$$

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Monte Carlo Dinámico en simulaciones de reacciones catalíticas

Cuando se simulan los movimientos de átomos y moléculas, el costo computacional está determinado por las vibraciones de los enlaces químicos. Debido a que las energías de activación de las reacciones químicas son generalmente mucho más grandes que la energía térmica <sup>1</sup>, las reacciones químicas tienen lugar en una escala de tiempo que es varios órdenes de magnitud mayor que la vibración de los átomos. Si se desea estudiar la cinética sobre una superficie, es necesario utilizar un método que permita no considerar estos movimientos rápidos.

El método que se emplea en este trabajo permite obviar los diferentes movimientos de átomos y moléculas, considerando el cambio neto de su posición dentro de una red o malla con sitios fijos.

Los átomos o moléculas que se adsorben sobre una superficie catalítica mantienen posiciones bien definidas debido a las fuerzas que interactúan sobre ellos. Estas posiciones son llamadas sitios y corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial del adsorbato. Por ello, los adsorbatos permanecen en promedio la mayor parte del tiempo en estos mínimos. Solamente cuando el adsorbato difunde de un sitio a otro o cuando reacciona se aleja del mínimo de potencial en un período de tiempo muy corto. Por lo tanto, en el método aquí utilizado, en lugar de especificar las posiciones precisas, las orientaciones y configuraciones de todos los adsorbatos, se especifica para cada sitio su ocupación. En este contexto, cualquier proceso elemental puede ser modelado como un cambio repentino en la ocupación de

---

<sup>1</sup> $k_0 = 13.81 \times 10^{-24}[\text{J/K}] = 86.20 \times 10^{-6}[\text{eV/K}]$ : Si  $T = 300 \text{ K}$ , entonces, la energía térmica es del orden de  $kT = 4.143 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.02586 \text{ eV}$

los sitios involucrados. Debido a que ahora los procesos elementales son las reacciones y la difusión, el tiempo en el que un sistema se debe simular ya no está determinado por el movimiento rápido de los adsorbatos. Si la superficie del catalizador tiene algún elemento de simetría translacional en dos dimensiones, o cuando puede ser modelada como tal, los sitios forman una malla regular o red reticular. El modelo aquí utilizado es entonces llamado modelo de gas reticular.

Aunque la cinética juega un importante papel en la catálisis, la teoría se ha restringido principalmente a las ecuaciones de velocidad macroscópicas. Estas ecuaciones asumen implícitamente una distribución aleatoria y homogénea de los adsorbatos en la superficie del catalizador. Sin embargo, efectos como las interacciones laterales, segregación de reactivos, bloqueo de sitios y defectos se describen según convenga. En este sentido el uso de simulaciones MC ha permitido seguir al sistema de reacción a una escala atómica y así estudiar efectos como los mencionados y otros más.

De manera general el método de Monte Carlo consisten en generar o simular variables o procesos aleatorios. En el caso de la Química se emplea a sistemas moleculares. Generalmente se utiliza para calcular valores promedio de las propiedades de estructuras en medios térmicos; distribución de cargas en moléculas; constantes cinéticas de reacción, energías libres, capacidades caloríficas; etc. Entre los métodos Monte Carlo más comunes en la química se encuentran: 1) el Método Clásico, empleado para obtener propiedades termodinámicas; 2) Método Cuántico, para calcular funciones de onda y energías de sistemas cuánticos; 3) Método de la integral a lo largo de la Trayectoria, utilizado para obtener propiedades termodinámicas y constantes cinéticas; 4) Método volumétrico usado para generar volúmenes moleculares y muestras del espacio de fase molecular; y finalmente los Métodos de Simulación como el Monte Carlo Cinético que se utiliza para simular la dinámica de un proceso [70].

El Monte Carlo Dinámico (MCD) y Monte Carlo Cinético (MCC) [10, 42] tienen como corazón la selección al azar de un sitio en la red seguido por la selección de una reacción. La reacción seleccionada es alguna de las semirreacciones o pasos elementales que ocurren en el sistema de reacción. Las distintas constantes de velocidad de estas semirreacciones son incluidas dentro de la probabilidad para su selección. Lo anterior deriva en que algunas veces la semireacción seleccionada puede o no llevarse a cabo. La unidad de tiempo es el paso de Monte Carlo y va como  $1/R$ , donde  $R$  es la suma de las constantes de velocidad o también llamada la velocidad máxima de reacción. Cuando estas constantes de velocidad son dadas a partir de datos experimentales o cálculos, es posible relacionar los resultados directamente con experimentos. La forma más simple de estas constantes de velocidad es

del tipo Arrhenius, ecuación 1.11.

En el método de MCD pueden distinguirse tres partes en la simulación:

1. El modelo que representa al catalizador y a los adsorbatos.
2. La ecuación maestra EM que describe la evolución del sistema en el tiempo.
3. El algoritmo MC que resuelve la ecuación maestra.

La EM es el vínculo con teorías cinéticas, por ejemplo las ecuaciones de velocidad que son macroscópicas y las ecuaciones de reacción-difusión. A continuación se describirá el modelo con el que representamos al catalizador y sus consideraciones utilizadas para la simulaciones por MCD.

### 2.1.1. Modelo del catalizador

Como se mencionó, en el modelo de gas reticular se especifican sitios o coordenadas en una red. Estos sitios representan átomos de la superficie catalítica. En el caso de una superficie Pt(100) los átomos tienen un arreglo cuadrado periódico y en el Pt(111) sus átomos presentan un arreglo hexagonal periódico, como se muestra en las Figuras 2.1 y 2.2 respectivamente. Estos dos arreglos pueden ser tratadas con el modelo de gas reticular. En un arreglo cuadrado periódico, como el mostrado, podemos fijar un átomo y alrededor de él encontraremos 4 primeros átomos vecinos, en el caso del arreglo hexagonal son 6 los primeros vecinos.

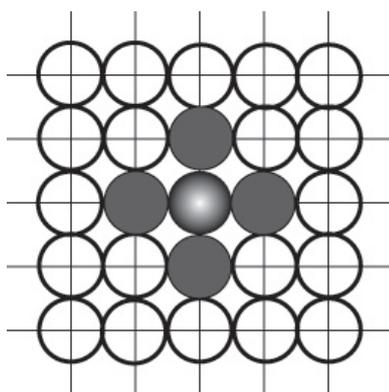


Figura 2.1: Arreglo de una malla cuadrada con cuatro vecinos alrededor de un átomo central

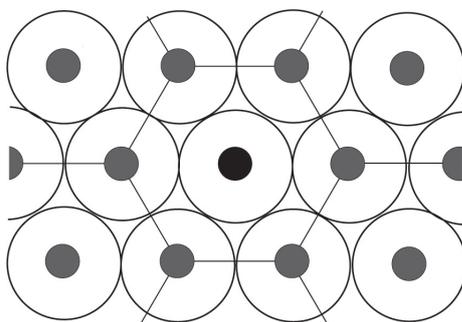


Figura 2.2: Arreglo de una malla hexagonal con 6 vecinos alrededor de un átomo central

Las interacciones con un átomo adyacente pueden ser atractivas, dando lugar a nuevas especies químicas en la superficie, o bien promover la difusión de una especie sobre la superficie o malla.

El modelo de gas reticular se utiliza ampliamente en las simulaciones por MCD. Como se mencionó anteriormente los átomos o moléculas permanecen fijos en una red de coordenadas  $(i, j)$ . Cada una de las coordenadas es etiquetada de manera aleatoria con las especies reactantes. El etiquetado de todos los sitios da como resultado una configuración  $C_\alpha$  o estado del sistema, como se indica en la Figura 2.3 (izquierda). A partir de una configuración dada las interacciones entre las especies pueden dar lugar a nuevas configuraciones en la malla. Una configuración distinta de  $C_\alpha$  sería por ejemplo la configuración  $C_\beta$ , Figura 2.3 (derecha), donde los círculos contiguos en el recuadro han interactuado y dicha interacción da lugar al nuevo etiquetado o configuración. Estas interacciones obedecen a la cinética de la reacción y se van modificando a lo largo de la simulación.

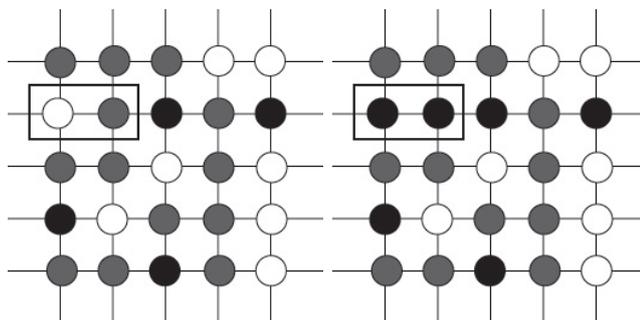


Figura 2.3: Configuración  $C_\alpha$  (izquierda) y  $C_\beta$  (derecha) en una red de arreglo cuadrado periódico

El cambio en el etiquetado lleva a un conteo discreto de principio a fin de

lo ocurrido sobre la superficie durante la simulación. Las reglas de selección para un sitio en la red y una reacción-proceso a efectuarse en la misma se describen en las secciones siguientes.

### 2.1.2. Ecuación Maestra

A continuación se describe de manera breve el fundamento teórico de la Ecuación Maestra (EM) la cual es simulada a través del Monte Carlo Dinámico. Para un mayor entendimiento se sugiere ir al Apéndice I. La evolución de los sustratos sobre la capa es descrita por la EM [10, 42]:

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} [W_{\alpha\beta}P_\beta - W_{\beta\alpha}P_\alpha] \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las configuraciones de la capa adsorbida,  $P_\alpha$  y  $P_\beta$  son la probabilidad de dichas configuraciones y  $W_{\alpha\beta}$  y  $W_{\beta\alpha}$  representan las probabilidades de transición por unidad de tiempo y especifican la velocidad a la cual cambian las configuraciones de los adsorbatos durante la reacción. Estas velocidades de transición tienen formas muy parecida a la constante de velocidad de Arrhenius.

La derivación muestra que la velocidad de transición puede ser escrita como:

$$W_{\alpha\beta} = \frac{k_\beta T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp \left[ - \frac{E_{bar}}{k_\beta T} \right] \quad (2.2)$$

donde  $k_\beta$  es la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck,  $T$  la temperatura, y  $E_{bar}$  la energía de barrera de la reacción que transforma la configuración  $\beta$  en la configuración  $\alpha$ . Las funciones de partición  $Q^\ddagger$  y  $Q$  pueden ser interpretadas como la función de partición del estado de transición y de los reactivos, respectivamente. La derivación de la EM a partir de primeros principios hace posible la aproximación *ab-initio* a la cinética.

Como se mencionó la EM forma un lazo con otras teorías cinéticas. Supóngase que tenemos una propiedad  $X$  del sistema que tiene el valor  $X_\alpha$  cuando el sistema está en una configuración  $\alpha$ , entonces el promedio estadístico, de  $X$  está dado por:

$$\langle X \rangle = \sum_{\alpha} P_\alpha X_\alpha \quad (2.3)$$

La velocidad de cambio de  $X$  está dado por:

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \sum_{\alpha} \frac{dP_{\alpha}}{dt} X_{\alpha} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} P_{\beta} [X_{\alpha} - X_{\beta}] \quad (2.4)$$

El lado derecho de esta expresión es el promedio estadístico del cambio en  $X$  en la reacción  $\beta \rightarrow \alpha$  veces la constante de velocidad de esta reacción. Las ecuaciones de velocidad para los cubrimientos pueden ser derivadas tomando a  $X$  como el número de átomos o moléculas de un tipo determinado. Por ejemplo, supóngase que se tiene una desorción simple:  $A^* \rightarrow * + A_g$ , donde  $A$  es la partícula que desorbe y (\*) es un sitio vacante, si  $A_{\alpha}$  es el número de partículas de  $A$  en la configuración  $\alpha$  tenemos:

$$\theta_A = \frac{1}{S} \langle A \rangle = \frac{1}{S} \sum_{\alpha} P_{\alpha} A_{\alpha}, \quad (2.5)$$

con  $S$  como el número de sitios en el sistema. Ahora la ecuación de velocidad queda:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{1}{S} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} P_{\beta} [A_{\alpha} - A_{\beta}] = -\frac{1}{S} W_{des} \sum_{\beta} A_{\beta} P_{\beta} = -W_{des} \theta_A, \quad (2.6)$$

La expresión en paréntesis cuadrados es 0 si la transición de  $\beta \rightarrow \alpha$  no corresponde a la desorción, por lo tanto  $W_{\alpha\beta} = 0$ , y es de -1 en el sentido contrario. El factor  $A_{\beta}$  resulta del hecho de que existen muchos términos en la suma sobre  $\alpha$  para  $\beta \rightarrow \alpha$  que corresponde a una desorción.

La derivación anterior es exacta. En general las ecuaciones de velocidad están basadas en la llamada aproximación de campo medio (CM). Cuando tenemos la reacción:  $A^* + B^* \rightarrow * + AB^*$  entonces la expresión exacta es:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = -W_{des} N_{AB} \quad (2.7)$$

que contiene el factor  $N_{AB}$  que permanece para el promedio estadístico del número de pares A-B. La ecuación de velocidad se obtiene usando  $N_{AB} = Z\theta_A\theta_B$ , donde  $Z$  es el número de coordinación de la malla ( $Z = 4$  para una malla cuadrada o  $Z = 6$  para una malla hexagonal). Esta aproximación asume que las especies A y B están distribuidas de manera aleatoria sobre el sustrato.

La probabilidad total se conserva, puesto que:

$$\frac{d}{dt} \sum_{\alpha} P_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{dP_{\alpha}}{dt} = \sum_{\alpha\beta} [W_{\alpha\beta} P_{\beta} - W_{\beta\alpha} P_{\alpha}] = 0 \quad (2.8)$$

La ecuación maestra puede derivarse a partir de primeros principios y por lo tanto forma una base sólida para todo el trabajo subsecuente.

Existen también otras ventajas:

- La deducción de la ecuación maestra provee expresiones para las probabilidades de transición que pueden ser calculadas con métodos de la química cuántica, esto hace posible la realización de cálculos ab-initio de la cinética de procesos catalíticos.
- Existen diferentes algoritmos para realizar las simulaciones Monte Carlo, todos aquellos que se derivan de la ecuación maestra dan resultados que son estadísticamente idénticos.
- El método Monte Carlo permite resolver la Ecuación Maestra, sin ser el único.

### 2.1.3. Algoritmo Monte Carlo

La simulación por MCD es un poderoso método numérico para resolver la EM de manera exacta. Dentro de estas simulaciones existen diferentes variantes en el algoritmo, dando lugar a diferentes MCD. El MCD parte de una configuración con características seleccionadas, como se describió en la sección anterior. A partir de esta configuración, una lista de posibles cambios son efectuados, donde dichos cambios corresponden con el mecanismo de reacción [10, 42].

Uno de los métodos más simples es el Método de Primera Reacción (MPR). Este consiste en generar una lista de posibles reacciones para cada configuración así con un tiempo de ocurrencia para cada reacción. Si la constante de velocidad es independiente del tiempo y el tiempo actual es  $t$ , entonces la reacción  $\beta \rightarrow \alpha$  ocurrirá al tiempo  $t + \Delta t$  con  $\Delta t = -(1/W_{\alpha\beta}) \ln r$ , donde  $r$  es una desviación aleatoria del intervalo unitario. La lista de todas las reacciones es ordenada de acuerdo al tiempo de ocurrencia, y la configuración es modificada de acuerdo con la primera reacción en la lista. Esto conduce a una nueva configuración y a un nuevo tiempo y nuevamente todo el proceso se repite. El método MPR puede ser aplicado a cualquier sistema sin embargo no es muy eficiente.

Un método alternativo a MPR es en lugar de generar un tiempo para cada reacción sólo se genera para la primera reacción. Si  $W_k$  es la constante de velocidad de la reacción  $k$  y existen  $N_k$  reacciones posibles de este tipo, entonces la primera reacción ocurre al tiempo  $t + \Delta t$  con  $\Delta t = -(1/\sum_k N_k W_k) \ln r$ . El tipo de reacción es seleccionada de manera aleatoria con una probabilidad proporcional a  $N_k W_k$ . Otra alternativa es buscar sobre la superficie de

manera aleatoria una reacción de este tipo. Una vez que se realiza esto, una nueva configuración aparece y un nuevo tiempo se obtiene. Este método se conoce como Método del Paso de Tiempo Variable (MPTV). En este modelo el máximo de reacciones tipo  $k$  es igual al número de sitios  $S$ .

Otra manera de proceder es considerar la selección al azar de la reacción con probabilidad proporcional a  $W_k$ , y la selección también al azar de un sitio  $S$  para la reacción. Si la reacción es posible en el sitio entonces la configuración se modifica, de lo contrario permanece sin cambio y en cualquier caso el tiempo se actualiza como  $t + \Delta t$ . El cálculo de  $\Delta t$  se genera como  $-(1/S \sum_k W_k)$ . Este método es conocido como Método de Selección al Azar (MSA).

El método MSA es utilizado en este trabajo para resolver la ecuación maestra y simular los experimentos DTP y reacción termoprogramada (RTP). A continuación se detalla la metodología empleada paso por paso:

- A. Parámetros como la temperatura inicial  $T_i$ , la velocidad de calentamiento  $\beta$ , tamaño de la red  $l$  y número de adsorbatos iniciales,  $\theta_{inicial}$ , son fijados.
- B. Una matriz de tamaño  $(l \times l)$  con elementos  $(i, j)$  es creada y cada uno de sus elementos es numerado desde 1 hasta  $S$ . Por ejemplo la matriz  $A$  con  $l = 3$  y  $S = 9$ :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{bmatrix}$$

Una vez creado y numerado el arreglo matricial el primer paso dentro del esquema de reacción es la adsorción de reactivos que dentro del algoritmo se ejecuta como: 1) un número entero<sup>2</sup>  $\chi$  entre 1 y  $S$  es seleccionado al azar, 2) el sitio  $\chi$  es etiquetado con alguna molécula o átomo, NO o H, si es el caso RTP, en el caso DTP sólo NO, 3) los incisos anteriores se repiten hasta que el número de átomos en la superficie corresponde a una fracción inicial  $\theta_{inicial}$  deseada para la simulación. Los sitios no ocupados se etiquetan como vacíos (V). Para la matriz  $A$  si  $\chi = 2$  entonces:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 : NO & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{bmatrix}$$

---

<sup>2</sup> $\chi$  es una variable aleatoria con distribución de probabilidad uniforme.

y si la fracción  $\theta_{inicial}$  es 1/3 la configuración inicial de la matriz puede quedar de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} 1 : V & 2 : NO & 3 : V \\ 4 : NO & 5 : V & 6 : V \\ 7 : V & 8 : V & 9 : NO \end{bmatrix}$$

La adsorción de los reactivos es el primer paso en la reacción que se lleva a cabo en la superficie catalítica.

- C. Un sitio  $\chi$  de la red es seleccionado.
- D. Una reacción  $i$  es seleccionada de un conjunto de reacciones con probabilidad  $W_i/R_t$ , donde  $R_t = \sum_i W_i$ . Este conjunto de reacciones corresponde a cada uno de los pasos elementales que ocurren sobre la superficie catalítica, donde las  $W_i$  tienen la forma:

$$W_i = \nu_i e^{-E_i/RT} \quad (2.9)$$

siendo  $\nu_i$  y  $E_i$  el factor de frecuencia y la energía de activación que corresponden a cada uno de los pasos elementales. Si la reacción ocurre, un nuevo etiquetado se realiza en los sitios correspondientes y una nueva configuración del sistema es obtenida.

- E. El tiempo  $t$  se incrementa un  $\Delta t$  de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta t = -\frac{\ln \xi}{SR} \quad (2.10)$$

en donde  $\xi$  es un número seleccionado al azar de acuerdo a una probabilidad uniforme en el intervalo (0,1).

- F. Los pasos C, D y E se repiten hasta que  $\Delta t$  es igual a 1, en este momento la temperatura  $T$  se incrementa como:

$$T = T_0 + \beta \Delta t \quad (2.11)$$

- G. Se calcula el cambio en número de especies ( $\Delta X$ ) en la superficie:

$$\Delta X = X_t - X_{t-1} \quad (2.12)$$

- H. Se recalculan las  $W_i$  y  $R$ .

- I. Los pasos C, D, E, F, G y Hse repiten de manera cíclica hasta que  $T=T_{max}$ .

En la Figura 2.4 se muestra el diagrama de flujo que condensa los pasos ya mencionados.

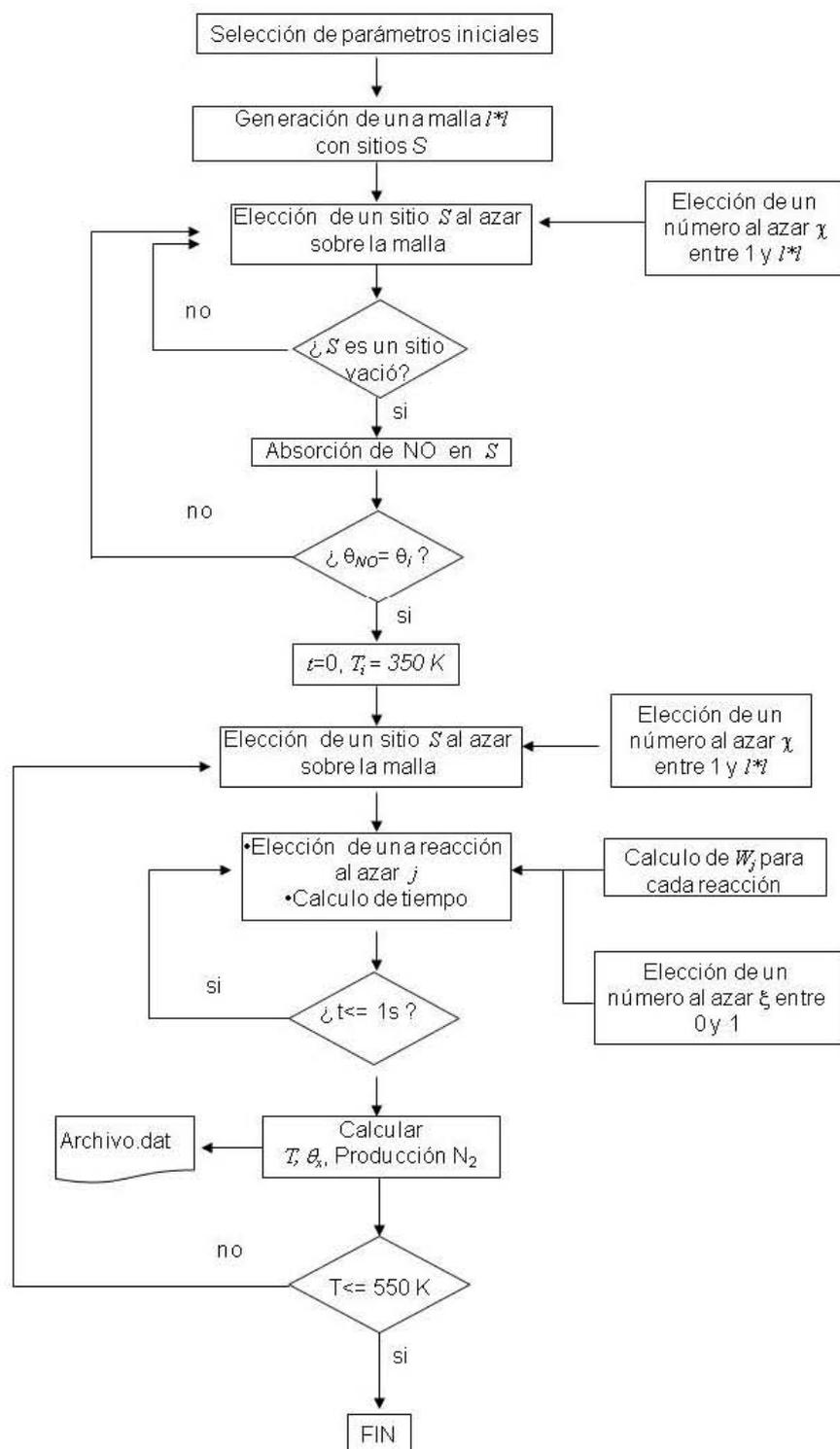


Figura 2.4: Diagrama de flujo del algoritmo MCD utilizado en este trabajo.



# Capítulo 3

## Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados de las simulaciones por MCD. Las primeras corresponden a la desorción termoprogramada de NO (DTP) y a la reacción termoprogramada de NO + H<sub>2</sub> (RTP). Ambas simulaciones se realizaron considerando como superficie catalítica la cara (100) del Pt.

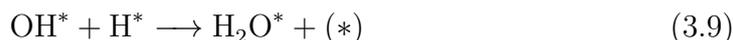
El estudio DTP se realizó a través de una simulación de cinco pasos elementales, reacciones 3.1 - 3.5:



Estos pasos engloban la descomposición de NO\* en la superficie y como único producto se considera N<sub>2</sub>. Se estudió el efecto de la difusión de los reactivos en los perfiles DTP, la influencia de la concentración inicial de NO en la superficie, y la influencia de las interacciones laterales sobre la energía de activación ( $E_i$ ) para cada paso elemental y en la cinética global de la reacción.

La segunda sección corresponde a la reacción de NO + H<sub>2</sub> en Pt(100), R<sub>x</sub>TP. Esta simulación se realizó a través de un mecanismo de diez pasos elementales. Los primeros cinco son los mismos que en el DTP y los cinco

restantes involucran las reacciones con  $H_2$ :



En específico se estudió la *explosión en superficie* asociada a esta reacción. Los pasos elementales utilizados en estas simulaciones son un mecanismo de reacción simplificado tomado de las simulaciones por CM de Makeev [6]. Ambas simulaciones fueron realizadas en mallas de 700 por 700 y los resultados son comparados con aquellos reportados en la literatura.

La tercera sección corresponde al estudio DTP en el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>. El trabajo abarca la parte experimental, síntesis y caracterización del catalizador, así como la obtención de los perfiles DTP. Las simulaciones por MCD para esta sección consideran la naturaleza policristalina de la fase activa, Pt. Se considera que el Pt expone principalmente dos caras, la (100) y la (111). De esta manera se estudió la contribución de los diferentes sitios activos que forman la superficie de este catalizador.

### 3.1. Desorción termoprogramada DTP

Una manera de estudiar la adsorción, descomposición y las reacciones de las diferentes especies en superficie es a través del análisis de la cinética de desorción. De la misma forma, análisis sistemáticos de este tipo bajo diferentes condiciones experimentales permiten estimar parámetros cinéticos. El estudio puede llevarse a temperatura constante o modificarla a través de una rampa de calentamiento lineal  $T(t) = T(0) + \beta t$  donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento. Estos estudios son conocidos como desorción termoprogramada, DTP [43, 44].

En el caso del NO se han realizado numerosos estudios experimentales DTP, tanto en monocristales como en catalizadores soportados, todos ellos bajo condiciones experimentales diferentes. Algunos de estos estudios son los realizados por Gorte y Schmit [16] para una superficie de Pt(100) y una velocidad de calentamiento de 15 K/s. En este trabajo la desorción de N<sub>2</sub> se observa entre 350 y 550 K, este intervalo de temperatura depende principalmente de la exposición inicial a NO(g). Conforme la exposición aumenta los máximos en desorción de N<sub>2</sub> se desplazan a temperaturas mayores. Estos mismos autores reportan para una superficie de Pt(110) y una velocidad de

calentamiento de 9 K/s, una desorción de  $N_2$  entre 450 y 550 K. En estas condiciones conforme aumenta la exposición inicial de NO el máximo se desplaza a temperaturas menores. Sagisawa y colaboradores [25] muestran que para una superficie de Pt(112), calentamiento de 5 K/s y diferentes tiempos de exposición a NO, la desorción de  $N_2$  va de 400 a 580 K y el máximo se mantiene a la temperatura de 483 K. Otros ejemplos son los reportados por Zemlyanov [18] y Lesley [33], mismos que se discutirán más adelante. Además del platino otros metales como el Rh son utilizados en la descomposición de NO, por ejemplo Root y colaboradores [45] reportan que en una superficie de Rh(111) la desorción de  $N_2$  se observa desde 400 y hasta 800 K con un máximo alrededor de 650 K. Conforme la exposición inicial de NO aumenta aparece un hombro a temperaturas menores del máximo.

En esta sección se estudia la evolución en función de la temperatura de una monocapa de NO adsorbida en una superficie de Pt(100). El mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood [46, 47] corresponde a las reacciones 3.1-3.5. Este esquema representa la adsorción de  $NO_{gas}$ , reacción 3.1, en la superficie de Pt(100). Los sitios catalíticos (\*) equivalen en la simulación a una coordenada dentro de una malla de tamaño  $l \times l$  que representa toda la superficie catalítica. Esta adsorción ocurre de manera aleatoria sobre las coordenadas de la malla a una temperatura por debajo de los 350 K. La adsorción de NO es molecular [2, 48] por lo que requiere de un sólo sitio libre en la superficie. La adsorción ocurre hasta que un número determinado de moléculas es alcanzado,  $\theta_{NO}$  inicial. Una vez formada la capa de  $NO^*$  la temperatura se incrementa a una velocidad  $\beta$  y las reacciones 3.2 a 3.5 ocurren con una probabilidad  $W_i$  que es función de los parámetros cinéticos  $E_i$  y  $\nu_i$  (2.9) de cada paso elemental que se muestra en la cuadro 3.1. Además de estos pasos elementales la difusión de las especies adsorbidas  $NO^*$  y  $N^*$  se considera dentro de los posibles procesos en superficie. La difusión ocurrirá cuando un sitio contiguo en la malla se encuentre libre. En experimentos DTP se ha observado que la desorción de  $O_2$  de la superficie catalítica, Pt o Pd, es alrededor de 700-900 K, lo que indica que el enlace Pt-O es muy estable a bajas temperaturas [2, 33], por este motivo la difusión de  $O^*$  no se considera al igual que la formación  $O_2$ . La formación de  $N_2O$  no se ha considerado debido a que experimentalmente se observa en pequeñas cantidades y bajas temperaturas [2, 48]. El principal producto de este experimento DTP es el  $N_2$ , que como ya se mencionó en párrafos anteriores [16, 18, 25, 33, 48] tiene como características principal la desorción entre 350 y 550 K, un máximo alrededor de los 500 K y cuanto mayor sea la exposición inicial de  $NO^*$  la temperatura del máximo se modifica ligeramente. Estas características pueden modificarse o aparecer algunas otras debido a las condiciones experimentales. La formación de  $N_2$  evidencia la selectividad del catalizador hacia la descomposición del NO.

Los parámetros utilizados en la simulación se presentan en el cuadro 3.1, con estos valores se calculan las  $W_i$  por medio de la ecuación 2.9 dentro del programa. Tanto las energías de activación  $E_i$  como los factores de frecuencia  $\nu_i$  han sido tomados de la literatura [16, 33, 48]. En algunos casos los valores de la literatura están modificados en no más de 5 KJ/mol, con el objetivo de modificar los máximos de desorción.

Cuadro 3.1: Parámetros cinéticos para las velocidades de transición  $W_i$

Reacción	Ea (kJ/mol)	$\nu$ (s-1)
R 3.2	154.9	1.7e15
R 3.3	119.1	2.0e16
R 3.4	100.5	1.3e11
R 3.5	120.25	2.0e15

Una vez fijados estos parámetros para las  $W_i$ , cuadro 3.1, se modifica la cantidad inicial de moléculas de  $\text{NO}^*$  en la superficie de Pt(100),  $\theta_{\text{NO}}$ . Esto llevó a una serie de simulaciones cuyas  $\theta_{\text{NO}}$  iniciales fueron 0.25, 0.38, 0.5, 0.65, 0.7, 0.75 y 0.8. De la misma forma se evaluó la difusión y las interacciones laterales.

### 3.1.1. Difusión

La Difusión juega un papel muy importante en los fenómenos catalíticos, pues permite que dos o más especies se encuentren para reaccionar. Se ha observado que cuando la presión en la fase gas se incrementa la difusión disminuye debido a la modificación del empaquetamiento de las especies en la superficie, en el caso contrario se observa una importante contribución de la difusión sobre la superficie catalítica [49]. De manera experimental la difusión puede ser controlada ya sea por las presión de los gases, tamaño del cristal y, si el material es poroso, por el tamaño de poro [43]. En campo medio la cinética se estudia por medio de un modelo de reacción-difusión, donde la difusión sigue la ley de Fick, dicho modelo se resuelve a través de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales  $EDP's$ . En muchos de los casos puede asumirse la homogeneidad del sistema, entonces el término que corresponde a la difusión se elimina y se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias  $EDO's$  [49], que es más fácil de resolver. En general se observa que la relación entre las velocidades de los pasos elementales en una reacción y la difusión de los adsorbatos varía en un intervalo muy amplio. En algunos casos se puede decir que la difusión no requiere una energía de activación debido a que sólo requiere una pequeña fracción de energía, del 10 al 30 %

comparado por ejemplo con la energía de desorción. En términos de tiempo un paso elemental requiere  $10^{-4}$ s mientras que el tiempo requerido para la difusión es mucho menor. Por las razones anteriores no se considera a la difusión como un paso limitante en la velocidad de reacción. En el caso de las simulaciones por MC la relación entre las velocidades de transición de difusión y las de cualquier otro paso elemental llega a ser de  $10^9$ , en estos términos las simulaciones por MC pasarían la mayor parte del tiempo simulando la difusión de las especies. Sin embargo no es un paso que deba despreciarse y sí debe encontrarse valores apropiados para las  $W_D$  que permita llegar a resultados congruentes con los datos experimentales.

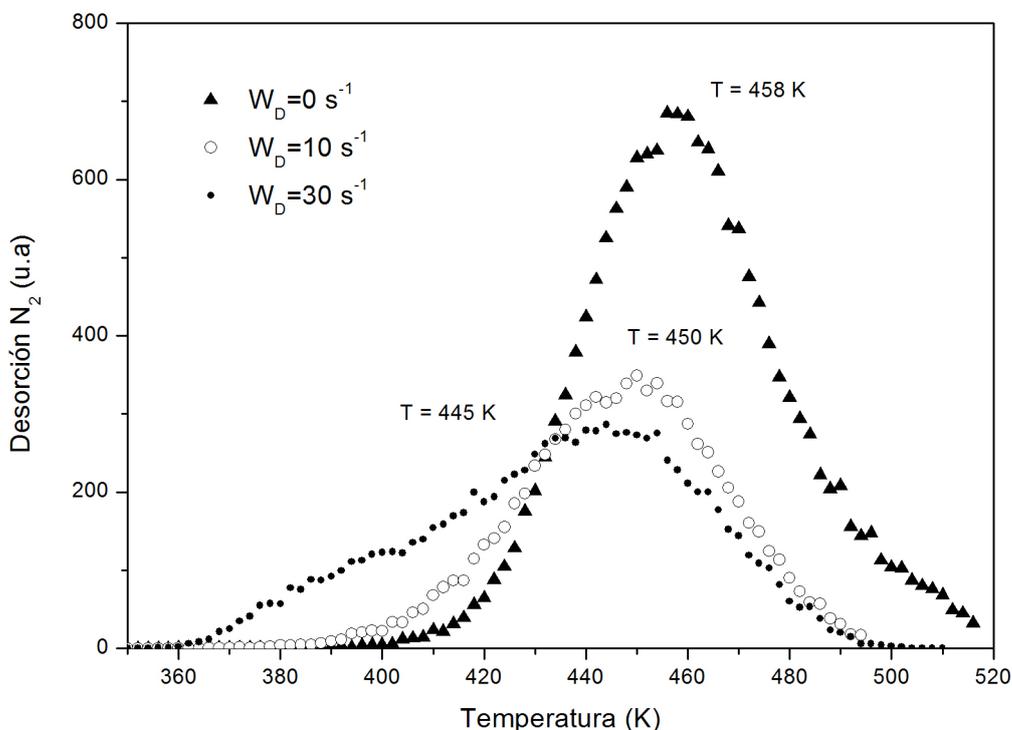


Figura 3.1: Desorción de  $N_2$  en simulación DTP de NO en Pt(100) bajo diferentes velocidades de transición  $W_d$  para la difusión.

En la Figura 3.1 se muestran perfiles DTP para un valor inicial de monocapa  $\theta_{NO} = 0,25$  y diferentes valores de las  $W_D$ . Como ya se mencionó, las especies que difunden son el  $N^*$  y el  $NO^*$ . Los valores para las velocidades de transición son las mismas para ambas especies.

Para analizar el efecto de la difusión de las especies en el espectro DTP consideramos tres casos, cuando  $W_D$  es igual a 0, 10 y  $30s^{-1}$ . La primera  $W_D = 0s^{-1}$  se representa con triángulos negros en la gráfica, la curva de

desorción de  $N_2$  va desde 400 K y se extiende hasta más allá de 520 K con un máximo en 458 K. El segundo caso  $W_D = 10s^{-1}$  se representa con círculos abiertos, bajo esta velocidad de transición la desorción de  $N_2$  va desde 390 K hasta nuevamente 490 K y un máximo en 450 K. El tercer valor probado con  $W_D = 30s^{-1}$  en círculos negros muestra un cambio significativo en el perfil de desorción, pues este va de 360 K a 500 K y su máximo en 445 K. Comparando los tres perfiles de desorción se observa primero que el máximo de desorción se recorre a temperaturas menores cuando la difusión aumenta, al mismo tiempo que la altura de los picos disminuye. Con difusión la formación de  $N_2$  se da desde menores temperaturas con respecto al caso sin difusión. Sin difusión las curvas son simétricas con respecto al máximo, con difusión se alarga hacia temperaturas menores. Lo anterior puede explicarse en términos de los encuentros entre  $N^*$ ; sin difusión los  $N^*$  deben estar adyacentes y esto ocurre cuando la fracción  $\theta_N$  es grande, por el lado contrario si hay difusión de la especie, los átomos que se encuentran lejanos pueden moverse y encontrarse aun a pequeñas fracciones. Por lo anterior, la formación de  $N_2$  cuando hay difusión se favorece desde menores temperaturas.

Las simulaciones mostradas en la Figura 3.1 demuestran que la difusión juega un papel importante en las simulaciones por MCD. Debido al detalle con que esta técnica pretende reproducir el fenómeno catalítico la difusión no puede ser omitida.

Además de estos tres valores para  $W_D$  (0, 10 y  $30s^{-1}$ ) se realizaron simulaciones para valores mayores de la misma. En estas simulaciones se encontró que el efecto sobre la formación de  $N_2$  no se modifica y el tiempo computacional sí. Por este motivo las simulaciones que se presentan en adelante consideran la difusión de las especies  $N^*$  y  $NO^*$  con los valores de  $W_i = 30s^{-1}$ .

### 3.1.2. Interacciones laterales

Cuando un adsorbato tiene vecinos su enlace a la superficie y su reactividad suelen ser modificados. Los parámetros  $\nu$  o  $E_a$  se modifican y la expresión de velocidad de un paso elemental empiezan a verse modificados de manera marcada por estas interacciones adsorbato-adsorbato. Generalmente las interacciones entre adsorbatos,  $I_{ad}$ , son del tipo repulsivas y el efecto será mayor cuanto mayor sea el número de vecinos a una especie dada. Se observa que para sistemas catalíticos a presiones altas (recordemos que para monocristales las presiones de trabajo son menores a  $10^{-10}mbar$ ) las  $I_{ad}$  son mayores, esto se relaciona directamente con el número de especies en superficie.

Determinar los valores o la dependencia de  $\nu$  y  $E_a$  debido a estas  $I_{ad}$

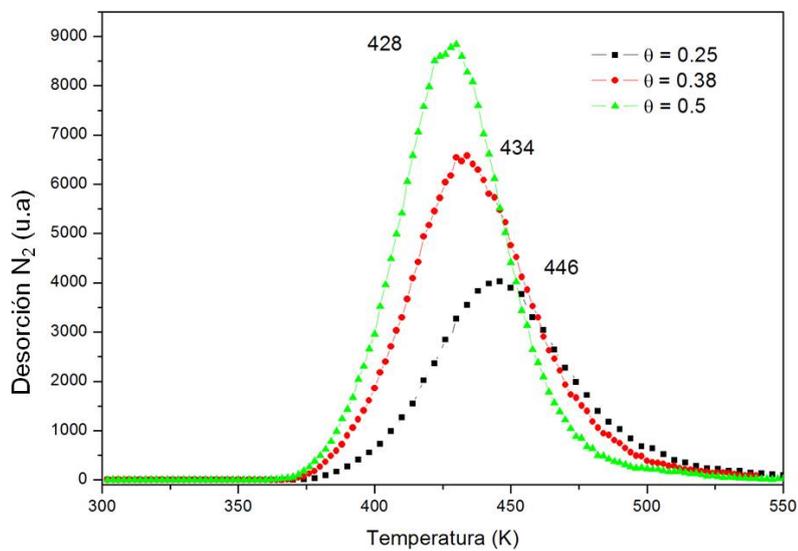


Figura 3.2: DTP de NO en Pt(100). Desorción de  $N_2$  para cubrimientos pequeños, 0.25, 0.38 y 0.5.

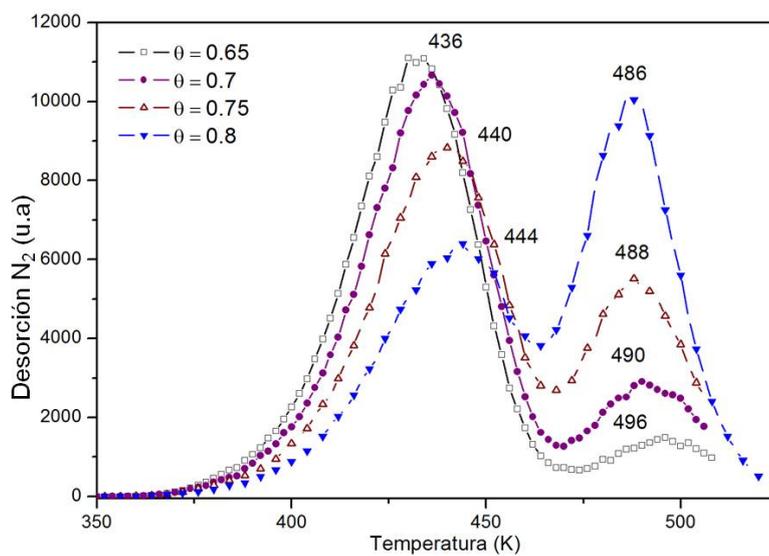


Figura 3.3: DTP de NO en Pt(100). Desorción de  $N_2$  para cubrimientos mayores, 0.65, 0.7, 0.75 y 0.8.

o bien a la concentración de reactivos en la superficie, llega a ser difícil de

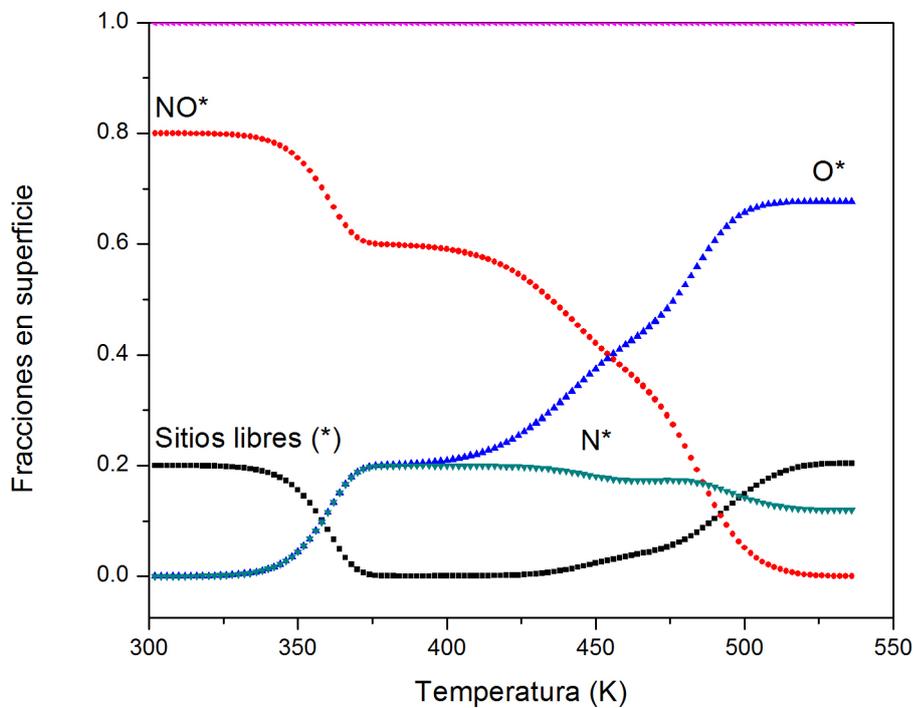


Figura 3.4: Fracciones de las especies en superficie para la DTP de NO en Pt(100).  $\theta_{NO}$  inicial de 0.8.  $I_{ad} = 0$

manera experimental. Una alternativa de cálculo para estos parámetros son los métodos computacionales. Cálculos cuánticos podrían estimar los valores de estos parámetros o bien ajustes sobre los perfiles DTP de las ecuaciones que describen la cinética de la reacción, como aquellas utilizadas en campo medio [44]. Las simulaciones por MC permiten evaluar estas interacciones laterales de manera local permitiendo dar cuenta de su influencia a lo largo de un experimento DTP. Las siguientes simulaciones comprenden el estudio del efecto de las interacciones laterales entre los adsorbatos y su efecto tanto en la cinética de la reacción como en las simulaciones mismas. El efecto de las interacciones sólo se considera sobre la  $E_a$  como un ajuste que depende del número de vecinos.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran las simulaciones realizadas a diferentes  $\theta_{NO}$  iniciales donde no se han considerado interacciones entre los adsorbatos,  $I_{ad} = 0$ . La Figura 3.2 muestra los perfiles DTP para cubrimientos de 0.25, 0.38 y 0.5, conforme  $\theta_{NO}$  se incrementa la desorción del  $N_2$  y el

máximo se desplaza hacia temperaturas menores, va de 446 K para  $\theta_{NO} = 0.25$  hasta 428 K para  $\theta_{NO} = 0.5$ . En  $\theta_{NO} = 0.65$ , Figura 3.3, la temperatura del máximo también baja y además para este cubrimiento se observa un segundo pico con un máximo alrededor de 500 K. En estos cubrimientos mencionados las curvas DTP muestran asimetría positiva. En la literatura se describe que para experimentos en Rh(100) la desorción de  $N_2$  se observa de esta manera [50]. En los experimentos de Zemlyanov [18] de NO sobre Pt(100) el máximo de los perfiles se desplaza ligeramente a temperaturas mayores con respecto a Rh(100).

En la Figura 3.3 se muestran los perfiles para cubrimientos iniciales 0.65, 0.7, 0.75 y 0.8. En estos perfiles DTP se puede ver que conforme el cubrimiento inicial aumenta un segundo pico de desorción crece alrededor de 490 K. Sobre el primer pico de desorción para estos mismo perfiles es posible ver que el máximo ahora se recorre hacia temperaturas mayores cuando el cubrimiento inicial aumenta. Una vez que se empiezan a apreciar dos curvas de desorción para cubrimientos que van por encima de 0.6, el primer pico de desorción disminuye en altura cuando  $\theta_{NO}$  incrementa y el segundo pico incrementa su altura y área bajo la curva. En general de estas dos gráficas es posible ver dos etapas de formación y desorción de  $N_2$ , la primera etapa es favorecida por los sitios libres en la superficie catalítica y la segunda a la difusión de los  $N^*$  que se encuentran lejanos sin reaccionar. Sin embargo como ya se mencionó experimentalmente en [18] y [50], la desorción de  $N_2$  ocurre en un solo pico. Lo anterior subraya la necesidad de un elemento más para un mejor ajuste con los experimentos y una completa descripción de los perfiles DTP.

Para concluir este análisis, la Figura 3.4 muestra las especies en superficie para un cubrimiento inicial  $\theta_{NO} = 0.8$ , en ella se observan dos etapas de descomposición del  $NO^*$  la primera entre 350 y 375 K, la segunda que se prolonga más y va desde 415 hasta 500 K, ésta misma etapa presenta dos puntos de inflexión. La descomposición de  $NO^*$  da lugar a  $N^*$  y  $O^*$ . El  $N^*$  alcanza una fracción máxima de 0.2 y lentamente se consume en la formación de  $N_2$ , al igual que el  $NO^*$  el consumo se da en dos etapas mientras que el  $O^*$  permanece en la superficie.

Una vez considerado el caso más simple donde la cinética de la reacción no depende de las interacciones entre adsorbatos, y cuyos resultados no se ajustan a los resultados experimentales, lo siguiente será considerar la influencia de las  $I_{ad}$ . El caso estudiado será el efecto sobre las  $E_{a_i}$  de los pasos elementales involucrados. La manera en que  $E_a$  se modifica para cada paso elemental  $i$  es de la siguiente forma:

$$E_a = E_a^o - \sum I_{ad} \quad (3.11)$$

donde  $E_a^o$  es la energía de activación inicial del paso elemental, cuadro 3.1, y  $\sum I_{ad}$  es la suma de las interacciones que se muestran en el cuadro 3.1.2 para cada paso elemental. La energía de interacción afecta sumando o restando 1 kJ a la  $E_{ai}$  por vecino que interactúa según el tipo de reacción que se trate [6]. En la Figura 3.5 se muestra la desorción de  $N_2$  para un cubrimiento inicial

Cuadro 3.2: Interacciones laterales en cada uno de los paso elementales para la simulación DTP

Reacción	NO*	N*	O*
3.2	-1	-	-1
3.3	+1	-	+1
3.4	-	-1	-
3.5	-	-	-

de 0.8, en la parte inferior se muestra el caso sin interacciones y sobre este perfil se muestran la contribución de las interacciones laterales por separado sobre cada uno de los pasos elementales, y finalmente en la parte superior de la Figura se muestra una simulación que considera la contribución de todas las interacciones anteriores. En esta misma Figura es fácil observar que la cinética depende de manera global de las interacciones en todos los pasos elementales.

En la Figura 3.6 se contraponen las fracciones en superficie para un cubrimiento inicial  $\theta_{NO} = 0.8$  para simulaciones con y sin interacciones. En círculos negros se muestran las fracciones en superficie cuando no existen interacciones que son iguales a las presentadas en la Figura 3.4. En líneas continuas se presentan las fracciones cuando se consideran interacciones. En ambos casos la descomposición de  $NO^*$  ocurre en dos etapas, sin embargo cuando se consideran interacciones la primera etapa comienza unos grados más arriba y la segunda etapa se da de manera continua, lo que no ocurriría para esta misma etapa sin interacciones. Esto logra concordar bien con el perfil de desorción de  $N_2$  con interacciones, la desorción ocurre en un solo pico con un ligero hombro a temperaturas menores.

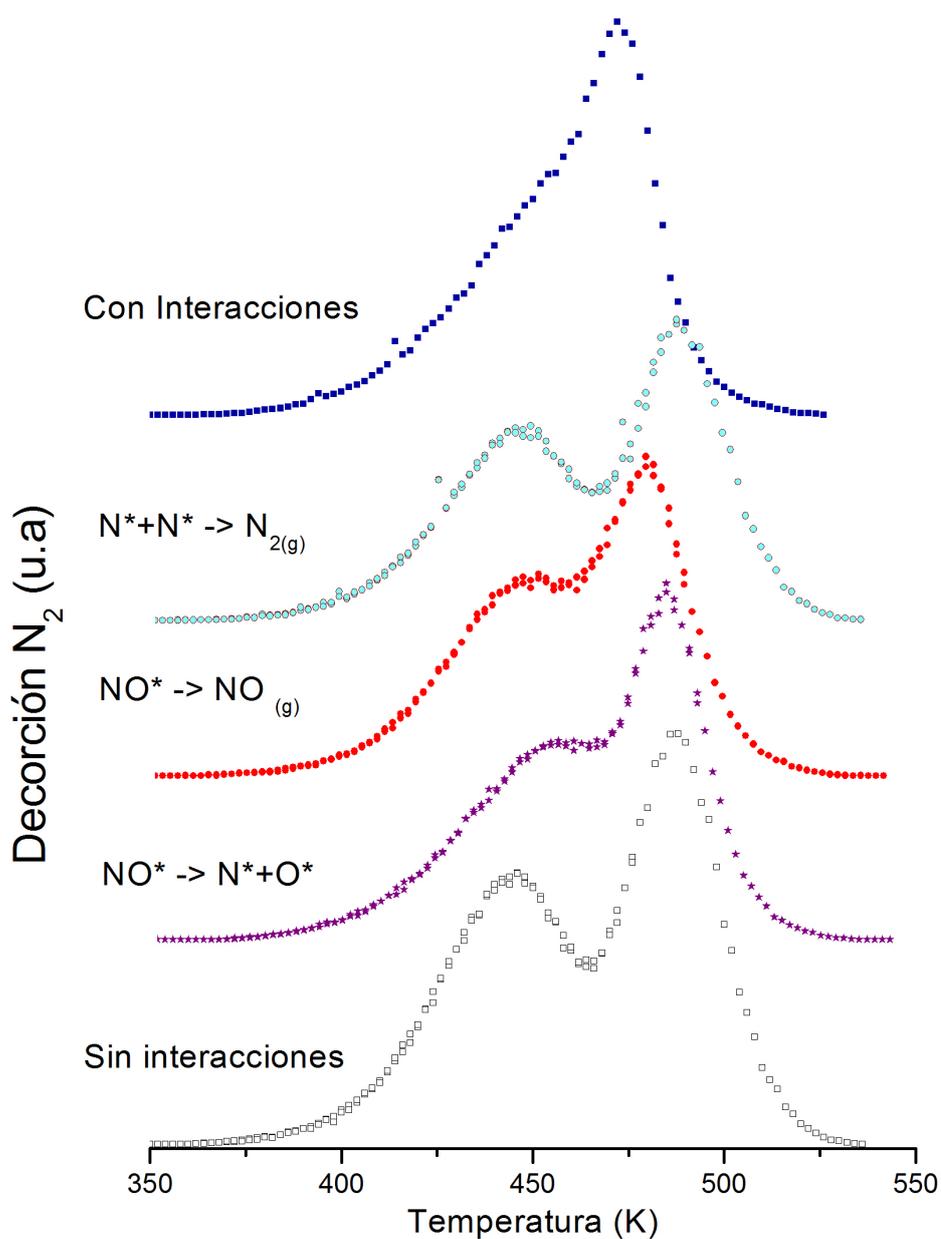


Figura 3.5: Contribución de las interacciones en cada uno de los pasos elementales.

### 3.1.3. Las simulaciones por MCD frente a datos experimentales

Una vez estudiado el modelo de reacción por MCD es preciso evaluarlo con otros datos experimentales. Para ello se realizaron diferentes simulacio-

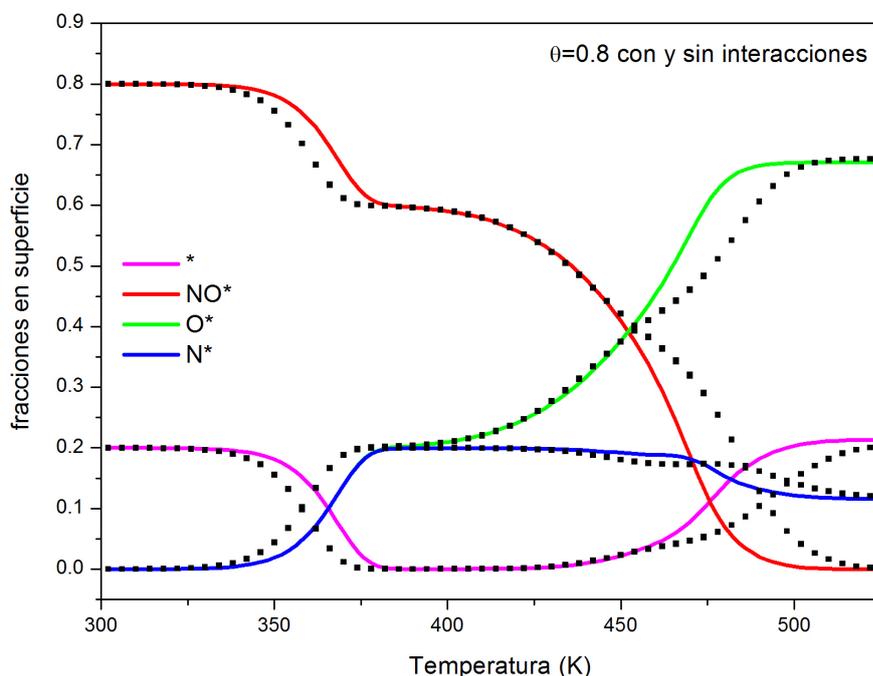


Figura 3.6: Comparación entre las fracciones en superficie con y sin interacciones laterales. En círculos negros sin interacciones y en líneas continuas con  $I_{ad}$ .

nes con diferentes parámetros para comparar directamente con otros DTPs experimentales. A continuación se muestran estas simulaciones.

En la Figura 3.7 se muestran en círculos negros los datos experimentales de Zemlyanov [18] correspondientes a un DTP de NO en Pt(100). En este experimento el NO se adsorbió a 300 K y tiene una exposición de 0.5 L, la velocidad de calentamiento fue de 12.5 K/s. Las simulaciones por MCD se realizaron con una velocidad de calentamiento de 12.5 K/s y un  $\theta_{NO}$  inicial=0.2. Como puede apreciarse, la concordancia entre los datos experimentales y nuestra simulación MC es muy buena. Además, Zemlyanov reporta que su cubrimiento de saturación se da a 3.5L. Conforme va de 0.5 a 3.5L observa que la temperatura máxima de desorción va aumentando ligeramente hacia temperaturas mayores, va de 440K hasta 460 K y de igual manera se observa una asimetría en los picos de desorción de  $\text{N}_2$ .

Fink et al [48] realizaron experimentos DTP muy precisos. En la Figura 3.8 se muestran en círculos negros los datos experimentales de su DTP de NO en Pt(100) con un  $\beta=2$  K/s. El NO se adsorbió inicialmente a 300 K con una exposición de 2L. La simulación por MCD se presenta con círculos

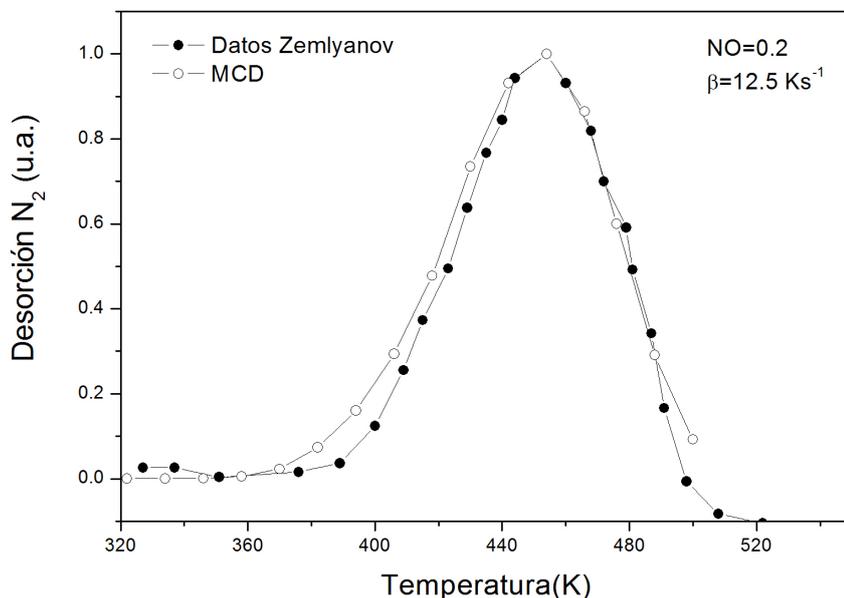


Figura 3.7: Simulación MCD del DTP de NO con  $\beta=12.5 \text{ K/s}$  y un  $\theta_{NO}$  inicial =0.2 contra los datos experimentales de Zemlyanov [18].

abiertos, se parte de una  $\theta_{NO}$  inicial = 0.25 y una velocidad de calentamiento  $\beta=2 \text{ K/s}$ . La Figura 3.9 muestra las especies en superficie para esta simulación. Los parámetros cinéticos utilizados en esta simulación en particular son los mismos que en la simulación por campo medio que presentan Makeev y Nieuwenhuys [6] de acuerdo a los parámetros de las cuadros 3.3 y 3.4. Estos parámetros se incorporan a las ecuaciones 3.12 y 3.13 por CM. Tanto las simulaciones como el experimento tienen un máximo  $T \simeq 450 \text{ K}$  y un hombro a  $T \simeq 390 \text{ K}$ .

En las simulaciones por CM, en específico estas con las que se compara la simulación por MCD [6], la forma en que se modifica la velocidad de reacción  $R_i$  por efecto de las interacciones laterales es de la siguiente manera:

$$R_i = k_i \theta_\alpha I_i \quad (3.12)$$

donde

$$I_i = \left[ \theta_* + \sum_{p=1}^6 \theta_p \exp[\epsilon_{ip}/(RT)] \right]^{m_i} \quad (3.13)$$

aquí  $I$  es el factor que determina la influencia de la interacción lateral para cada paso elemental  $i$ . Es una función que depende del cubrimiento de las

diferentes especies adsorbidas  $p$  y sitios libres (\*) sobre la especie de interés  $\alpha$ . El número  $m$  de vecinos puede ser 4 o 6 según el paso elemental. El número de parámetros que presentan estas ecuaciones puede en algunos casos permitir su manipulación para el mejor ajuste de las simulaciones con los datos experimentales, esto puede provocar que la esencia del fenómeno de estudio se pierda. Sin embargo la simulación por MCD permitió al igual que CM reproducir el perfil DTP.

Cuadro 3.3: Parámetros cinéticos tomados de simulaciones por CM [6] para simular el DTP de Fink [48].

Reacción	Ea (kJ/mol)	$\nu$ (s-1)
3.2	154.6	1.7e15
3.3	117.0	2.0e15
3.4	100.3	1.0e13
3.5	96.1	2.0e15

Cuadro 3.4: Interacciones laterales tomadas de simulaciones por CM [6] para simular el DTP de Fink [48].

Reacción	NO*	N*	O*
3.3	1.8	0	0.8
3.4	1.5	0	0
3.5	1.5	0	0.3

Una de las grandes ventajas que presentan las simulaciones por MCD es poder *observar* lo que ocurre en la superficie catalítica, es decir, puede visualizarse la malla  $L \times L$  que representa la superficie catalítica y de igual manera la ocupación de los adsorbatos en esta misma a lo largo de la simulación. En la Figura 3.10 se muestran una serie de imágenes que representan la superficie catalítica en una simulación DTP. Las imágenes corresponden a diferentes temperaturas (a)  $T = 332$  K, (b)  $T = 350$ , (c)  $T = 360$  K, (d)  $T = 368$  K, (e)  $T = 380$  K y (f)  $T = 390$  K. La velocidad de calentamiento para esta simulación es de  $\beta = 2K/s$ . Los puntos negros son NO\* y los sitios vacíos están en blanco. En estas imágenes es posible ver que la reacción ocurre alrededor de las zonas de sitios libres y se propagan a su alrededor.

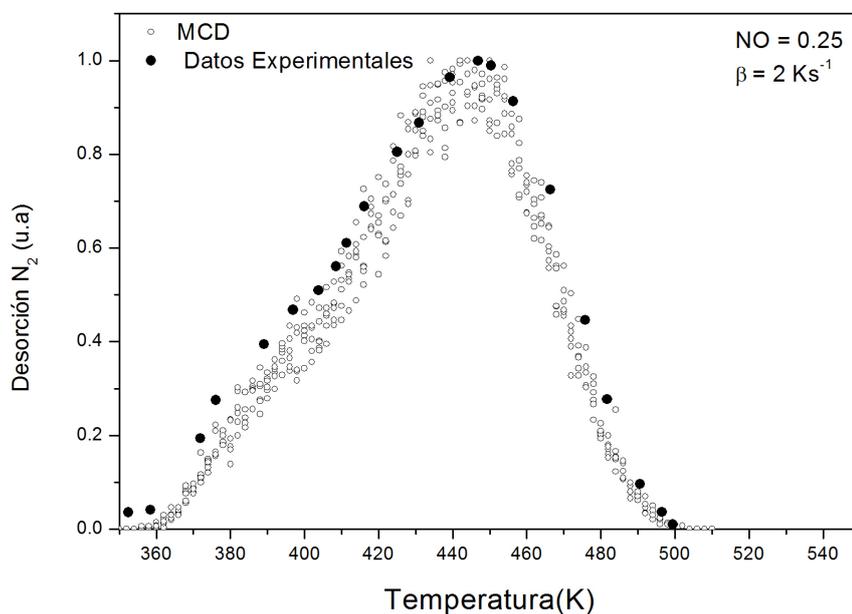


Figura 3.8: Simulación MCD del DTP de NO con  $\beta=2 \text{ K/s}$  y un  $\theta_{NO}$  inicial=0.25 contra los datos experimentales de Fink et. al. [48].

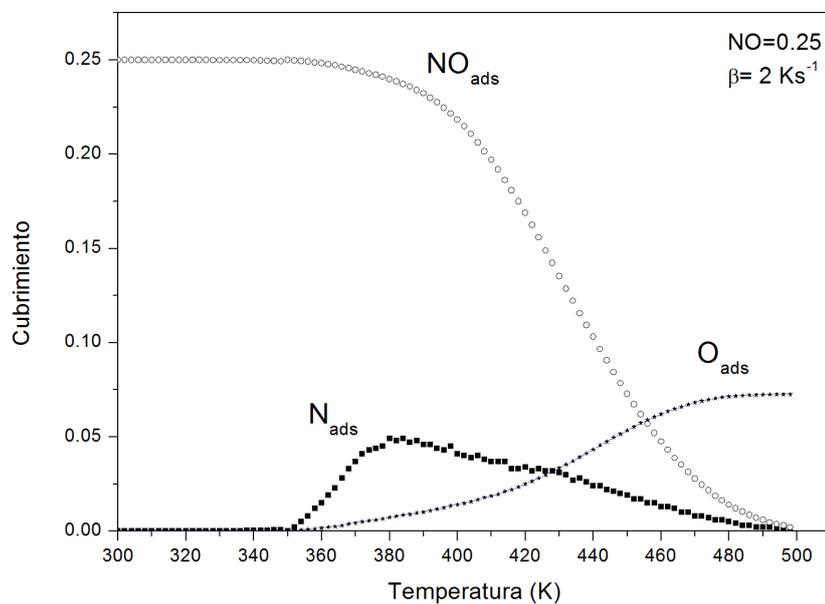


Figura 3.9: Fracciones en superficie para la simulación MCD del DTP de NO con  $\beta=2 \text{ K/s}$  y un  $\theta_{NO}$  inicial=0.25

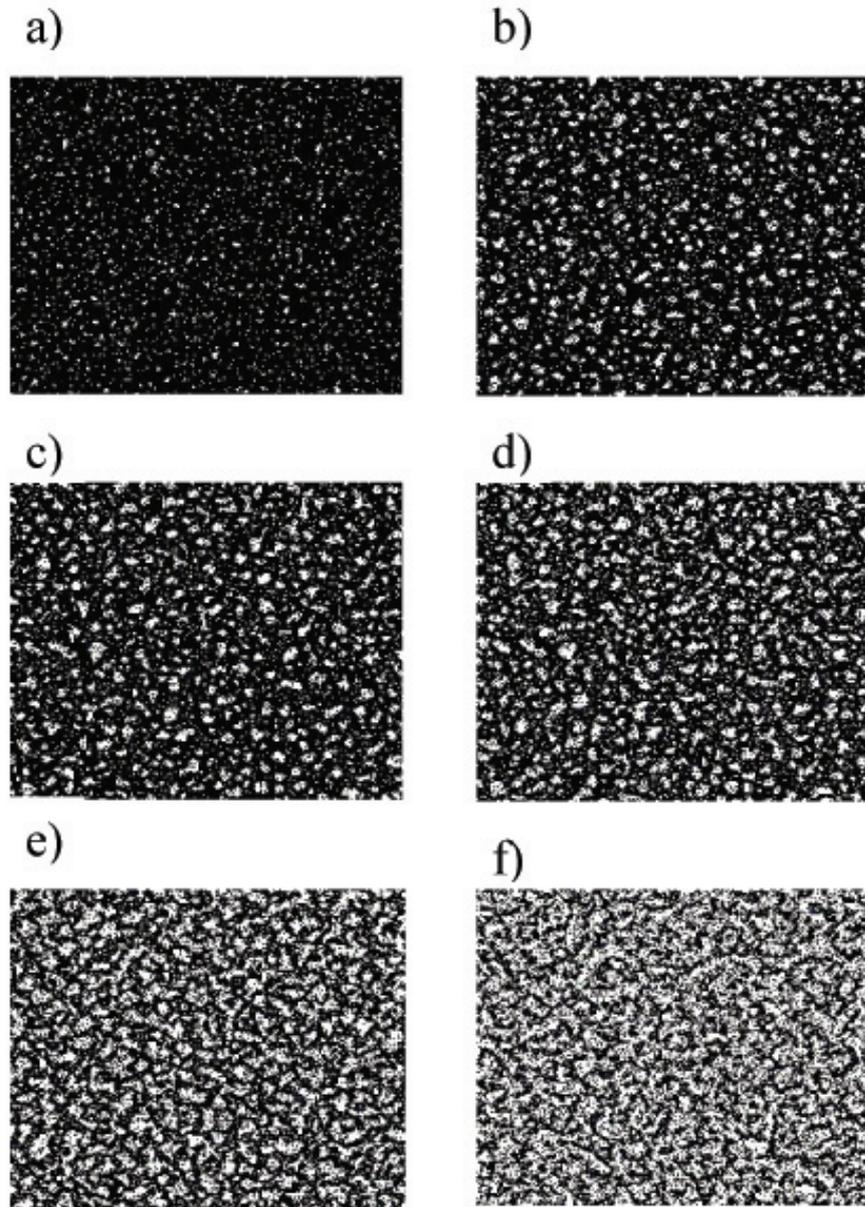
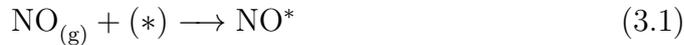


Figura 3.10: Imágenes de la superficie a diferentes temperaturas en la simulación DTP

## 3.2. Reducción termoprogramada RTP

Como se mencionó en secciones anteriores, la reducción catalítica de NO es de gran importancia ambiental y teórica. La reducción del NO puede llevarse con diferentes agentes reductores como NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>. Como se vio en las secciones anteriores la reacción con cada uno de estos reductores lleva a diferentes productos con un impacto ecológico menor [11, 31]. En esta sección se presentan los resultados de la simulación por MCD de la reacción NO+H<sub>2</sub>. El mecanismo comprende las reacciones expuestas en la sección anterior para el DTP (3.1 - 3.5) y las correspondientes a la presencia de H<sub>2</sub> (3.6-3.10). El mecanismo completo es del tipo Langmuir-Hinshelwood [32, 46, 47]:



La reacción 3.6 corresponde a la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>, la reacción 3.7 es la recombinación de esta molécula y su desorción de la superficie, la reacción 3.8 es la formación del intermediario OH\*, las reacciones 3.9 y 3.10 son la formación de H<sub>2</sub>O y su respectiva desorción de la superficie. Las reacciones 3.8 a la 3.10, favorecen la remoción de O\* y la liberación de sitios catalíticos, esto a su vez favorece nuevamente la disociación de NO\* y así la formación de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ocurre de manera rápida y simultánea como se ha observado en experimentos nombrándosele *explosiones en superficie*.

En los trabajos expuestos por Lesley y col. [33] los perfiles RTP de NO+H<sub>2</sub> muestran la desorción de H<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La desorción de H<sub>2</sub> ocurre antes de los 400 K y de NO alrededor de 500K. Si la exposición a H<sub>2</sub> del catalizador aumenta no se observa desorción de NO. El H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> desorben casi de manera simultánea, el primero alrededor de 390K y el segundo a 400K. Finalmente después de los 450 K el NO de la recombinación o bien sin descomponer se desorbe, a menores exposiciones de H<sub>2</sub> mayor desorción de NO.

Esta parte del trabajo se enfocó en obtener el perfil RTP de la reacción NO+H<sub>2</sub>. A continuación se presenta nuevamente la influencia de las interacciones en la simulación por MCD seguido de la simulación de las explosiones

en superficie.

### 3.2.1. Interacciones laterales

En la Figura 3.11 se muestra la simulación de un RTP con los parámetros cinéticos mostrados en las cuadros 3.1 y 3.5, una malla con  $L=200$  y  $\theta_{inicial}=0.8$  con una relación  $\theta_{NO} = 2\theta_H$ . En esta simulación se ha estudiado el efecto de las interacciones laterales en la cinética de la reacción. Nuevamente se abordan de forma separada, observando si sobre algún paso elemental pesan más estas interacciones. El efecto neto de las interacciones es la modificación en la temperatura de los máximos de desorción para el  $N_2$  y el  $H_2O$ . El alto y ancho de los picos permanece con las mismas características.

Cuadro 3.5: Parámetros cinéticos tomados para la simulación por MCD en la RTP [30].

Reacción	Ea (kJ/mol)	$\nu$ (s-1)
3.8	84.5	2.0e12
3.9	85.0	1.0e13
3.10	85.0	2.0e13

En la Figura 3.12 se muestra un RTP donde se han considerado, para cada uno de los pasos elementales, las interacciones laterales. De las Figuras 3.11 y 3.12 es posible observar que las interacciones solo modifican el máximo en el perfil RTP, sin embargo considerarlas dentro del algoritmo computacional requiere mayor tiempo de cómputo.

### 3.2.2. Explosión en superficie

En esta parte se busca simular las explosiones en superficie que se muestran en el trabajo de Lesley y Schmidt [33] y que se ha descrito al comienzo de este capítulo. La formación de  $H_2O$  y  $N_2$  de manera simultánea con picos de desorción bien definidos en el perfil RTP son las principales características de estos experimentos. Como se ha mostrado en las secciones pasadas, la descomposición de NO es dependiente del número de sitios libres sobre la superficie. Así la formación de sitios libres determina en buena medida la velocidad de formación de  $N_2$ . Por otro lado la recombinación  $N^*+O^* \rightarrow NO^*$  puede competir con la formación de  $N_2$ . En estas condiciones es de apreciarse el papel que juega la reacción con  $H_2$  en donde la remoción de  $O^*$  de la superficie descarta la posibilidad de recombinación de  $N^*+O^*$  y libera sitios libres sobre la misma. Nuevamente hacemos la comparación basados en el

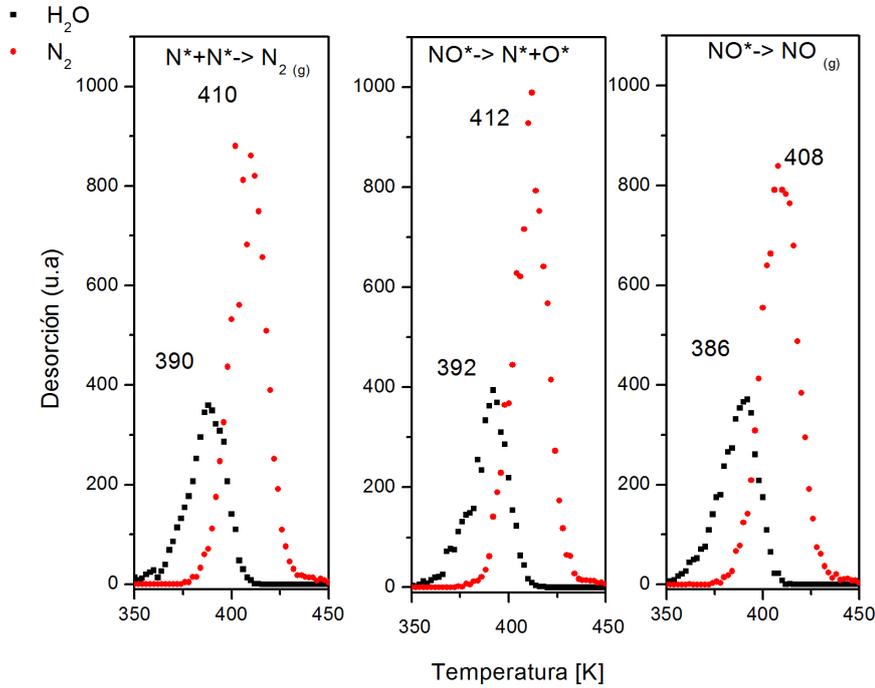


Figura 3.11: Efecto de las interacciones sobre los pasos elementales de la reacción  $NO+H_2$ . Derecha: sobre el paso  $NO^* \rightarrow N^*+O^*$ . Centro: sobre el paso  $NO^* \rightarrow NO_g$  y en Izquierda: sobre  $N^*+N^* \rightarrow N_2$

trabajo experimental de Lesley y Schmidt [33] donde abordan la reducción de NO con H<sub>2</sub>.

En las siguientes simulaciones puede apreciarse la cinética de esta reacción donde la formación de los productos ocurre de manera simultánea y rápida.

Consideramos una superficie inicialmente cubierta con  $\theta_{NO} = 0.67$  y  $\theta_H = 0.33$ , la proporción de adsorbatos es  $\theta_{NO} = 2\theta_H$ , tal como se hicieron los experimentos de Lesley y Schmidt [33]. Los parámetros cinéticos utilizados son los mismos mostrados en CM utilizados por Makeev, cuadro 3.6, sin interacciones laterales debido al efecto poco significativo sobre las simulaciones.

Las Figuras 3.13a, 3.13b y 3.13c presentan la desorción de H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Puede observarse nuevamente que la desorción de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en picos bien definidos y de manera simultánea, donde el máximo está situado alrededor de  $T \sim 400K$ , mientras que el H<sub>2</sub> desorbe a  $T \sim 375K$ . Esta simulación está en buen acuerdo con los datos experimentales del trabajo de Lesley y Schmidt [33] para la reducción de NO con H<sub>2</sub>. Estos experimentos muestran la explosión en la formación de N<sub>2</sub> a  $T \sim 400 K$  y ancho medio de pico cercanos

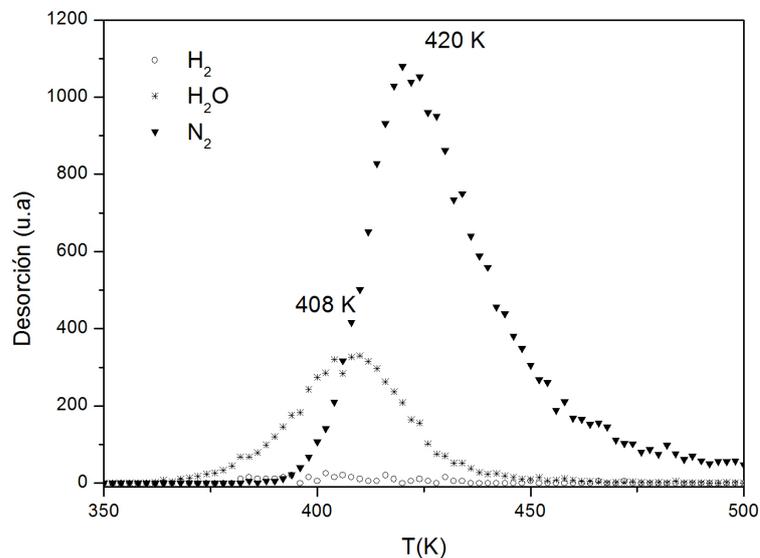


Figura 3.12: RTP de  $NO + H_2$  considerando interacciones laterales en todos los pasos elementales.

Cuadro 3.6: Parámetros cinéticos tomados para la simulación por MCD en la RTP [6].

Reacción	Ea (kJ/mol)	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )
$NO^* \rightarrow * + NO_g$	154.6	$1.7.0e15$
$2H^* \rightarrow 2^* + H_{2,g}$	104.5	$1.0e12$
$2N^* \rightarrow 2^* + N_{2,g}$	103.3	$1.0e13$
$NO^* + (*) \rightarrow N^* + O^*$	117.0	$2.0e15$
$N^* + O^* \rightarrow NO^* + (*)$	96.0	$2.0e15$
$H^* + O^* \rightarrow OH^* + (*)$	54.3	$1.0e13$

a 15 K. En el caso de la simulación estos anchos medios son de alrededor de 30 K si no se consideran interacciones entre los adsorbatos. Para el  $H_2O$  se muestra un máximo a  $T \sim 400$  K y el  $H_2$  a una temperatura menor de 400 K. El efecto neto de las interacciones es adelgazar las curvas, manteniéndose las principales características. Para confirmar la influencia de las interacciones entre los adsorbatos realizamos simulaciones para redes con  $L = 100$  y en este caso el ancho medio del pico es alrededor de 26 K. En este caso se observó dispersión en los valores de  $N_2$  debido al tamaño de la malla. Con

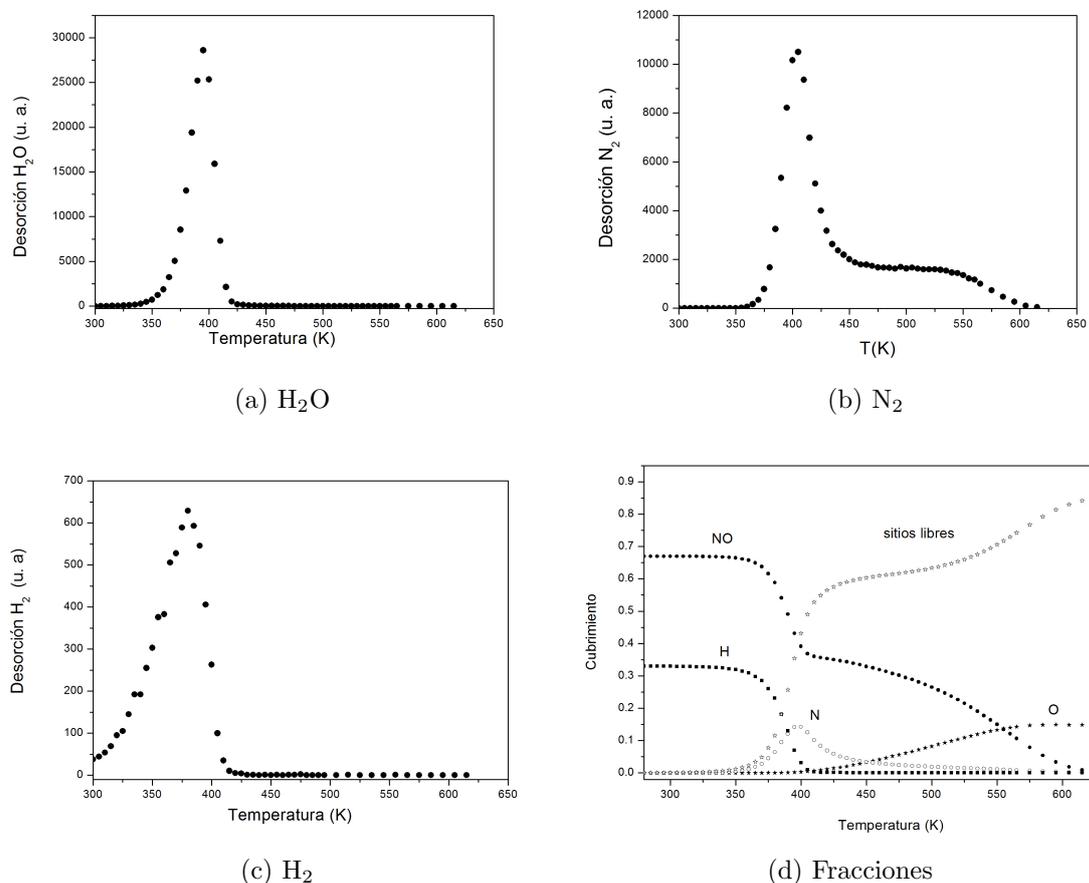


Figura 3.13: Simulación MCD de la reacción  $H^*$  y NO

cálculos de campo medio realizados usando el modelo de Makeev [6], con interacciones entre adsorbatos, se obtienen anchos medios de pico alrededor de 20 K.

Entre las Figuras 3.13 a-c y la Figura 3.13d se observa la correlación entre los productos y la variación de los cubrimientos en superficie de las diferentes especies. Cuando la temperatura se incrementa el  $NO^*$  empieza a desorber y los sitios libres se incrementan y es aquí donde la descomposición autocatalítica del NO ocurre. Alrededor de  $T \sim 370K$  se observa que  $\theta_{NO}$  y  $\theta_H$  decrecen al tiempo que  $\theta_N$  crece. Alrededor de  $T \sim 400K$  existe un máximo en  $\theta_N$  que corresponde con el máximo en  $N_2$ . En esta misma Figura alrededor de  $T \sim 405K$  casi todo el hidrógeno es consumido y el NO restante desorbe de una manera lenta. En esta región la pendiente de  $\theta_{NO}$  decrece lentamente.

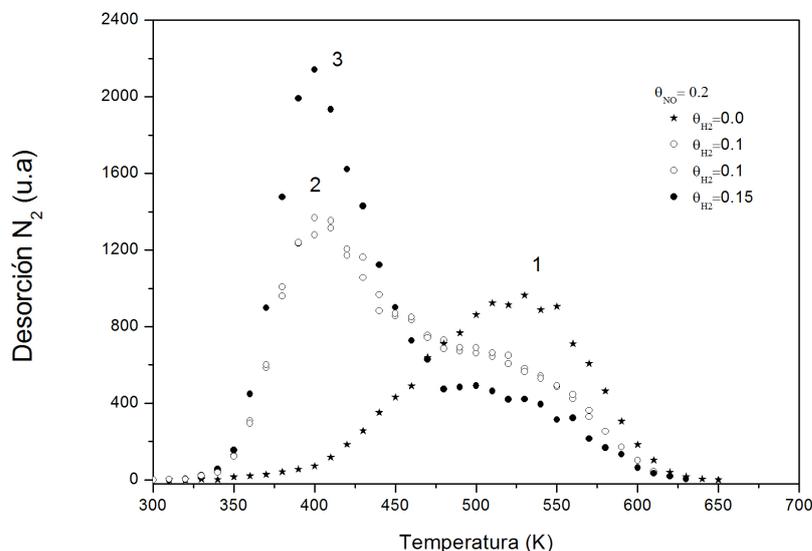


Figura 3.14: Desorción de N<sub>2</sub> con diferentes condiciones  $\theta_{inicial}$  de H\*

En la Figura 3.14 se muestran las simulaciones para diferentes relaciones iniciales de  $\theta_{NO}/\theta_H$ . En esta Figura la curva con número 1 corresponde a la simulación de la sección anterior, donde no existe H\* en superficie, la curva 2 tiene una fracción de  $\theta_H = 0.1$  y la curva 3 de  $\theta_H = 0.15$ . En esta Figura es fácil visualizar el efecto del H<sub>2</sub> en la cinética de formación del N<sub>2</sub>, sin H\* la formación de N<sub>2</sub> es el resultado de la descomposición de NO\* y se da a temperaturas mayores, conforme se adiciona H\* el N<sub>2</sub> se forma a menores temperaturas, lo cual se observa en un pico que aparece a  $T \sim 400K$ . Cuando la fracción de H\* aumenta el área del pico a 400 K y el que se encuentra a  $T \sim 525K$  disminuyen. De esta Figura se concluye que la presencia de H\* favorece la reducción de NO\* disminuyendo la temperatura de producción de N<sub>2</sub> hasta en 150 K, el N<sub>2</sub> que se forma por encima de 450 K es producto de la descomposición directa NO.

### 3.3. Desorción termoprogramada en Pt/SiO<sub>2</sub>

En las secciones anteriores se mostraron los resultados para una superficie de Pt. Este caso corresponde a un catalizador ideal donde una de las caras(100) fue seleccionada para el estudio cinético. En la siguiente sección se mostrará el trabajo realizado sobre un catalizador soportado Pt/SiO<sub>2</sub>.

Esta sección es relevante debido a que los catalizadores soportados son ampliamente utilizados a nivel industrial [64]. Estos catalizadores metálicos

debido a su interacción con una matriz cerámica, modifican su actividad a causa de cambios en su tamaño de partícula, área superficial, porosidad, estabilidad química y térmica. Un efecto claro de cómo el tamaño de cristal modifica el desempeño del catalizador puede verse para el mismo platino, el cual es un excelente catalizador para la oxidación: en Pt el O<sub>2</sub> se adsorbe rápidamente sobre las partículas, disociándose en dos átomos de oxígeno adsorbido (O\*). Una vez que el O\* está anclado sobre la superficie, este reacciona con una gran variedad de sustratos. Sin embargo cuando las partículas de Pt son pequeñas (< 10nm) el O\* reacciona para formar óxido de platino sobre la superficie del catalizador. El enlace Pt-O resultante disminuye la actividad catalítica a pesar de la gran área superficial que el Pt puede presentar [51]. La matriz permitirá dispersar pequeñas partículas metálicas aumentando el área expuesta para el proceso catalítico y en algunas ocasiones, dependiendo de la interacción metal-soporte, puede conducir a la modificación de la actividad catalítica [52].

Distintas matrices cerámicas se han probado buscando modificar las propiedades, sean térmicas, texturales o químicas, de la fase activa. Entre los soportes más utilizados se pueden mencionar SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> o C. Materiales como la sílice, titania, alúmina y carbón poroso son ejemplos típicos de soportes sin reactividad química y altos puntos de fusión. De hecho, dependiendo del tipo de reacción en la que participen estos catalizadores pueden o no interactuar física o químicamente con los reactivos de la fase gaseosa [53]. Masahiro et. al. [53] observaron que el desempeño del catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> sobre la reducción de NO<sub>x</sub> se ve influenciado de mayor manera por la naturaleza de las partículas de metal que por el soporte.

En el caso de metales nobles soportados, la sílice (SiO<sub>2</sub>) demanda considerable atención debido a sus aplicaciones tanto catalíticas como en accesorios electrónicos. La sílice muestra estabilidad en la interface metal-soporte en condiciones drásticas de temperatura y presión. En el caso de Pd/SiO<sub>2</sub> después de un tratamiento a 873 K no se observaron interacciones metal-soporte significativas. Para una serie de estos catalizadores de Pd se observó que estas interacciones metal-soporte aumentan de la siguiente manera Pd/SiO<sub>2</sub> < PdAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/TiO<sub>2</sub>. Para Ni/SiO<sub>2</sub> a altas temperaturas se observa la sinterización de la fase activa. En otros metales como Ti, Zr, Hf o V se ha observado la formación de silicatos. En general las interacciones metal-soporte en el caso SiO<sub>2</sub> dependen del tipo de metal y varían desde interacciones débiles hasta fuertes [54].

En nuestro estudio se supone que la cinética global en la descomposición de NO en Pt/SiO<sub>2</sub> es debida al Pt y los diferentes sitios activos que este expone. Como se muestra en la literatura [52, 55] y en pruebas realizadas por nuestro equipo, el SiO<sub>2</sub> es un soporte ideal debido a que no presenta

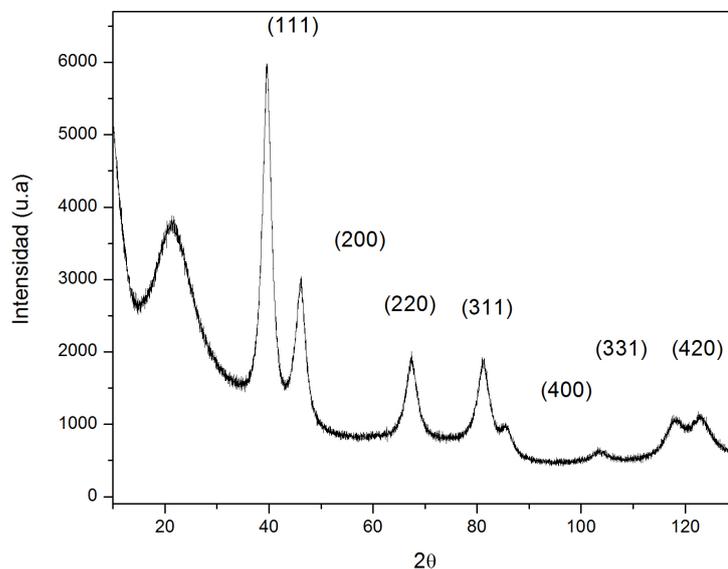


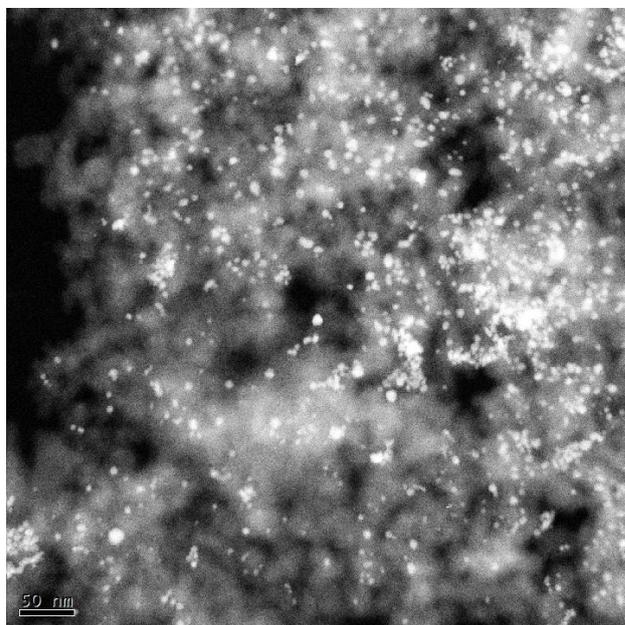
Figura 3.15: Patrón de difracción de rayos X del catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>. Líneas de difracción correspondientes al Pt.

interacciones fuertes con las partículas de Pt en las condiciones de trabajo, así mismo no adsorbe ni interacciona de manera física ni química con el monóxido de nitrógeno, NO. Por otro lado existen trabajos experimentales que abordan la descomposición de NO o bien la reducción catalítica con H<sub>2</sub> o CO [16, 33, 10]. Estos estudios se han realizado para monocristales en donde específicamente se estudia el comportamiento de las caras (100) o (111). De la misma forma estudios teóricos tanto de campo medio como los de Makeev [36] y Monte Carlo [55] han abordado el estudio de esta reacción donde nuevamente se enfocan en una superficie ideal refiriéndose a alguna de las caras que presentan los monocristales. Hasta ahora la simulación para el estudio de esta reacción se limita a estos dos aspectos.

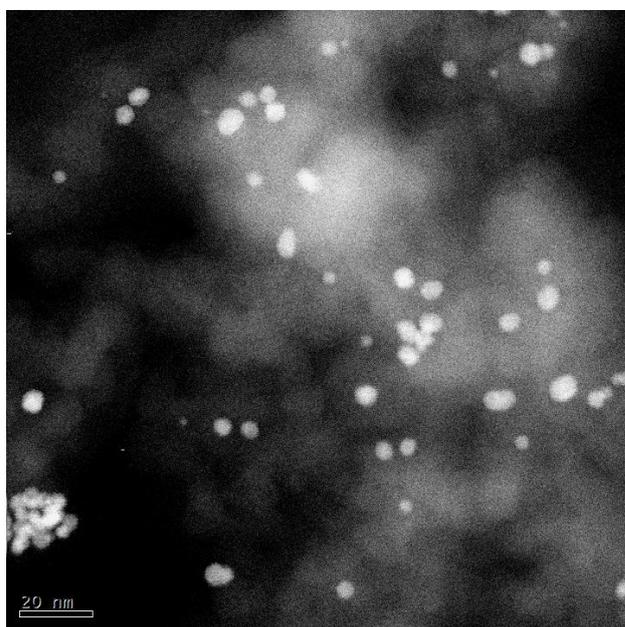
En esta parte del trabajo, se estudió la reacción de descomposición de NO en un catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>, se sugiere que la cinética global es el resultado de las reacciones tanto en sitios (100) y (111).

### 3.3.1. Síntesis y caracterización del catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>

Para la preparación del catalizador se utilizó como soporte SiO<sub>2</sub> comercial Aerosil 200 Degussa, con un área superficial de 200 m<sup>2</sup>/g. Como precursor del Pt al acetilacetato de Pt(II), (Pt(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) marca Aldrich

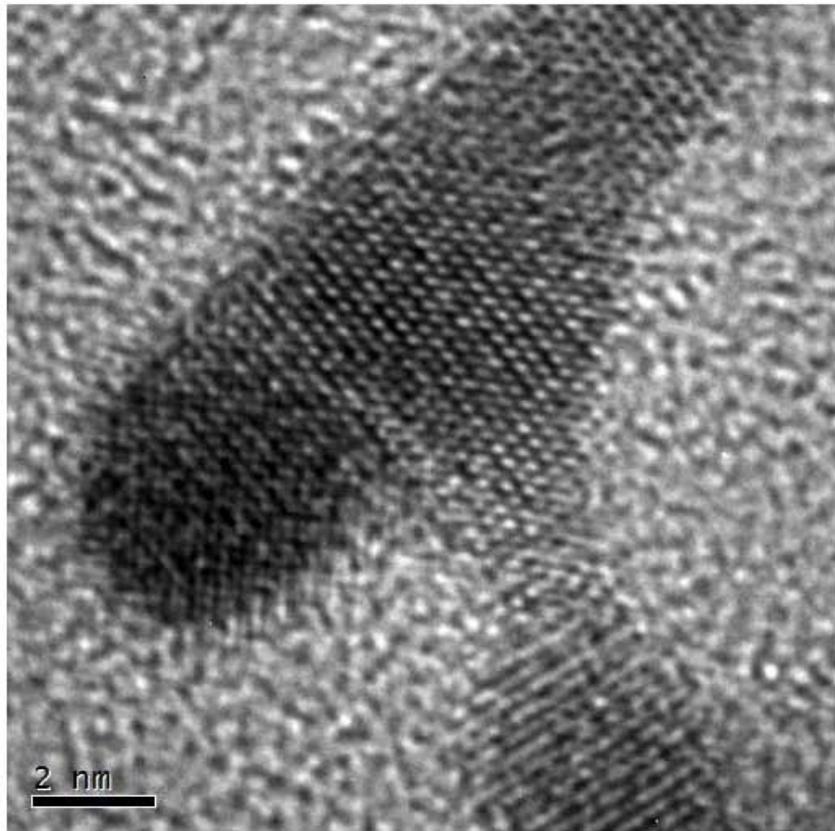


(a)

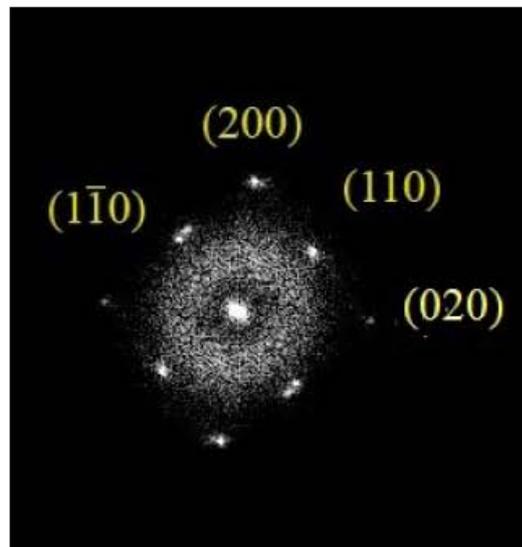


(b)

Figura 3.16: Imágenes por contraste Z del catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>.



(a)



(b)

Figura 3.17: (a) Imagen de alta resolución mostrada partículas de Pt coalesciendo. (b) Transformada de Fourier (FFT) de la zona mostrada en la imagen de alta resolución.

97% pureza y tolueno grado PRA<sup>1</sup> como disolvente. Se disolvió una masa de 0.208 g de la sal de Pt en tolueno para obtener un gramo de catalizador con una carga nominal del 10% en peso de Pt. El método de preparación fue por impregnación [56], donde el soporte se pone en contacto con la disolución del Pt y el disolvente es evaporado en una cámara de vacío. La activación del catalizador se lleva a través de una calcinación a 350°C en flujo de aire por 5 horas seguido de una reducción a 600°C en un flujo de H<sub>2</sub>/He por 2 horas<sup>2</sup>.

La caracterización del catalizador se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX) de polvos y microscopía electrónica de transmisión<sup>3</sup>.

En la Figura 3.15 se muestra el patrón de difracción de rayos X donde se aprecian claramente los picos de difracción correspondientes a familias de planos cristalinos característicos del Pt. Los planos que se observan según sus índices de Miller (hkl) y de mayor a menor intensidad son (111), (200), (220), (311), (400), (331) y (420). La asignación de planos se lleva a cabo comparando con el patrón de difracción experimental de la base de datos<sup>4</sup> del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) [71]. La comparación se realizó con el software WinPLOTTR, que es una herramienta gráfica que permite analizar difractogramas de RX por la técnica de polvos [63].

A través del difractograma de rayos X del catalizador fue posible estimar el tamaño de cristal  $d$  usando la ecuación de Scherrer 3.14. Esta ecuación relaciona el ancho medio  $B$  de los picos de difracción y el ángulo  $\theta$  de dispersión con el diámetro de la partícula. Para este caso se utiliza el pico de difracción correspondiente al plano (111):

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.14)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $k$  es la constante de Scherrer.

$$k=0.9$$

$$\lambda = 1.540598 \text{ \AA}/1.544426 \text{ \AA}$$

$$B= 1.96 \text{ theta} = 0.034 \text{ radianes}$$

$$2\theta=39.64; \theta=19.82$$

$$\cos\theta = \cos 19.82 = 0.94$$

El valor obtenido para el tamaño de cristal  $d$  utilizando esta aproximación es  $d=43.3\text{\AA}$

<sup>1</sup>Reactivos de grado analítico.

<sup>2</sup>La síntesis y experimento DTP se realizaron en los laboratorios de Catálisis I y II del Instituto de Física de la UNAM.

<sup>3</sup>Estas caracterizaciones se realizaron en los laboratorios de Refinamiento de Estructuras Cristalinas y Laboratorio Central de Microscopía, ambos ubicados en el Instituto de Física de la UNAM.

<sup>4</sup>La ficha PDF (Powder Diffraction File) se anexa en el Apéndice C.

Las imágenes 3.16 a) y b) fueron obtenidas utilizando un microscopio JEM-2010F FASTEM en la modalidad de contraste Z, la diferencia entre estas imágenes es la amplificación. Dado que la técnica de contraste Z es sensible a la composición química, es posible observar a las partículas de Pt como puntos brillantes. A partir de imágenes como las de la Figura 3.16 a) y b) se midió tamaño de partícula para poder obtener un promedio estadístico, resultando  $d = 4.13 \text{ nm}$  o  $41.3 \text{ \AA}$ , valor que está en buen acuerdo con el obtenido por DRX.

En la Figura 3.17 a) se presenta una imagen en alta resolución del catalizador. En esta imagen se muestra la coalescencia de partículas de la Pt, por lo que las redes cristalinas observadas pueden ser el resultado de superposición de planos entre diferentes partículas. La transformada de Fourier (FFT) de esta zona se muestra en la Figura 3.17 b), donde se indica la presencia de planos (110), (200) con un eje de zona [001].

### 3.3.2. Experimento de desorción termoprogramada

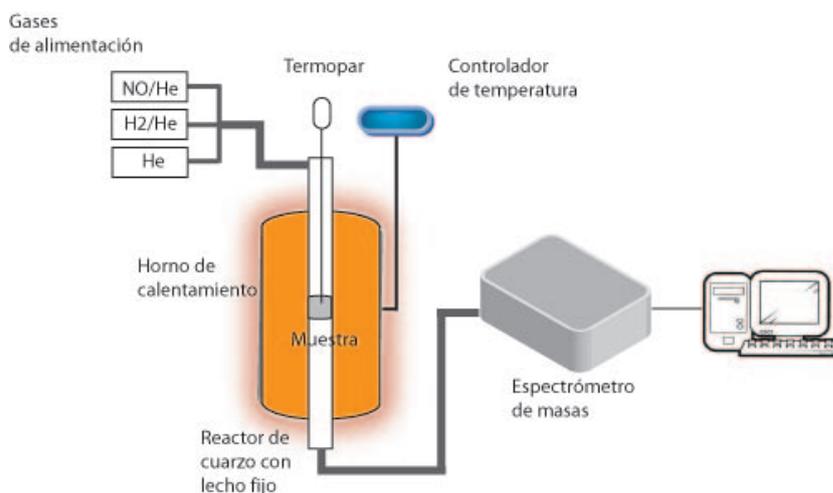


Figura 3.18: Esquema del sistema experimental donde se realizó la desorción termoprogramada de NO.

El experimento DTP se realizó en un reactor de lecho fijo como se ilustra en la Figura 3.18. El reactor está acoplado a un espectrómetro de masas. Para la obtención de los perfiles DTP de NO en Pt/SiO<sub>2</sub> se utilizó una masa de 0.200 g de catalizador. El catalizador fue sometido a reducción por 1 hora a 300 °C con una mezcla de 5 %H<sub>2</sub>/He, con una purga de 15 minutos en helio a 300 °C. La adsorción de NO se realizó bajo un flujo de 2 %NO/Helio a 300 °C por 1 hora. Una vez adsorbida la monocapa de NO el catalizador se

llevó a temperatura ambiente manteniendo el flujo de NO/He. Finalmente se purgó con helio durante 5 minutos y se inició la rampa de calentamiento a 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C. La Figura 3.19 muestra el perfil DTP experimental.

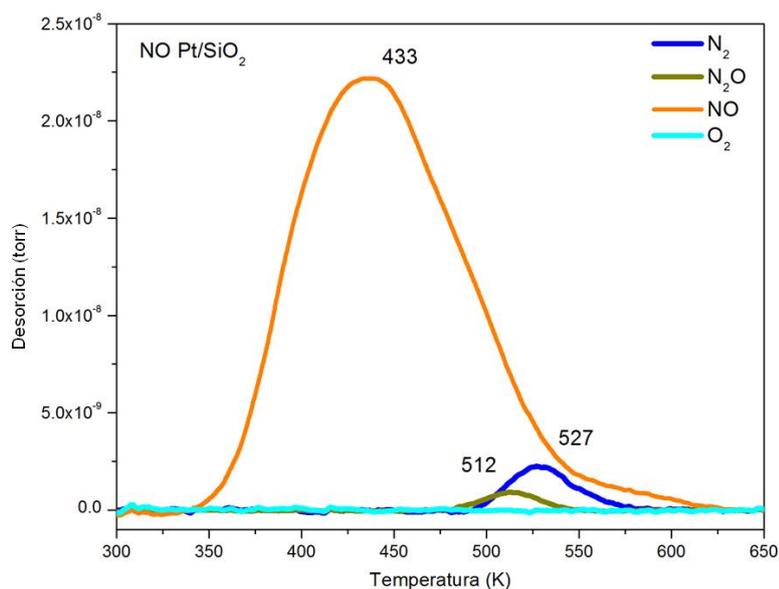


Figura 3.19: Perfil de desorción de NO en un catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>

En experimentos previos realizados en el laboratorio no se observó adsorción de NO en el soporte SiO<sub>2</sub> y por tanto podemos asegurar que el soporte no interviene en la reacción y los diferentes procesos se llevan a cabo en las partículas de Pt. El experimento de DTP de NO en Pt/SiO<sub>2</sub>, Figura 3.19, da lugar a la desorción de NO sin reaccionar, a la formación de N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. No se observó la formación-desorción de O<sub>2</sub>. Para el NO se observa una desorción abundante entre 350 y 600 K, teniendo su máximo alrededor de 433 K. El N<sub>2</sub>O desorbe entre 475 y 540 K con un máximo alrededor de 512 K y N<sub>2</sub> entre 480 y 575 K con máximo alrededor de 527 K. La formación de N<sub>2</sub>O se da a menor temperatura y en menor proporción con respecto al N<sub>2</sub>. Dado que no ocurre desorción de O<sub>2</sub> se puede afirmar que éste queda sobre la superficie adsorbido atómicamente O\*, probablemente formando un óxido de PtO. Si bien el oxígeno queda fuertemente anclado al Pt, el mecanismo de reacción para la formación de N<sub>2</sub>O debe ser entonces a través de la reacción NO\*+N\*. En otros catalizadores como Rh/SiO<sub>2</sub> y Pd/MgO también se ha observado la formación de N<sub>2</sub>O en el mismo orden de desorción y magnitud con respecto al N<sub>2</sub> [57, 58]. De hecho para estos catalizadores puede observarse la

formación de  $N_2$  entre 300 y 600 K, con máximos y perfiles de desorción que varían en este intervalo según el catalizador. En el laboratorio se realizó este mismo experimento DTP en otros catalizadores con una carga nominal del 5 % en peso de Pt, así como sobre un catalizador al 10 % en peso de Pt sobre un  $SiO_2$  con un área de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . En estos DTP se mantienen las mismas características principales en la desorción de NO,  $N_2$  y  $N_2O$ . En la simulación de este perfil DTP se contemplan la desorción de NO,  $N_2$ ,  $N_2O$ .

### 3.4. Simulación MCD del experimento DTP en Pt/ $SiO_2$

Como se observó por microscopía electrónica de transmisión (MET), los catalizadores de metales soportados son policristalinos. En nuestro caso consideramos que la superficie de las partículas o sitios activos se compone de al menos dos tipos; unos que corresponden a Pt(100) y otros a Pt(111), los cuales nombramos sitios SQ y HX respectivamente [19, 59]. La elección de estos sitios fue hecha con base en la literatura y en los resultados experimentales de DRX y MET. Por DRX fue posible observar que los planos (111) y (200) son los de mayor abundancia, ya que es posible asociar la intensidad de los picos de difracción con la densidad de dichos planos. En el cuadro 3.7 se muestran para distintos catalizadores el tipo de planos que presenta el Pt [53, 60, 61]. A partir de la intensidad de los picos de difracción por DRX los planos más abundantes resultaron ser (111) y (200), siendo este último paralelo al plano (100).

Una de las diferencias entre los sitios catalíticos considerados y que tomamos en cuenta en la simulación es la interacción con los vecinos. Los sitios SQ consideran cuatro vecinos próximos con que puede interactuar una especie dada (Figura 2.1). En el caso HX (Figura 2.2), que corresponde a un empaquetamiento compacto hexagonal, se considera una especie que interactúa con seis vecinos próximos. De esta manera la malla es dividida en dos tipos de sitios, unos correspondientes a los sitios SQ y otros a los sitios HX. Cada una de estas partes de la malla considera sus propios parámetros cinéticos para cada uno de los pasos elementales de forma independiente, siendo ésta la segunda diferencia entre los sitios SQ y HX. En los resultados se muestran dos simulaciones, en la primera se considera que una fracción 0.2 de los sitios son SQ y 0.8 son HX, esta simulación es llamada SQ02. En la segunda simulación se consideran relaciones inversas, 0.8 son SQ y 0.2 HX, esta simulación es llamada SQ08. Los parámetros cinéticos para cada una de las fases se muestran el cuadro 3.8 y fueron tomados de las referencias [6, 16, 30].

Cuadro 3.7: Planos exhibidos para diferentes catalizadores soportados de Pt

Catalizador	Tamaño de Cristal (nm)	Planos Exhibidos
Pt/C fibras [60]	2.5-4.6	(100) (200)
Pt/CeO <sub>2</sub> [53]	1.5-6.9	(111) (200) (220)
Pt/MgO-CeO <sub>2</sub> [61]	1.5-2.5	-

Cuadro 3.8: Parámetros cinéticos para las velocidades de transición  $W_i$  en los sitios SQ y HX

Paso de reacción	Plano (100) SQ		Plano (111) HX	
	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)
NO*+N* → N <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	1.3x10 <sup>10</sup>	120.5	1.3x10 <sup>10</sup>	81.5
NO* → NO <sub>(g)</sub>	1.7x10 <sup>10</sup>	100.0	1.7x10 <sup>10</sup>	80.0
NO* → N* + O*	2.0x10 <sup>16</sup>	119.1	2.0x10 <sup>16</sup>	53.0
2N* → N <sub>2(g)</sub>	1.3x10 <sup>11</sup>	120.5	1.3x10 <sup>11</sup>	111.0
N* + O* → NO*	2.0x10 <sup>15</sup>	120.25	2.0x10 <sup>15</sup>	120.25

Las simulaciones consideran la adsorción de NO en la superficie, que en el caso de los sitios SQ se considera una adsorción molecular dando lugar a NO\*, mientras que en los sitios HX la adsorción es disociativa y da lugar a las especies N\* y O\* [62].

En la Figura 3.20 se muestra la simulación SQ02 y en la Figura 3.21 la simulación SQ08.

En las simulaciones el intervalo de temperatura de desorción del NO es desde 375 K a 575K para SQ08 y de 375K a 525 K para SQ02. En la simulación SQ08 el intervalo de desorción es de 200 K y en SQ02 de 150 K. Cuando comparamos con el experimento donde la desorción se da entre 350 K y 550 K, vemos que la simulación SQ08 es la que mejor se ajusta con esta ventana de desorción. En SQ08 el máximo para la desorción de NO se observa a 436 K y en SQ02 a 432 K. La gran diferencia en estas desorciones es la altura de los perfiles para el NO. En SQ02 la desorción tiene una altura de 225 u. a, y en SQ08 es de 850 u.a mostrando que la desorción de NO se da principalmente de los sitios (100). Otra característica importante de estos dos perfiles es el hombro a 482 K para SQ02 y a 492 K para SQ08. En el caso de SQ02 el hombro tiene una altura de 0.5 con respecto al primer máximo, mientras que en el caso de SQ08 el hombro tiene una altura de 0.4 con respecto al primer máximo. Esta segunda especie de NO que desorbe a 480-490 K se debe a la recombinación N\*+O\*. La desorción de N<sub>2</sub> tiene un máximo a 472

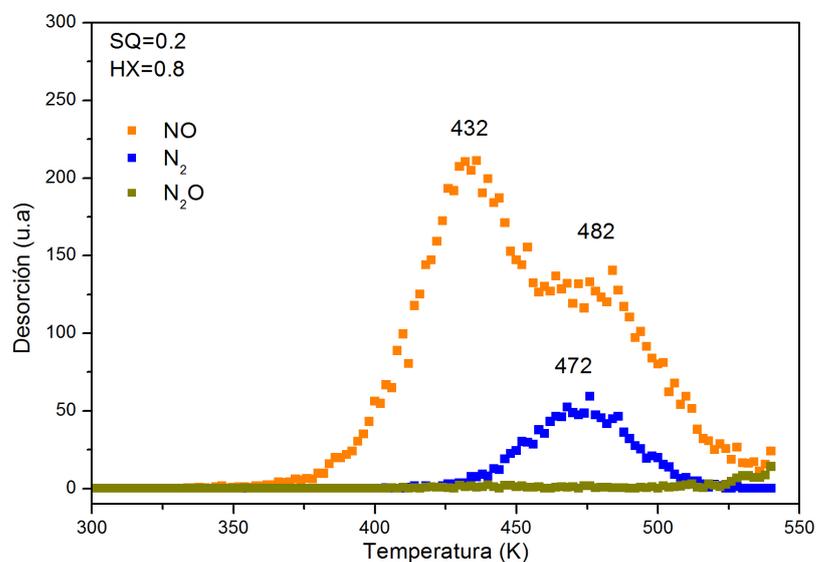


Figura 3.20: Simulación DTP del NO en Pt con un a fracción de 0.2 sitios SQ y 0.8 sitios HX

K para SQ02 y 492 K para SQ08. En ambas simulaciones la desorción de N<sub>2</sub> coincide con el hombro o segundo máximo de desorción del NO. Es posible observar que en entre 475 K y 550 K hay competencia entre las reacciones de recombinación  $N^*+O^*$  y  $N^*+N^*$  y la desorción de NO\* se ve favorecida debido a la baja  $E_a$  de la desorción de NO\*, cuadro 3.8. La formación y desorción de N<sub>2</sub>O ocurre a 450 K en SQ08 y para SQ02 no se observa N<sub>2</sub>O, en las condiciones experimentales se observó N<sub>2</sub>O a 512 K. Una explicación a la poca formación de N<sub>2</sub>O en SQ02 es debido a que en esta simulación los sitios predominantes son los (111) y el NO se adsorbe disociativamente, de tal manera que no hay NO\* disponible para la formación de N<sub>2</sub>O, además la recombinación de NO\* requiere de una alta  $E_a$  con respecto a las demás reacciones. Otro aspecto importante que puede observarse en las Figuras 3.22 y 3.23 es la disponibilidad de sitios libres. En la simulación SQ02 los sitios libres aumentan después de 450 K y llegan hasta una fracción de 0.15, en el caso SQ08 el aumento de sitios libres llega hasta 0.65. En el caso de la simulación SQ02 la superficie es dominada principalmente por NO\*,  $\theta_{NO} = 0,45$  y O\* y N\* en fracciones cercanas a 0.2. En SQ08 los sitios libres son la mayor fracción al final de la simulación.

En las Figuras 3.22 y 3.23 es posible apreciar la evolución de las especies adsorbidas en la superficie de Pt. Una de las características que más resalta es la baja actividad en la simulación SQ02 que emula un catalizador con un

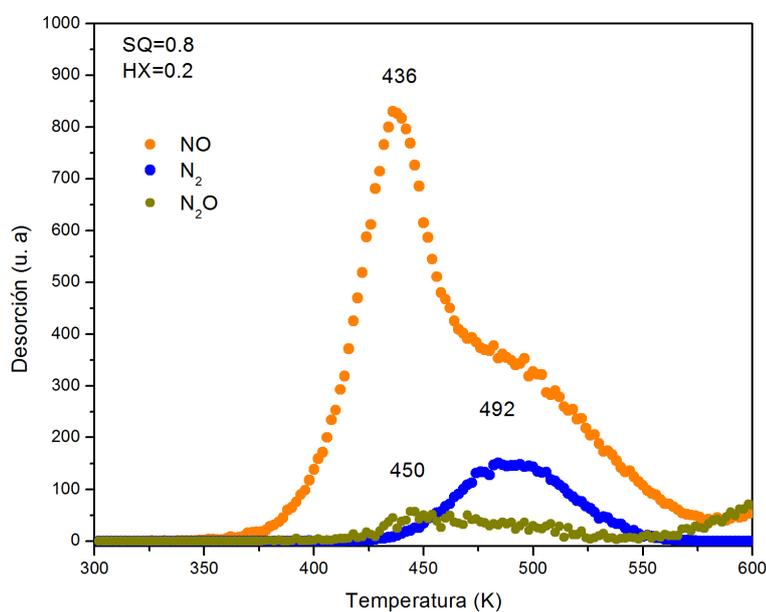


Figura 3.21: Simulación DTP del NO en Pt con una fracción de 0.8 sitios SQ y 0.2 sitios HX

mayor número de sitios (111), Figura 3.22. En SQ02 el NO\* queda en mayor cantidad sobre la superficie, junto con N\* y O\*, por lo que la disponibilidad de sitios libres es poca. En la simulación SQ08, cuyas fracciones en superficie se muestran en la Figura 3.23 se observa una mayor actividad del catalizador emulado con un mayor número de sitios (100). El incremento progresivo de sitios libres en la superficie da lugar a la descomposición de NO\* y formación de N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O.

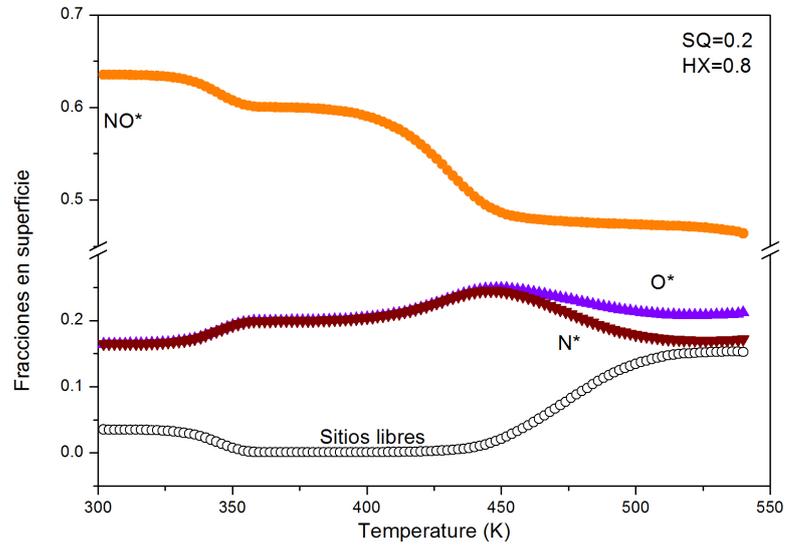


Figura 3.22: Especies en superficie durante la simulación DTP del caso SQ02.

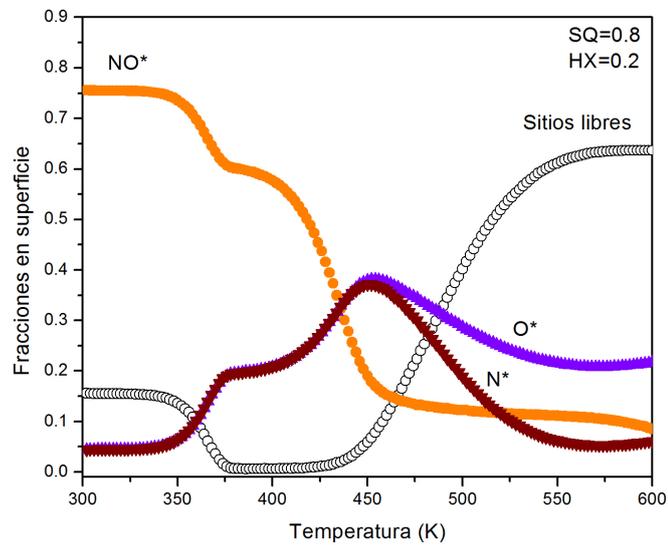


Figura 3.23: Especies en superficie durante la simulación DTP del caso SQ08.

# Capítulo 4

## Conclusiones

En el trabajo doctoral se estudió por MCD la descomposición de una monocapa de NO en Pt(100) y la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  en la misma superficie. Los resultados de estas simulaciones estuvieron en buen acuerdo por los trabajos experimentales de la literatura. De manera experimental se estudió la descomposición de NO en el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> y se realizó la simulación MCD. A través de un adecuado mecanismo de reacción y valores de los parámetros cinéticos experimentales fue posible obtener resultados en las simulaciones en buen acuerdo tanto con los experimentos.

A continuación las conclusiones más importantes para cada apartado del trabajo:

1) *La descomposición de una monocapa de NO en Pt(100)*. Se estudió inicialmente la influencia del tamaño de la malla y de la difusión. Para tamaños de redes pequeñas hay mucha dispersión en los resultados y es necesario realizar muchas corridas (del orden de 50) para obtener promedios que tengan poca dispersión. Para tamaños de redes medianas ( $L = 512$ ) como las que trabajamos, sólo es necesario realizar del orden de 5 corridas para obtener promedios con poca dispersión. Asimismo se realizaron simulaciones con diferentes valores de difusión y se observó que el efecto neto es recorrer el pico de los máximos con respecto a la temperatura. Se concluye que factores como la difusión y las interacciones laterales son importantes consideraciones en este tipo de estudios para poder obtener todos los detalles de las curvas DTP. Las simulaciones dejaron ver que el proceso de autocatálisis en la descomposición del NO\* es importante pues permite el aumento de sitios libres en la superficie catalítica. Para este mismo estudio fue posible obtener imágenes de lo que sucede en la superficie catalítica, donde se observa que la reacción se propaga alrededor de las pequeñas islas de sitios libres. Los resultados obtenidos están de acuerdo con dos datos experimentales reportados en la literatura. De igual forma las simulaciones son comparables a los resultados obtenidos por CM,

sin la necesidad de considerar parámetros ajenos a la cinética de la reacción.

2) *Reacción termoprogramada, NO + H<sub>2</sub> en Pt(100)*. Se logró estudiar por MCD la reacción de NO + H<sub>2</sub> termoprogramada, RTP. Para esto sólo fue necesaria la descripción de la reacción a través de sus pasos elementales y sus correspondientes parámetros cinéticos. De igual manera se logró estudiar el fenómeno de explosiones en superficie. Se observó que las explosiones en superficie son provocadas por la presencia de H\*, que por un lado reacciona con el O\* para formar H<sub>2</sub>O de manera rápida debido a la baja energía de activación requerida. Por otro lado la reacción H\* + O\* impide la recombinación N\* + O\*, favoreciendo la formación de N<sub>2</sub>, de esta manera también son liberados sitios libres en la superficie. En el caso de una superficie cubierta completamente por H\* y NO\* se observa que algunas islas de sitios libres son formadas por desorción de H<sub>2</sub> y NO hasta una temperatura T~370 K en donde las reacciones ocurren de manera acelerada, explosiones. Esto se observa hasta los T~400 K que es el máximo en el N adsorbido en la superficie y el N<sub>2</sub> desorbido. Esta explosión no ocurre de manera homogénea a lo largo de la superficie, ocurre alrededor de las islas de sitios libres. En estas simulaciones se determinó que el papel de las interacciones laterales entre adsorbatos fue básicamente el hacer más agudos los picos de desorción correspondiente, pues las principales características de los perfiles RTP se mantienen. Las imágenes obtenidas por MCD hicieron posible observar la propagación de la reacción en la superficie catalítica. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo experimental de Lesley y Schmidt [33].

3) *Descomposición de una monocapa de NO en Pt/SiO<sub>2</sub>*. Finalmente, uno de los objetivos más novedosos de este trabajo fue ampliar las simulaciones por MCD del catalizador Pt(100) a un catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>. Un punto importante a resaltar es que los catalizadores preparados son policristalinos y se opera en condiciones normales de temperatura y presión. Esto es muy importante pues están más cercanos a las condiciones en las que se trabaja industrialmente. Las simulaciones realizadas pueden compararse con el experimento de manera cualitativa. Sin embargo aún no es posible, como en el caso de simulaciones para monocristales, obtener una concordancia cualitativa y cuantitativa. Se observó que las simulaciones que en mejor acuerdo estaban con el experimento fueron aquellas en que el catalizador presenta un mayor número de sitios (100).

Finalmente, aunque existen ya varios estudios de reacciones catalíticas por simulaciones MC y de CM, estas simulaciones en gran medida se limitan a condiciones ideales, superficies bien definidas como lo son monocristales,

---

condiciones de UAV que permiten minimizar el número de fenómenos en superficie así como reacciones con un número de pasos elementales pequeños. En este trabajo se mostró que es posible aproximarse mediante simulaciones por MCD a reacciones en condiciones no ideales. Cabe mencionar que por CM es posible simular reacciones en reactores catalíticos sin embargo las simplificaciones de la cinética y la misma manipulación de parámetros dejan perder detalles finos del fenómeno.

Las simulaciones mostradas para Pt/SiO<sub>2</sub> fueron comparadas con un experimento realizado en condiciones de presión atmosférica. Bajo estas condiciones las interacciones con la fase gas llegan a ser significativas modificando la energía de activación para una reacción dada o bien facilitar la desorción. Aún con las simplificaciones realizadas en las simulaciones (tipo de sitios activos y ausencia de interacción con la fase gas), el método de MCD muestra ser una poderosa herramienta para el estudio de estos sistemas complejos.

Por otro lado el avance en este tipos de simulaciones aun depende en gran medida de información experimental sobre la superficie catalítica. Afortunadamente nuevos equipos existen y están siendo desarrollados para el estudio de reacciones en condiciones de altas presiones.

### **Perspectivas**

En un trabajo posterior, el algoritmo MCD para el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> puede ampliarse y ser optimizado para una mayor diversidad de sitios activos y, si se conoce la proporción de estos sitios, el modelo se torna más realista. De igual manera puede ser probado con otras reacciones modelo que involucren un número de pasos elementales semejantes a la descomposición de NO. Finalmente la disposición de equipo de cómputo de última generación facilitará el manejo de redes más grandes que puedan emular tantos sitios activos como los que hay en un catalizador nanoscópico.



# Apéndice A

## Derivación de la Ecuación Maestra

### A.1. Derivación de la ecuación maestra

#### A.1.1. Definición

La simulación por Monte Carlo está fundamentada en la derivación del algoritmo y en la interpretación de los resultados de la simulación. Los resultados están basados en la Ecuación Maestra (EM):

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} [W_{\alpha\beta}P_\beta - W_{\beta\alpha}P_\alpha] \quad (\text{A.1})$$

En esta ecuación  $t$  es tiempo,  $\alpha$  y  $\beta$  son configuraciones de una capa de átomos adsorbidos.  $P_\alpha$  y  $P_\beta$  son sus probabilidades, y  $W_{\alpha\beta}$  y  $W_{\beta\alpha}$  son las así llamadas probabilidades de transición por unidad de tiempo. Las probabilidades de transición especifican la velocidad con la cual la capa cambia debido a una reacción. La ecuación maestra es una ecuación de pérdida y ganancia; expresa el balance entre el flujo de probabilidades hacia el estado  $\alpha$  (ganancia) y el flujo desde  $\alpha$  hacia otros estados  $\beta$  (pérdida)[69].

#### A.1.2. Derivación

La EM puede ser derivada considerando a la superficie y sus adsorbatos en el espacio de fases. En el espacio de fases se especifican de manera precisa las posiciones y momentos de todos los átomos en el sistema. Sin embargo a nosotros nos interesa saber cómo los diferentes adsorbatos están distribuidos sobre los sitios de la superficie, es decir sus posiciones. Así que el modelo

físico es una red, donde las coordenadas corresponden a un sitio y tienen una etiqueta que especifica qué adsorbato está adsorbido. A una distribución en particular de los adsorbatos, o lo que es lo mismo, a un particular etiquetado le llamamos *configuración*. Como en el espacio de fases para cada punto específica las posiciones de cada átomo, y nosotros sabemos qué adsorbato está en cada sitio de la red, entonces conocemos la correspondiente configuración. Una reacción en la superficie modifica la disposición de los átomos en la superficie por lo que las reacciones son el movimiento del sistema en el espacio de fases de una región a otra.

Debido a que no existen experimentos que permitan reproducir configuraciones o conocer de manera precisa las posiciones de los átomos, entonces nos interesamos en configuraciones representativas. De esta forma no nos interesamos en trayectorias individuales sino promediamos sobre todas las posibles trayectorias. Esto significa que trabajamos sobre un espacio de fases de densidades  $\rho$  y una probabilidad  $P_\alpha$  de encontrar al sistema en una configuración  $\alpha$ . Esto se relaciona de la siguiente manera:

$$P_\alpha(t) = \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t), \quad (\text{A.2})$$

donde  $\mathbf{q}$  permanece para todas las coordenadas y  $\mathbf{p}$  para todos los momentos.  $h$  es la constante de Plank,  $D$  es el número de grados de libertad y la integración es sobre la región  $R_\alpha$  en el espacio de fases que corresponde a la configuración  $\alpha$ . El denominador  $h^D$  no es necesario para una descripción puramente clásica de la cinética. Sin embargo hace la transición entre la descripción clásica y la cuántica de una manera más fácil. La EM nos dice como estas probabilidades  $P_\alpha$  cambian con el tiempo. Diferenciando la ecuación A.2:

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \frac{\delta\rho}{\delta t}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t). \quad (\text{A.3})$$

Usando la ecuación de Liouville [65] la ecuación anterior se transforma en

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} = - \sum_{i=1}^D \left[ \frac{\delta\rho}{\delta q_i} \frac{\delta H}{\delta p_i} - \frac{\delta\rho}{\delta p_i} \frac{\delta H}{\delta q_i} \right] \quad (\text{A.4})$$

dentro de la ecuación A.3

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \left[ \frac{\delta\rho}{\delta p_i} \frac{\delta H}{\delta q_i} - \frac{\delta\rho}{\delta q_i} \frac{\delta H}{\delta p_i} \right] \quad (\text{A.5})$$

donde  $H$  es el Hamiltoniano clásico del sistema [66]. Para simplificar las matemáticas, podemos asumir que las coordenadas son cartesianas y el Hamiltoniano tiene la forma usual de:

$$H = \sum_{i=1}^D \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}), \quad (\text{A.6})$$

donde  $m_i$  es la masa correspondiente a la coordenada  $i$ . Asumimos que  $R_\alpha$  está definido por coordenadas y que los límites de integración para el momento son  $\pm\infty$ . Lo anterior nos permite ir del espacio de fases al espacio de configuraciones. Así el primer término de la ecuación A.5 se convierte en:

$$\begin{aligned} \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \frac{\delta\rho}{\delta p_i} \frac{\delta H}{\delta q_i} &= \sum_{i=1}^D \int_{R_\alpha} d\mathbf{q} \frac{\delta V}{\delta q_i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \frac{\delta\rho}{\delta p_i} \\ &= \sum_{i=1}^D \int_{R_\alpha} d\mathbf{q} \frac{\delta V}{\delta q_i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_D}{h^D} \\ &\quad \left[ \rho(p_i = \infty) - \rho(p_i = -\infty) \right] = O, \quad (\text{A.7}) \end{aligned}$$

porque  $\rho$  tiene que ir a cero para cualquiera de sus variables que van de  $\pm\infty$  para ser integrable. El segundo término se convierte en:

$$- \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \frac{\delta\rho}{\delta q_i} \frac{\delta H}{\delta p_i} = - \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \frac{\delta}{\delta q_i} \left( \frac{p_i}{m_i} \rho \right) \quad (\text{A.8})$$

Esta forma en particular sugiere usar el teorema de divergencia para la integración sobre las coordenadas [67]. El resultado final es

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = - \int_{S_\alpha} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \rho, \quad (\text{A.9})$$

donde la primera integración es una integral de superficie sobre la superficie  $R_\alpha$ , y  $n_i$  son los componentes normales al punto de salida de la superficie. Tanto el área  $R_\alpha$  como la superficie  $S_\alpha$  ahora se consideran como parte del espacio de configuración del sistema. Como  $p_i/m_i = \dot{q}_i$ , la sumatoria en la última expresión es el flujo a través de  $S_\alpha$  en la dirección normal al punto de salida.

El último paso es descomponer este flujo de dos formas. Primero partimos la superficie  $S_\alpha$  en secciones  $S_\alpha = U_\beta S_{\beta\alpha}$ , donde  $S_{\beta\alpha}$  es la superficie que separa  $R_\alpha$  de  $R_\beta$ . Segundo, distinguimos entre un flujo de salida,  $\sum_i n_i p_i/m_i > 0$ ,

y un flujo de entrada,  $\sum_i n_i p_i / m_i < 0$ . La ecuación A.9 puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{dP_\alpha}{dt} = & \sum_\beta \int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \rho \\ & - \sum_\beta \int_{S_{\beta\alpha}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \rho \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde el primer término  $S_{\alpha\beta}$  ( $=S_{\beta\alpha}$  se considera como parte de la superficie de  $R_\beta$ ). La función  $\Theta$  es la función escalón de Heaviside [67]. La ecuación A.10 puede ser resuelta en la forma de la EM:

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_\beta [W_{\alpha\beta} P_\beta - W_{\beta\alpha} P_\alpha] \quad (\text{A.11})$$

si definimos las probabilidades de transición PT como:

$$W_{\alpha\beta} = \left[ \int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \rho \right] / \left[ \int_{R_\alpha} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \rho \right] \quad (\text{A.12})$$

La expresión para la probabilidad de transición puede ser resuelta en una forma más familiar asumiendo algunas consideraciones más. Asumimos que  $\rho$  puede aproximarse localmente a la distribución de Boltzmann:

$$\rho = N \exp \left[ - \frac{H}{k_\beta T} \right] \quad (\text{A.13})$$

donde  $T$  es la temperatura,  $k_\beta$  es la constante de Boltzmann, y  $N$  es una constante de normalización. Asumimos que podemos definir  $S_{\alpha\beta}$  en las coordenadas de tal manera que  $n_i = 1$ . La integral de momento que corresponde a la coordenada de reacción puede realizarse y el resultado es:

$$W_{\alpha\beta} = \frac{k_\beta T}{h} \frac{Q^\dagger}{Q}, \quad (\text{A.14})$$

donde

$$Q^\dagger \equiv \int_{S_{\alpha\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_D}{h^{D-1}} \exp \left[ - \frac{H}{k_\beta T} \right], \quad (\text{A.15})$$

$$Q \equiv \int_{R_\alpha} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \exp \left[ - \frac{H}{k_B T} \right] \quad (\text{A.16})$$

Vemos que esta es una expresión que es formalmente idéntica a la expresión de las constantes de velocidad de la Teoría del Estado de Transición (TET) [68]. Existen algunas diferencias en la definición de las funciones de partición  $Q$  y  $Q^\dagger$ , pero estas pueden ser tratadas de tal manera que en la práctica se pueden utilizar las expresiones de TET para calcular las probabilidades de transición de la EM.

## A.2. Probabilidades de Transición

Al relacionar  $Q$  y  $Q^\dagger$  con la TET y algunas consideraciones, que no hacemos explícitas aquí, podemos escribir la aproximación armónica para  $Q$  [68]:

$$Q = \exp^{-V_{min}/k_B T} \prod_i q_\nu(\omega_i) \quad (\text{A.17})$$

con el mínimo en la energía potencial  $V_{min}$  en  $R_\alpha$ . La función de partición  $q_\nu$  está dada por:

$$q_\nu(\omega) = \frac{k_B T}{\hbar \omega} \quad (\text{A.18})$$

en mecánica clásica, o

$$q_\nu(\omega) = \frac{e^{\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{\hbar\omega/k_B T}} \quad (\text{A.19})$$

en mecánica cuántica [65]. Las frecuencias  $\omega_i$  son modos de frecuencia normales. De modo semejante podemos escribir  $Q^\dagger$

$$Q^\dagger = e^{-V'_{min}/k_B T} \prod_j q_\nu(\omega'_j) \quad (\text{A.20})$$

donde  $V'_{min}$  es el mínimo de energía potencial sobre  $R_{\beta\alpha}$  y  $\omega'_j$  el modo de frecuencia normal en el estado de transición. Combinando estos dos resultados obtenemos

$$W_{\beta\alpha} = \frac{k_B T}{h} \frac{\prod_j q_\nu(\omega'_j)}{\prod_i q_\nu(\omega_i)} e^{-E_{bar}/k_B T} \quad (\text{A.21})$$

con la energía de barrera  $E_{bar} = V'_{min} - V_{min}$ .

Debido a que trabajar con un espacio de fases para muchos átomos es inconveniente, nos restringimos a un solo átomo sobre la superficie y calculamos el estado de transición para ese solo átomo. Esta es una aproximación usual, tratar de minimizar el número de partículas. El salto a varios átomos es asumir que las PT no dependen del número de átomos. Esto es correcto si no existen interacciones laterales.

La forma usual de escribir una constante de velocidad es  $\nu \exp[-E_{act}/k_B T]$ . Como se verá la constante de velocidad y las PT son muy similares. El factor preexponencial  $\nu$  y la energía de activación  $E_{act}$  se asumen como independientes de la temperatura. Usando esta forma para la constante de velocidad uno puede definir la energía de activación como:

$$E_{act} \equiv -\frac{d \ln W}{d(1/k_B T)} = k_B T^2 \frac{d \ln W}{dT}, \quad (\text{A.22})$$

donde  $W$  es la probabilidad de transición y el factor preexponencial  $\nu$  podemos definirlo como:

$$\nu \equiv W \exp \left[ \frac{E_{act}}{k_B T} \right] \quad (\text{A.23})$$

A continuación se presenta la derivación de las probabilidades de transición a partir de datos experimentales.

### A.2.1. Probabilidades de transición a partir de datos experimentales

Las expresiones analíticas mencionadas arriba deben ser relacionadas con alguna propiedad medible para calcular las PT. Estas relaciones pueden hacerse a través de simplificaciones o aproximaciones.

Si el sistema está en una configuración bien definida entonces una propiedad macroscópica puede calcularse de manera fácil. Por ejemplo, el número de moléculas de un tipo en particular en una capa adsorbida puede ser obtenida simplemente "contando". Si la propiedad de interés la denotamos como  $X$  y el valor cuando el sistema está en una configuración  $\alpha$  está dado por  $X_\alpha$ , la cual está dada por:

$$\langle X \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} X_{\alpha} \quad (\text{A.24})$$

Los experimentos cinéticos miden cambios, así que buscamos  $d\langle X \rangle/dt$ . De tal manera que llegamos a la siguiente expresión:

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \sum_{\alpha} \frac{dP_{\alpha}}{dt} X_{\alpha} \quad (\text{A.25})$$

debido a que  $X_{\alpha}$  es una propiedad de una configuración dada. Podemos ahora remover la derivada de la probabilidad de la EM A.11:

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \sum_{\alpha\beta} \left[ W_{\alpha\beta} P_{\beta} - W_{\beta\alpha} P_{\alpha} \right] X_{\alpha}, \quad (\text{A.26})$$

$$= \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} P_{\beta} [X_{\alpha} - X_{\beta}] \quad (\text{A.27})$$

El segundo paso se obtiene intercambiando los índices en la sumatoria. El resultado final puede considerarse como el valor esperado del cambio en  $X$  en la reacción  $\beta \rightarrow \alpha$  veces la constante de velocidad de esa reacción. Esta ecuación general es la base para derivar las reacciones entre propiedades macroscópicas y las probabilidades de transición.

### Desorción Unimolecular

Supongase que tenemos átomos o moléculas que se adsorben en un tipo particular de sitio. Asumimos que tenemos una superficie de área  $A$  con  $S$  sitios de adsorción. Si  $N_\alpha$  es el número de átomos/moléculas en la configuración  $\alpha$  entonces

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} P_\beta [N_\alpha - N_\beta]. \quad (\text{A.28})$$

La difusión no cambia el número de especies  $N$ . El único proceso relevante en que nos fijamos es la desorción. Para la suma sobre  $\alpha$  tenemos que distinguir entre dos tipos de términos: aquellos donde  $\alpha$  puede originarse de  $\beta$  por una desorción, y aquellos donde no. Los últimos términos tienen  $W_{\alpha\beta} = 0$  y así estos no contribuyen a la suma. Los primeros contribuyen y tenemos  $W_{\alpha\beta} = W_{des}$ , donde  $W_{des}$  es la probabilidad de transición para la desorción, y  $N_\alpha - N_\beta = -1$ . Así que todos los términos diferentes de cero contribuyen de igual manera a la suma para una configuración dada  $\beta$ . Sin embargo el número de estos términos es idéntico al número de especies en  $\beta$  que pueden desorber, porque cada especie desorbida conduce a una diferente  $\alpha$ . Así

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = -W_{des} \sum_{\beta} P_\beta N_\beta = -W_{des} \langle N \rangle. \quad (\text{A.29})$$

Esta es una expresión exacta. Dividiendo el número de sitios  $S$  da la ecuación de velocidad para el cubrimiento  $\theta = \langle N \rangle / S$ .

$$\frac{d\theta}{dt} = -W_{des} \theta \quad (\text{A.30})$$

Si comparamos esta expresión con la ecuación de velocidad macroscópica  $d\theta/dt = -k_{des}\theta$  con  $k_{des}$  como la constante de velocidad macroscópica, entonces vemos que  $k_{des} = W_{des}$ . Para la desorción isotérmica  $k_{des}$  no depende del tiempo y la solución a la ecuación de velocidad es:

$$\theta(t) = \theta(0) \exp[-k_{des}t] \quad (\text{A.31})$$

donde  $\theta(0)$  es el cubrimiento a  $t = 0$ . Los experimentos cinéticos casi siempre miden velocidades, y para la velocidad de desorción tenemos:

$$\frac{d\theta}{dt}(t) = -k_{des}\theta(0) \exp[-k_{des}t]. \quad (\text{A.32})$$

Ahora podemos obtener la constante de velocidad midiendo, por ejemplo, la velocidad de desorción como función del tiempo y calcular el menos logaritmo de la velocidad como una función del tiempo, debido a que:

$$\ln \left[ -\frac{d\theta}{dt}(t) \right] = \ln[k_{des}\theta(0)] - k_{des}t, \quad (\text{A.33})$$

podemos obtener la constante de velocidad que es igual a la menos pendiente de la línea recta. Lo mismo se puede hacer si se grafica el logaritmo del cubrimiento como una función del tiempo. Debido a la igualdad esto nos conduce de inmediato a la probabilidad de transición que puede ser usada en la simulación.

# Apéndice B

## Lista de acrónimos

CM	Campo Medio
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
DTP	Desorción Termoprogramada
EM	Ecuación Maestra
MC	Monte Carlo
MCC	Monte Carlo Cinético
MCD	Monte Carlo Dinámico
MPR	Método de Primera Reacción
MSA	Método de Selección al Azar
MTPV	Método del Paso de Tiempo Variable
RTP	Reacción Termoprogramada
SCR	Reducción Catalítica Selectiva
TET	Teoría del Estado de Transición
UAV	Ultra Alto Vacío



# Apéndice C

## Ficha PDF del Pt

04-0802

Wavelength= 1.54056

\*

Pt	$2\theta$	Int	h	k	l
Platinum	39.763	100	1	1	1
	46.243	53	2	0	0
	67.454	31	2	2	0
Platinum, syn	81.286	33	3	1	1
	85.712	12	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
	103.508	6	4	0	0
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:			
	117.711	22	3	3	1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 31 (1953)	122.807	20	4	2	0
	148.262	29	4	2	2

Sys.: Cubic

S.G.: Fm $\bar{3}m$  (225)

a: 3.9231 b: c: A: C:

$\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 21.461 Dm: 21.370 SS/FOM:  $F_g = 143(.0070, 9)$

Color: Light gray metallic

Pattern taken at 26 C. CAS #: 7440-06-4. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, and estimated to be more than 99.99% pure. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=70.3, Disp.=16, VHN50=122-129, Color values=.318, .324, 70.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. Mwt: 195.09. Volume[CD]: 60.38.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4



# Bibliografía

- [1] K. I. Zamaraev. Catalytic science and technology for environmental issues. *Catalysis Today*, 35, 3-13, 1997.
- [2] 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.
- [3] 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*, 45-57, 1998.
- [4] F. Dhainaut, S. Pietrzyk and Granger. Kinetic investigation of the NO reduction by H<sub>2</sub> over noble metal based catalysts. *Catalysis Today*, 119, 94-99, 2007.
- [5] Francisco Vidal Caballero and Luis Vicente A. A simulation of oscillatory behavior in the NO+H<sub>2</sub> reaction on Pt(100): effects of blocking sites. *Chemical Engineering Science*, 58, 5087-5102, 2003.
- [6] 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*. 18, 3740-3749. 1998.
- [7] Ronald Imbihl and Gerard Ertl. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chemical Review*, 95, 697-733, 1995.
- [8] Gregorie Nicolis. Introductory lecture. Non linear kinetics: at the cross-roads of chemistry, physics and life science. *Faraday Discuss*, 120, 1-10, 2001.
- [9] Irving R. Epstein and John A. Pojman. *An introduction to Nonlinear Chemical Dynamics, Oscillations, waves, patterns and chaos*. Newfink, York, 1st edition, 1998.

- [10] Vladimir P. Zhdanov. Monte Carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions. Review Article. *Surface Science Reports*. 45, 231-326. 2002.
- [11] Marquita K. Hill. *Understanding Environmental Pollution*. Cambridge University Press, New York, 2010.
- [12] V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon. Catalytic removal of NO. *Catalysis Today*. 46, 233-316, 1998.
- [13] Jan Willem Erisman, Peringe Grennfelt, Mark Sutton. The European perspective on nitrogen emission and deposition. *Environmental International*. 29, 311-325, 2003.
- [14] M.A. Gomez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO<sub>x</sub> abatement by using sorbing catalytic materials. *Environmental International*. 31, 445-467, 2005.
- [15] Sounak Roy, M.S. Hegde, Giridhar Madras. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. *Applied Energy*. 86, 2283-2297, 2009.
- [16] J. Gorte and L. D. Schmidt. Binding states on single crystal planes Pt. *Surface Science*. 109, 367-380, 1981.
- [17] . Mills A., Cvitas T., Homann K., Kallay N. y Kuchitsu K. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. 2nd Ed. Blackwell Science, London, 1993.
- [18] D. Yu. Zemlyanov, M. Yu. Smirnov and V. V. Gorodetskii. NO adsorption on reconstructed and unreconstructed Pt(100) surface at 300 K TDS studies. *React. Kenet. Catal. Lett.* 53, 87-95, 1994.
- [19] Grassian, Vicki H. *Environmental catalysis*, Ed. Taylor, USA, 2005.
- [20] A Siokou, R.M van Hardeveld, J.W Niemantsverdriet. Surface reactions of nitrogen oxide on rhodium (100), adsorption, dissociation and desorption. *Surface Science*. , 402-404, 110-114. 1998.
- [21] W. T. Wallace, Y. Cai, M. S. Chen, and D. W. Goodman. NO Adsorption and Dissociation on Rh(111): PM-IRAS Study. *Journal of Physical Chemistry B*. 110, 6245-6249, 2006.
- [22] Kai Tian, Xue-Yan Tu, Shu-Shan Dai. NO dissociation pathways on Rh(1 0 0), (1 1 0), and (1 1 1) surfaces: A comparative density functional theory study. *Surface Science*. 601, 3186-3195, 2007.

- [23] A. G. Makeev, M. M. Slinko. Mathematic modelling of the peculiarities of NO decomposition on Rh(111). *Surface Science*. 359, L467-L472, 1996.
- [24] C. G. M. Hermse, F. Frechard, A. P. van Bavel, J. J. Lukkien, J. W. Niemantsverdriet, R. A. van Santen, and A. P. J. Jansen. Combining density-functional calculations with kinetic models: NO/Rh(111). *Journal of Chemical Physics*. 18, 781, 2003.
- [25] T. Sagisawa, J. Shirahishi, D. Michahara, K. Irokawa, H. Miki, C. Kodama, T. Kuriyama, T. Kubo y H. Nozoye. Adsorption and decomposition of NO on Pt(112). *Applied Surface Science*. 169-170, 295-295, 2001.
- [26] C. A. de Wolf, B. E. Nieuwenhuys. The NO-H<sub>2</sub> reaction over Pd(111). *Surface Science* 469, 196-203, 2000.
- [27] K. Nakao, S. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori. Infrared Chemiluminescence Study of CO<sub>2</sub> Formation in CO + NO Reaction on Pd(110) and Pd(111) Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 17579-17586, 2005.
- [28] Christian Hess, Emrah Ozensoy, and D. Wayne Goodman. Combined in Situ Infrared and Kinetic Study of the Catalytic CO + NO Reaction on Pd(111) at Pressures up to 240 mbar. *Journal of Physical Chemistry B*. 107, 2759-2764, 2003.
- [29] Yuhai Hu, Keith Griffiths, Peter R. Norton. Surface science studies of selective catalytic reduction of NO: Progress in the last ten years. *Surface Science*. 603, 1740-1750, 2009.
- [30] S. J. Lombardo, T. Fink, R. Imbihl. Simulationsof the NO + NH<sub>3</sub> y NO + H<sub>2</sub> reactions on Pt(100): Steady state and oscillatory kinetics. *Journal of Chemical Physics*. 98, 7, 1993.
- [31] P. Granger, F. Dhainaut, S. Pietrzik, P. Malfoy, A. S. Mamede, L. Leclercq, and G. Leclercq. An overview: Comparative kinetic behaviour of Pt, Rh and Pd in the NO+CO and NO+H<sub>2</sub> reactions. *Topics in Catalysis*. 39, 65-76, 2006.
- [32] D. Y. Zemlyanov, M. Y. Smirnov, V. V. Gosodetskii, J. H. Block. HREELS and TDS studies of NO and NO+H<sub>2</sub> on Pt(100). *Surface Science*. 329, 61-70, 1995.

- [33] M. W. Lesley and L. D. Schmidt. The NO + CO reaction on Pt(100). *Surface Science*. 155, 215-240, 1985.
- [34] 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 and monte carlo simulations. *Journal of Chemical Physics*. 117, 10244, 2002.
- [35] M. Slinko, T. Fink, T. Loher, H. H. Maden, S. J. Lombardo, R. Imbihl and G. Earl. The NO+H<sub>2</sub> reaction on Pt(100): steady state and oscillatory kinetics. *Surface Science*. 264, 157, 1992.
- [36] A. G. Makeev, B. E. Nieuwenhuys. Simulation of oscillatory behaviour in the NO+H<sub>2</sub> reaction on a partially reconstructed Pt(100) surface. *Surface Science*. 418, 432, 1998.
- [37] Francis Delannay. *Characterization of heterogenous catalysts*. Marcel Dekker, New York 1984.
- [38] S. Halloway, P. Jewsbury and J. L. Beedy. Theoretical analysis fo desorption from surfaces. *Surface Science*. 63, 339-347, 1997.
- [39] E. Madey and T. Yates. Desorption methods as probes kinetics and bonding at surface. *Surface Science*. 63, 203-231, 1997.
- [40] Redhead, P. A. Thermal desorption of gases. *Vacuum*. 12, 203-211, 1962.
- [41] C.-M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg. An analysis of thermal desorption mass spectra. I. *Applications of Surface Science* 360-376, 1978.
- [42] A. P. J. Jansen and J. J. Lukkien. Monte-Carlo simulations of reaction in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 53, 259-271, 1999.
- [43] R. A. van Santen and M. Neurock *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*, WILEY-VCH, Germany, 2005.
- [44] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [45] T. W. Root, L. D. Schmidt and G. B. Fisher. *Surface Science*, 134, 30, 1983.
- [46] M. Eiswirth, J. Burger, P. Strasser and G. Ertl. Oscillation Langmuir-Hinchelwood mechanisms. *Journal of Physical Chemistry*. 100, 19118-19123, 1996.

- [47] R. J. Baxter and P. Hu. Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred. *Journal of Chemical Physics*. 116, 4379-4381, 2002.
- [48] 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.
- [49] R. Imbihl. Nonlinear dynamics on catalytic surfaces. *Catalysis Today*. 105, 206-222, 2005.
- [50] M. J. P. Hopstaken and J. W. Niemantsverdriet. *Journal of Physical Chemistry*. 104, 3058, 2000.
- [51] Gadi Rothenberg. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. WILEY-VCH Verlag. 2008. GmbH and Co. KGaA, Weinheim Pp 130-135.
- [52] James A Anderson, Marcos Fernandez Garcia. *Supported Metals in Catalysis*, Imperial College Press, Singapore 2005 pp. 1-10.
- [53] Masahiro Itoha, Makoto Saitoa, Masahiko Takeharaa, Koji Motokia, Jun Iwamotob, Ken-ichi Machidaa. Influence of supported-metal characteristics on deNO<sub>x</sub> catalytic activity over Pt/CeO<sub>2</sub> *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 304, 159-165, 2009.
- [54] B. K. Min, A. K. Santra, D. W. Goodman. Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case of study. *Catalysis Today* 85, 113-124, 2003.
- [55] L. Alvarez-Falc3n, L. Vicente. *Int. Journal of Quantum Chemistry, special issue: Computational Chemistry*. 2011.
- [56] M Campanati, G Fornasari, A Vaccari. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today* 77, 299, 2003.
- [57] H. Papp, D.P. Sabde. An investigation on the mechanism of NO decomposition over Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts in presence of pulse injected H<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 65-71, 2005.
- [58] Xianqin Wang, James J. Spivey, H. Henry Lamb. NO decomposition over a Pd/MgO catalyst prepared from [Pd(acac)<sub>2</sub>]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 56,261-268, 2005.

- [59] Crocoll M. Kureti S. y Weisweiler W. Mean field modeling of NO over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysis under oxygen-rich conditions. *Journal of Catalysis* 229, 480, 2005.
- [60] Qi Zhou, Ping Li, Xilong Wang, Xingui Zhou, Daijun Yang, De Chen. Preparation of CNF-supported Pt catalysts for hydrogen evolution from decalin *Materials Chemistry and Physics* 126, 41-45, 2011.
- [61] G.G.Olympiou, A. M. Efstathiou, Industrial NO<sub>x</sub> control via H<sub>2</sub>-SCR on a novel supported-Pt nanocatalyst. *Chem. Eng. J.* 2011.
- [62] T. Sugisawa, J. Shiraishi and D. Machihara. Adsorption and decomposition of NO on Pt(112). *Applied Surface Science*. 169, 292, 2001.
- [63] WinPLOTTR [en línea]. Disponible en Web: <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>
- [64] John N. Armor. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today* 163,3, 2011.
- [65] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*. Harper, New York, 1976.
- [66] A. P. J. Jansen, Compensating Hamiltonian Method for Chemical Reaction Dynamics: Xe Desorption from Pd(100), *Journal of Chemical Physics*., 94, 1991, 8444.
- [67] A. H. Zemanian, *Distribution Theory and Transform Analysis*. Dover, New York, 1987.
- [68] R. A. van Santen and J. W. Niemantsverdriet, *Chemical Kinetics and Catalysis*. Plenum Press, New York, 1995.
- [69] A. P. J. Jansen. *An Introduction to Monte Carlo Simulations of Surface Reactions* February 2, 2008.
- [70] Granino A. Korn. *Advanced Dynamic-system Simulation Model-replication Techniques and Monte Carlo Simulation*. John and Wiley, Canada, 2007.
- [71] The International Centre for Diffraction Data [en línea]. Disponible en Web:<http://www.icdd.com/>