

SIMULACIÓN NUMÉRICA DE REACCIONES QUÍMICAS CATALIZADAS

L. D. López-Carreño¹ y G. Nuñez²

¹Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas, GMAT. Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia.

²Grupo de Nuevos Materiales. Universidad del Magdalena, Santa Marta, Colombia

Resumen

Utilizando el método de simulación Monte Carlo se estudió la cinética de la reacción $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ sobre nanopartículas de Pt(110). Estas partículas exhiben superficies con estructuras (1×2) y (1×1) que corresponden a las fases α y β , respectivamente. En la simulación se considera que la reacción sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. La velocidad de producción del CO_2 depende de la presión parcial de CO, P_{CO} y exhibe dos puntos críticos ξ_1 y ξ_2 en los cuales se presentan transiciones de fase de primer y segundo orden. Estos dos puntos definen una zona reactiva. Por fuera de este intervalo la producción de CO_2 es nula debido a que la superficie del catalizador se encuentra saturada por la adsorción de oxígeno ($P_{CO} < \xi_1$) y de monóxido de carbono ($P_{CO} > \xi_2$). En estado estacionario y en cualquier punto del intervalo (ξ_1, ξ_2) la superficie del catalizador está parcialmente cubierta con partículas de CO y O. En este caso, los adsorbatos se organizan de manera natural sobre la superficie sin seguir un criterio de regularidad evidente y obedecen un principio de autosemejanza, responsable de la formación de estructuras fractales. En este trabajo se determina, usando el método de conteo por cajas la dimensión fractal D de la distribución de adsorbatos en la zona reactiva como función de P_{CO} . Además, se muestra el efecto de considerar en el modelo de la reacción, los procesos de difusión y desorción del CO.

Palabras claves: Oxidación del CO, Simulación Monte Carlo, Catálisis.

Abstract

The kinetics of the $2CO + O_2 \rightarrow CO_2$ reaction on Pt(100)-nanoparticles was studied using the Monte Carlo simulation method. These particles present surfaces with (1×2) and (1×1) structures, which correspond to α and β phases, respectively. The reaction is considered as following a Langmuir-Hinshelwood type mechanism. The CO_2 production rate depends on the CO partial pressure and shows two critical points ξ_1 and ξ_2 in which first and second order kinetic transitions occur. These points define a reactive zone. Outside this interval the CO_2 production is zero because the catalyser's surface is saturated by the adsorption of O ($P_{CO} < \xi_1$) and CO ($P_{CO} > \xi_2$). In steady state and on any point in the (ξ_1, ξ_2) interval the surface of the catalyser is partially covered with CO and O particles. In this case, the adsorbates organize themselves in a natural way on the surface without following an evident regularity criterion, and obeying a self-similarity principle, responsible for the fractal structures formation. In this work the fractal dimension D of adsorbate distributions in the reactive zone was determined as a function of the CO partial pressure. The fractal dimension was calculated using the box counting method. It is also shown the effect of both, CO diffusion and desorption on the fractal dimension.

Keywords: CO oxidation, Monte Carlo simulation, Catalysis.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, se ha incrementado significativamente el número de investigaciones relacionadas con los llamados sistemas complejos [1]. La dinámica de estos sistemas se caracteriza entre otros hechos por presentar oscilaciones, transiciones de fase cinéticas e incluso la formación de estructuras disipativas [2, 3]. Las reacciones químicas catalizadas por superficies, en general metálicas, suelen presentar este tipo de comportamiento. La oxidación catalítica del monóxido de carbono (CO) o la hidrogenación catalítica de algunos hidrocarburos livianos entre muchas otras, son reacciones químicas que por diversas razones han despertado desde hace

décadas el interés de la comunidad científica [4, 5], motivada por la conservación del medio ambiente y en particular por la eliminación de productos químicos contaminantes como el CO, los óxidos nitrosos y algunos hidrocarburos livianos, entre otros. La generación de este tipo de contaminantes está asociada principalmente a la combustión de los motores de explosión utilizados por la industria automotriz. El proceso utilizado para la reducción del CO y del NO involucra la utilización de catalizadores tipo TWC, que esencialmente están conformados por una superficie metálica de platino, paladio o rodio soportada por un material cerámico poroso.

El estudio de la cinética de estas reacciones se ha abordado tanto desde el punto de vista experimental como del teórico. En consecuencia, la literatura científica en estos temas es abundante. El estudio experimental de estos procesos resulta ser bastante complejo y oneroso. La complejidad radica esencialmente en la necesidad de utilizar substratos reales: superficies, generalmente metálicas, con defectos e impurezas propias de los procesos de fabricación, y en las altas presiones a las cuales tienen lugar estas reacciones.

Para estudiar la cinética de una reacción, entendida como los pasos elementales que sigue cada uno de los reactivos involucrados para la obtención del producto final, se debe reducir en varios órdenes de magnitud la presión a la cual se lleva a cabo el experimento. En efecto, es necesario que la reacción se lleve a cabo en condiciones de vacío ultra alto.¹ La implementación de un sistema de estas características, además del conjunto de técnicas experimentales necesarias para la caracterización estructural, eléctrica y óptica de los substratos así, como de aquellas necesarias para el seguimiento de la cinética de la reacción, son por lo general bastante costosas.

El interés final de estos estudios es el de optimizar los procesos desde el punto de vista económico. La simulación teórica de estas reacciones permite disminuir significativamente los costos de las investigaciones. Los resultados de un buen proceso de simulación son en general utilizados como punto de partida de los estudios experimentales, lo cual disminuye el número de ensayos que se deben realizar para la obtención del catalizador y de las condiciones de

¹UHV, Presiones menores a 10^{-8} mbar

operación más adecuadas.

De la enorme cantidad de trabajos experimentales en el área, la mayoría han sido realizados utilizando como sustratos superficies metálicas monocristalinas. El motivo fundamental es que la cinética de la reacción depende fuertemente de la estructura cristalográfica y por ende de las propiedades electrónicas de la superficie. En un sustrato policristalino, por su misma esencia, se presentan en forma simultánea procesos sobre planos con estructuras diferentes. Estos procesos ocurren a diferentes velocidades, lo que dificulta la optimización de los parámetros. Los resultados de utilizar como catalizador un sustrato policristalino serían, en una primera aproximación, la superposición de los resultados obtenidos con sustratos monocristalinos, con un peso específico que depende de su abundancia relativa. Es claro que un catalizador real es un sustrato policristalino.

La utilización de técnicas avanzadas de análisis² ha mostrado de manera clara que los catalizadores reales son partículas metálicas pequeñas, del orden de 5-100 *nm*, depositadas sobre sustratos generalmente porosos e inactivos³. Como ya ha sido mencionado, los resultados de la simulación dependen de la estructura de los sustratos, de los mecanismos de la reacción y de la relación entre las velocidades de los procesos elementales involucrados.

Las aproximaciones teóricas a este tipo de problemas involucran métodos que van desde teoría de campo medio, Dinámica Molecular (MD⁴), teoría de funcionales de densidad (DFT⁵) hasta métodos de simulación Monte Carlo. Este último, la simulación Monte Carlo, es el de interés en este trabajo. La Dinámica Molecular es determinista mientras que la técnica de Monte Carlo es un método esencialmente estocástico. Los dos métodos han sido empleados con éxito en la simulación de gases, líquidos y sólidos. El uso de esta herramienta se ha incrementado conforme avanza el desarrollo tecnológico de los computadores. Los sistemas estudiados van desde cientos a miles y últimamente incluso a decenas de millones de partículas. El

²SEM, AFM, entre otras.

³Inertes

⁴Por sus siglas en inglés, Molecular Dynamic.

⁵Por sus siglas en inglés, Density Functional Theory.

interés por estos estudios incluye las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas, termodinámicas, mecánicas y cinéticas, entre muchas otras.

La información que se obtiene usando Dinámica Molecular es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema para cada instante de tiempo. Por su parte, en el método Monte Carlo lo que se obtiene es la posición de las partículas en cada paso de simulación. Un punto de importancia central tanto en Dinámica Molecular como en el método Monte Carlo es la elección del potencial interatómico del sistema a simular. De la fidelidad con que éste represente el potencial interatómico de las interacciones reales entre las partículas dependerá la calidad de los resultados. La conclusión inmediata es que mientras más detalles de la interacción posea el potencial, mejores serán los resultados de la simulación.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) tiene un costo computacional alto, pudiéndose realizar en la actualidad simulaciones con más de cientos de partículas. Si se quiere ir más allá, se debe establecer un compromiso entre la calidad del potencial y las posibilidades de cálculo.

En el área de la catálisis heterogénea, la simulación de la cinética de las reacciones es de gran importancia debido a la necesidad de entender con claridad todos los detalles acerca del comportamiento de la reacción y a la necesidad de modelar catalizadores reales y optimizar el desempeño de los reactores en los cuales tienen lugar estas reacciones. En general, estas simulaciones se han enfocado a situaciones en las cuales el tamaño del sustrato sobre el cual tiene lugar la reacción es microscópico. El entendimiento de la cinética de las reacciones en este régimen de operación es bastante incompleto. En la literatura se encuentran artículos de revisión y monografías que describen varios aspectos de la teoría de los pasos elementales de la reacción [6-10], la cinética en estado estacionario de reacciones químicas importantes que se estudian en condiciones de UHV y a presión atmosférica [11-15], transiciones de fase cinéticas en reacciones catalíticas rápidas [4, 16, 17] y comportamientos oscilatorios y caóticos [18,22].

Los resultados que se presentan en las revisiones y monografías mencionadas no son directamente aplicables a la clase común de

catalizadores reales, que consisten de pequeñas partículas metálicas depositadas sobre la superficie interna de sustratos porosos y más o menos inertes. La utilización de sustratos porosos permite maximizar el área superficial activa por unidad de peso y volumen del catalizador. En la práctica, el sustrato poroso que soporta el catalizador consiste de partículas pequeñas (2-20 nm de diámetro) o de los llamados monolitos de material poroso. El tamaño de estos poros varía en un rango amplio: de 1-2 nm hasta 50 nm o más. En cualquier caso y con frecuencia estos poros son mesoscópicos (2-50 nm). El tamaño de las partículas metálicas también puede variar en un rango amplio. En las zeolitas, con poros de ~ 1 nm, las partículas metálicas están formadas por unos cuantos átomos⁶. El tamaño típico de estas partículas es de 1-20 nm. Algunas veces, sin embargo, estas partículas pueden ser más grandes.

La importancia de estudiar la cinética de las reacciones sobre partículas catalizadoras de tamaño nanométrico es un hecho que ha sido reconocido desde hace algunas décadas. Sin embargo, el progreso en este campo, descrito en detalle en los artículos de Che *et al* [23] y Bond [24], fue bastante lento. De la revisión de estos artículos se observa que las primeras investigaciones sistemáticas de la relación entre el tamaño de la partícula y su actividad catalítica fueron hechas a mediados de los años 50, después de que se desarrollara una técnica para medir el área superficial de catalizadores de Pt basadas en la quimisorción selectiva del hidrógeno. Desde entonces, la actividad catalítica específica de los diferentes catalizadores en diferentes reacciones ha sido analizada en cientos de estudios. Los primeros resultados resumidos en los trabajos de Chen y Bennett, fueron contradictorios. No obstante, aquellos resultados formaron una importante base conceptual para la catálisis heterogénea. La explicación convencional para el comportamiento de una reacción se basa en la *estructura* del catalizador. Por lo tanto, al reducir significativamente el tamaño de estas partículas, es de esperar que aparezcan nuevas propiedades fisicoquímicas, las cuales por supuesto afectan la cinética de las reacciones. No obstante la abundancia de datos experimentales sobre la sensibilidad estructural de las reacciones catalíticas a escala nanométrica, las simu-

⁶comúnmente llamados *conglomerados*

laciones acerca de estos aspectos de la fisicoquímica de la catálisis son bastante limitadas. La razón principal es que no se cuenta con información detallada suficiente sobre partículas catalizadoras soportadas en sustratos inertes que permita realizar simulaciones confiables. Lo anterior es debido esencialmente a que el estudio de tales partículas, embebidas en un sustrato poroso 3D, es prácticamente inaccesible a las técnicas analíticas de la ciencia de superficies. Esta limitación experimental está cambiando rápidamente. Recientemente se han desarrollado un gran número de aproximaciones para producir modelos de catalizadores soportados para minimizar la brecha en la estructura y en los regímenes de presión entre los monocristales y los catalizadores soportados.

El número de investigaciones basadas en la simulación de la cinética de las reacciones sobre sustratos nanométricos tiende a incrementarse debido a su importancia práctica, pero fundamentalmente debido a que las técnicas modernas de preparación y caracterización de materiales y el desarrollo de la nanotecnología proporcionan la oportunidad de preparar de manera controlada catalizadores soportados de escala mesoscópica [25, 26]. En este proceso de fabricación, es posible controlar el tamaño, la forma y la distribución de las partículas sobre el sustrato. Aún si estos experimentos no se estuvieran llevando a cabo en la actualidad, puede resultar de gran valor explorar mediante las simulaciones la cinética de estas reacciones a escala mesoscópica, a fin de identificar posibles nuevos efectos cinéticos que pueden aparecer debido a la dimensionalidad reducida del catalizador.

En este trabajo se utilizó el método Monte Carlo para simular la cinética de la reacción $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ sobre sustratos metálicos de dimensiones nanométricas. Se estudió el efecto sobre la velocidad de producción de CO_2 considerando valores finitos para las constantes de velocidad de los procesos involucrados⁷.

⁷Reacción de CO y O , (k_{rea}); Desorción de CO , (k_{des}); Difusión de CO , (k_{dif})

2. Un modelo estocástico para una reacción superficial

2.1. El gas reticular

En simulaciones del movimiento de átomos y moléculas, el tamaño del intervalo temporal y con esto el costo computacional está determinado por las rápidas vibraciones de los enlaces químicos [27]. Debido a que las energías de activación de las reacciones químicas son generalmente mucho más grandes que la energía térmica⁸, las reacciones químicas tienen lugar en una escala de tiempo que es varios ordenes de magnitud mayor. Si se desea estudiar la cinética sobre una superficie, se hace necesario utilizar un método que permita obviar estos movimientos rápidos.

El método que se emplea en este trabajo permite hacer esto utilizando el concepto de sitios. Las fuerzas que actúan sobre un átomo o molécula que se adsorbe⁹ sobre la superficie de un catalizador lo obligan a mantener posiciones bien definidas sobre la superficie [28, 29]. Estas posiciones son llamados *sitios*. Ellos corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial del adsorbato. La mayor parte del tiempo los adsorbatos permanecen muy cerca de estos mínimos. Solamente cuando el adsorbato difunde de un sitio a otro o cuando reacciona no permanece cerca del mínimo de potencial por 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 elemental¹⁰ puede ser modelado como un cambio repentino

⁸ $k_B = 13,81 \times 10^{-24} \left[\frac{J}{K} \right] = 86,20 \times 10^{-6} \left[\frac{eV}{K} \right]$: Si $T = 300 K$, entonces, la energía térmica es del orden de $kT = 4,143 \times 10^{-21} J = 0,02586 eV$.

⁹Los catalizadores en fase sólida tienen la propiedad de fijar en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Este proceso se conoce como *adsorción*. Las moléculas que se han fijado, quedan entonces, *adsorbidas* en la superficie.

¹⁰Cualquier reacción química que tiene lugar sobre una superficie sólida involucra diversos procesos: adsorción, difusión, reacciones superficiales y desorción. La *adsorción* es el proceso de fijación de partículas en la superficie del sólido. Cuando una partícula de la fase gaseosa incide sobre una superficie, puede ocurrir que la partícula sea *adsorbida* o que la partícula se refleje por la superficie, regresando a la fase gaseosa. La relación entre el número de

en la ocupación de 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 una simetría traslacional $2D^{11}$, o cuando puede ser modelada como tal, los *sitios* forman una malla regular o red reticular. El modelo utilizado es entonces llamado *modelo de gas reticular*.

2.2. La Ecuación Maestra

El tratamiento que aquí se le da a la simulación Monte Carlo de una reacción superficial difiere en un aspecto fundamental del tratamiento utilizado por otros autores. La derivación de los algoritmos y gran parte de la interpretación de los resultados se basan

partículas adsorbidas y el número de partículas incidentes se conoce como *coeficiente de pegado*. El proceso por el cual ocurre la ruptura del enlace adsorptivo y consecuentemente la remoción de la partícula de la superficie del sólido, se conoce como *desorción*. El proceso de desorción depende fuertemente de la temperatura de la superficie, de la fase cristalográfica y también de la energía de activación. Se conoce como *difusión superficial* al transporte de masa sobre la superficie. Una partícula puede saltar de un sitio activo a otro. Debido al contacto térmico con la superficie, a una temperatura dada la partícula puede excitarse a un nivel de energía que le permite, eventualmente, superar la barrera de activación. Si la superficie está libre de partículas no existe razón a priori para que la partícula prefiera efectuar un salto en una dirección o en otra. Esta serie de desplazamientos se considera aleatoria.

El proceso mediante el cual, las moléculas de los reactivos interactúan entre sí para formar los productos, se conoce como *reacción superficial*. Este proceso implica un reordenamiento de los electrones de enlace de los átomos de los elementos involucrados.

¹¹Existen dos vectores a_1 y a_2 con la propiedad que cuando el catalizador se traslada sobre cualquiera de estos vectores, el resultado es indistinguible de la situación antes de la traslación. Es decir, el sistema es *invariante* ante una traslación sobre estos vectores. a_1 y a_2 se llaman vectores primitivos. De hecho el catalizador es invariante bajo traslaciones de cualquier vector de la forma $r = n_1 a_1 + n_2 a_2$.

en la ecuación maestra;

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

En esta ecuación t es el tiempo, α y β son las configuraciones de las capas adsorbidas, P_α y P_β son la probabilidad de ocurrencia de dichas configuraciones y $W_{\alpha\beta}$ y $W_{\beta\alpha}$ representan las probabilidades de transición por unidad de tiempo y especifica la velocidad a la cual cambian las configuraciones de los adsorbatos durante la reacción. La probabilidad total se conserva, puesto que

$$\frac{d}{dt} \sum_{\alpha} P_\alpha = \sum_{\alpha} \frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\alpha\beta} [W_{\alpha\beta}P_\beta - W_{\beta\alpha}P_\alpha] = 0. \quad (2)$$

La ecuación maestra puede derivarse a partir de primeros principios¹² y por lo tanto forma una base sólida para todo el trabajo subsecuente. Existen también otras ventajas: Primera, la deducción de la ecuación maestra provee expresiones para las probabilidades de transición que pueden ser calculadas con métodos de la química cuántica [36]. Esto hace posible la realización de cálculos *ab-initio* de la cinética de procesos catalíticos. Segunda, existen diferentes algoritmos para realizar las simulaciones Monte Carlo. Todos aquellos que se derivan de la ecuación maestra dan resultados que son estadísticamente idénticos. Tercera, El método Monte Carlo permite resolver la Ecuación Maestra, pero no es el único.

¹²La derivación de la ecuación maestra está por fuera de los objetivos de este trabajo. Sin embargo, la ecuación maestra puede derivarse observando la superficie y los adsorbatos en el espacio de fase. Este es, por supuesto, un concepto de la mecánica clásica y se podría cuestionar si es correcto estudiar una reacción desde el punto de vista atómico y usar para ello la mecánica clásica. Los procedimientos usuales usan este tipo de aproximación [30, 31, 32], aunque también es posible hacer la deducción usando un formalismo completamente cuántico [33, 34, 35].

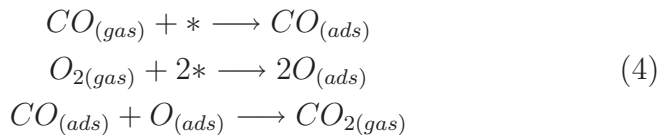
3. Descripción del Modelo

3.1. La superficie

La forma geométrica y los planos expuestos del cristal en partículas metálicas nanométricas dependen en general de su tamaño, de propiedades del sustrato, de la temperatura y del método de preparación. Diversas técnicas experimentales han sido utilizadas para estudiar la estructura de este tipo de cristales. Estudios de microscopía electrónica de transmisión muestran que existe un conjunto de estructuras que le son comunes a partículas metálicas soportadas y cuyo tamaño es de 3-20 nm [23,24]. Entre ellas se encuentra aquella que puede ser asociada a una pirámide truncada de base rectangular. En esta geometría los planos expuestos son los (100) y (110) que corresponden al plano superior truncado de la pirámide y a sus planos oblicuos, respectivamente. La partícula piramidal se modela por una red cuadrada de lado L . A cada punto se le asocia un sitio activo. La malla central de lado M , $M < L$, representa la faceta superior con una estructura (100). Los puntos de la periferia representan los planos (110). A cada punto se le asocia una fase estructural ζ , $\zeta \in \{\alpha, \beta\}$, si el sitio pertenece al plano (110) o al (100), respectivamente. Como se muestra en la figura 1. Θ_ζ representa la fracción de sitios de cada una de las dos fases. Por lo tanto se satisface que:

$$\Theta_\alpha + \Theta_\beta = 1 \quad (3)$$

Los modelos empleados para simular la reacción $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ sobre las superficies Pt(100) y Pt(110) son formalmente idénticos. Difieren entre sí en la selección del valor del coeficiente de pegado, S_ζ^η , donde η representa el tipo de molécula, CO o O_2 . El modelo aquí utilizado asume que la reacción ocurre via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [6,10], es decir, en la reacción tienen lugar los siguientes pasos:



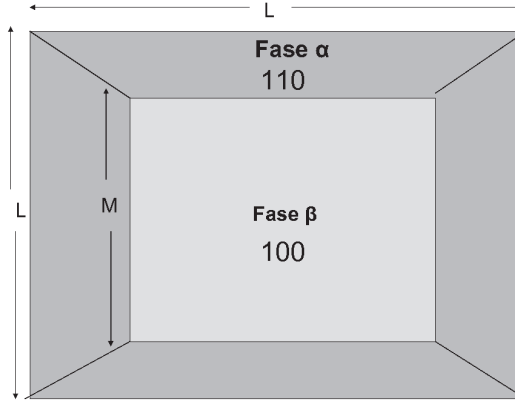


FIGURA 1. Esquema vista superior de la partícula con geometría piramidal truncada con los planos expuestos (100) y (110)

Los subíndices *gas* y *ads* hacen referencia a partículas en fase gaseosa o adsorbidas en la superficie, respectivamente.

Para simular la superficie se utilizó una red cuadrada con número de coordinación $z = 4$ y una constante de red a . El estado de ocupación de la red se denota por χ , en donde $\chi \in \{\phi, CO, O\}$, lo cual representa un sitio vacío, ocupado por una molécula CO u ocupado por un átomo O , respectivamente. El cubrimiento superficial se representa por Θ_χ y satisface la condición de normalización:

$$\Theta_{CO} + \Theta_O + \Theta_\phi = 1 \quad (5)$$

3.2. Adsorción

Este modelo utiliza esencialmente los supuestos del modelo *ZGB* [4]. La fase gaseosa está compuesta por moléculas CO y O_2 . La probabilidad de escoger una de ellas es proporcional a la presión parcial de cada uno de los componentes. Es decir, se selecciona de la fase gaseosa y de manera aleatoria el tipo de partícula que incide sobre la superficie. Esta selección se realiza con probabilidades $P_{CO} = y$ y $P_O = 1 - y$, respectivamente, en $y \in [0, 1]$. Si la molécula seleccionada es O_2 , se escogen al azar dos sitios adyacentes de la superficie. Si alguno de los dos sitios está ocupado, el intento por que ocurra la adsorción termina, lo cual corresponde a un proceso de adsorción de segundo orden (*adsorción disociativa*) en el que

no se considera la existencia de un estado precursor. De otra manera, si los dos sitios están desocupados, la molécula O_2 se disocia y se adsorbe sobre los sitios escogidos con una probabilidad igual a S_{ζ}^O . Los resultados experimentales indican que la adsorción de O_2 depende fuertemente de la estructura de la superficie. De esta manera, en este modelo se tiene que $S_{\alpha}^O = 1$ mientras que $S_{\beta}^O < 1$. Si la molécula de O_2 adsorbe sobre la frontera entre las dos fases, es decir, un sitio correspondiente a la fase α y el otro a la fase β , el coeficiente de pegado, efectivo, toma la forma $S_{\alpha\beta}^O = \sqrt{S_{\alpha}^O S_{\beta}^O}$. Si la molécula seleccionada es CO , se escoge al azar un sitio de la red (sitio a). Si el sitio está ocupado, el intento por adsorber la molécula termina. De otra manera, CO adsorbe con una probabilidad igual a $S_{\chi}^{CO} = 1$. Si un sitio de la red adyacente al sitio a está ocupado por un átomo O , la reacción se lleva a cabo con una probabilidad igual a la unidad. El producto de la reacción, la molécula de CO_2 , desorbe inmediatamente de la superficie y los dos sitios de la red quedan desocupados.

3.3. Difusión

Se tiene en cuenta la movilidad de las moléculas CO permitiendo que estas realicen saltos difusivos. Se selecciona al azar un sitio a de la red ocupado por una molécula CO y se realizan aleatoriamente movimientos de la molécula sobre todos los sitios vacíos en la red. En la práctica se selecciona otro sitio de la red, sitio b . Si el sitio b está desocupado se lleva a cabo el salto difusivo con una probabilidad P_{dif} . Si el intento de mover la molécula CO del sitio a al sitio b no es exitoso, ya sea porque el sitio b está ocupado o porque un número ε generado al azar, tal que $\varepsilon \in [0, 1]$ es mayor que P_{dif} , se escoge otro sitio para realizar un nuevo intento de mover la molécula. El proceso se repite hasta que se realice con éxito el movimiento de CO . Una vez se efectúa el salto difusivo al sitio b , se elige al azar un sitio en posición de primeros vecinos al sitio b . Si está ocupado por un átomo O , tiene lugar la reacción. El proceso de difusión no se ve afectado por la fase estructural a la cual pertenecen los sitios involucrados. Los átomos O se suponen inmóviles en la superficie, es decir, no se considera la difusión de

O.

3.4. Desorción

El producto de la reacción, la molécula de CO_2 no es el único que puede desorber y formar parte de la fase gaseosa. Es posible, también, que después de un cierto tiempo, un adsorbato desorba de la superficie. En este modelo sólo se considera la desorción de moléculas CO . Se selecciona al azar un sitio activo de la red ocupado por una molécula CO . Se genera de manera aleatoria un número $\varepsilon \in [0, 1]$. Si $\varepsilon < P_{des}$ la molécula seleccionada desorbe de la superficie, donde P_{des} representa la probabilidad de desorción. Este proceso es independiente de la fase cristalina asociada al sitio involucrado.

3.5. Reacción

Como ya ha sido mencionado, en este modelo la reacción sigue el mecanismo de L-H. Por esta razón, la reacción tiene lugar si los reactivos se encuentran adsorbidos en posiciones de primeros vecinos. Esto significa que si se encuentran adsorbidos en la superficie una molécula CO y un átomo de O en sitios activos adyacentes la reacción tiene lugar, dando origen a la molécula CO_2 . La molécula de CO_2 desorbe inmediatamente de la superficie. Los sitios sobre los cuales se encontraban adsorbidos los reactivos quedan vacíos.

4. Resultados y Análisis

Las simulaciones se llevaron a cabo sobre una red cuadrada de arista $L = 100$, condiciones de frontera periódicas y $\Theta_\alpha = 0,25$. En todos los casos se alcanzó el estado estacionario para $\sim 10^4$ ciclos Monte Carlo. Se define un ciclo Monte Carlo como un intento de una molécula para realizar un proceso (adsorción, desorción, difusión o reacción). La situación en la cual $P_{dif} = 0$ y $P_{des} = 0$ corresponde al modelo ZGB. Los resultados se resumen en la Figura 2.

En este caso, $\xi_1 = 0,37$ y $\xi_2 = 0,53$ con un valor de 0.16 para el ancho de la zona reactiva, ω_{rz} . Para estudiar por separado el efecto de la difusión y la desorción molecular de CO sobre ω_{rz} , se llevaron

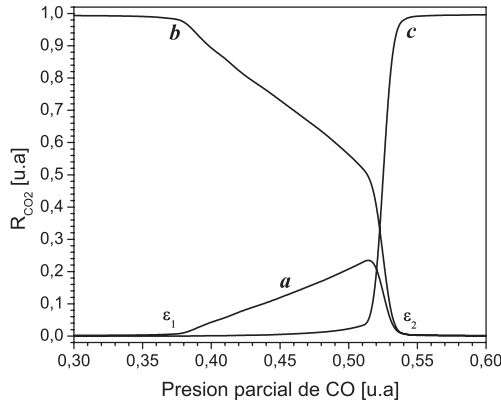


FIGURA 2. Modelo ZGB. a) velocidad de producción de CO_2 vs presión parcial de CO , b) θ_O , cubrimiento superficial de O_2 y c) θ_{CO} , cubrimiento superficial de CO .

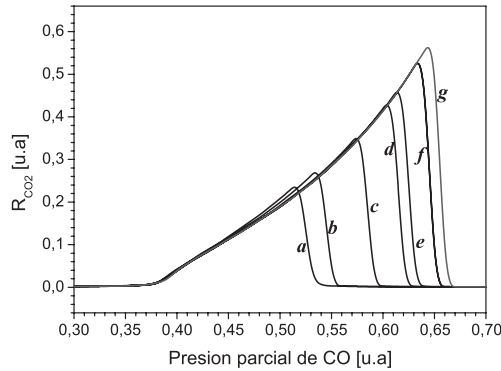


FIGURA 3. Efecto de variar la probabilidad de difusión P_{dif} de CO sobre la velocidad de producción de CO_2 . a) $P_{dif} = 0$, b) $P_{dif} = 2 \times 10^{-4}$, c) $P_{dif} = 10^{-3}$, d) $P_{dif} = 5 \times 10^{-3}$, e) $P_{dif} = 10^{-2}$, f) $P_{dif} = 5 \times 10^{-2}$, g) 5×10^{-1} .

a cabo dos tipos de experimentos. Las Figuras 3 y 4 muestran los resultados obtenidos en estas dos situaciones. La primera modificación al modelo ZGB se tiene cuando $P_{des} = 0$, y $P_{dif} \neq 0$. En este modelo, que la probabilidad de difusión de CO , sea cero implica que la constante de velocidad de la difusión es $k_{dif} \equiv 0$. La energía de activación $E_a \rightarrow \infty$, lo que supone una barrera de potencial infinita. En este caso, las moléculas CO adsorbidas están *confinadas* a permanecer *inmóviles* en la superficie. La Figura 5 muestra el

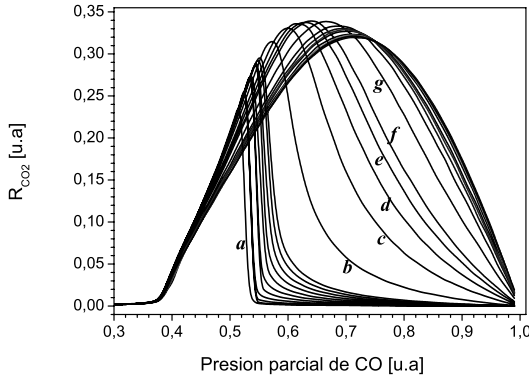


FIGURA 4. Efecto de variar la probabilidad de desorción P_{des} de CO sobre la velocidad de producción de CO_2 . a) $P_{des} = 0$, b) $P_{des} = 2 \times 10^{-5}$, c) $P_{des} = 4 \times 10^{-5}$, d) $P_{des} = 6 \times 10^{-5}$, e) $P_{des} = 8 \times 10^{-5}$, f) $P_{des} = 10^{-4}$, g) 2×10^{-4} .

efecto de tener una probabilidad finita para la difusión de CO sobre la producción de CO_2 . En esta gráfica se ha variado P_{dif} en el intervalo $0 \leq P_{des} \leq 0,5$. Como en el caso anterior, se observa que el valor de ξ_1 permanece invariante con el incremento de P_{dif} . Por el contrario, ξ_2 , que representa el límite superior de la zona reactiva, se desplaza hacia valores mayores hasta alcanzar un valor límite de $\xi_2 \approx 0,66$. En consecuencia, la transición de fase cinética de primer orden se mantiene, sólo se desplaza. Un incremento en la probabilidad de difusión implica que la energía de activación para la difusión de CO disminuye. La movilidad de estas moléculas permite ampliar la posibilidad que la reacción CO_2 tenga lugar, por lo que se presenta así un incremento en el ancho de la zona reactiva.

La segunda modificación importante al modelo ZGB se presenta cuando se tiene $P_r = 1$, $P_{dif} = 0$, y $P_{des} \neq 0$. En el modelo, tener un proceso en el cual la probabilidad de que éste ocurra sea igual a cero, implica que la constante de velocidad del proceso es $k = 0$. La energía de activación $E_a \rightarrow \infty$, lo que supone una barrera de potencial infinita [21]. En este caso, las moléculas CO adsorbidas están *confinadas* a permanecer en ella, excepción hecha cuando se produce la reacción CO_2 . Como ya fue mencionado, en la curva de R_{CO_2} vs P_{CO} se tienen dos puntos críticos ξ_1 y ξ_2 en los cuales se presentan transiciones de fase cinéticas de primer y segundo orden. La

Figura 4 muestra el efecto de tener una probabilidad finita para la desorción de CO sobre la producción de CO_2 . En esta gráfica se ha variado P_{des} en el intervalo $0 \leq P_{des} \leq 1$. Como en el caso anterior, se observa que el valor de ξ_1 permanece invariante ante el incremento en P_{des} . Por el contrario, ξ_2 , que representa el límite superior de la zona reactiva, rápidamente queda indeterminado puesto que para valores de $P_{CO} > \xi_1$, la velocidad de reacción R_{CO_2} es no nula. ξ_2 es por definición un punto crítico en el cual ocurre una transición de fase cinética de primer orden. Esta transición se destruye con el incremento de P_{des} en valores por encima de 1×10^{-6} . Este es sin duda el principal efecto de considerar valores finitos para P_{des} . En la Figura 4 se observa que la curva de R_{CO_2} cambia significativamente con el incremento de P_{des} en el intervalo $0 \leq P_{des} \leq 4 \times 10^{-4}$. Para valores de P_{des} por fuera de este intervalo, no se aprecian cambios relativos de importancia. Para valores de $P_{des} > 1 \times 10^{-3}$, la intensidad integrada, los valores de R_{CO_2-max} y el ancho de la zona ω_{zr} toman valores constantes y aproximadamente iguales a 0,125, 0,321 y 0,66, respectivamente.

La dimensión fractal de un objeto se define como

$$D = -\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{\ln N(r)}{\ln r} \right)$$

donde $N(r)$ es el número de elementos de longitud característica r necesarios para cubrir el conjunto estudiado. La imposibilidad de realizar en la práctica el límite $r \rightarrow 0$ debido a la inexistencia de una expresión analítica para $N(r)$, impide el cálculo teórico anterior. Para zanjar esta dificultad se utilizó el método de conteo por cajas para determinar el valor de D . En este modelo se asume que $N(r) = Kr^D$. Por lo tanto una gráfica logarítmica de $N(r)$ vs r es una línea recta de pendiente D . Para estudiar el efecto de la difusión y desorción del CO sobre la dimensión de Hausdorff se consideraron tres situaciones. a) $P_{des} = P_{dif} = 0$, b) $P_{des} = 0, P_{dif} = 5 \times 10^{-2}$ y c) $P_{dif} = 0, P_{des} = 2 \times 10^{-5}$. En cada uno de estos escenarios y en el intervalo asociado a la zona reactiva, se encontró la distribución superficial de adsorbatos en estado estacionario. La Figura 5 muestra el valor de la dimensión fractal en función de P_{CO} para cada una de las situaciones planteadas. En el primer caso la dimensión fractal de

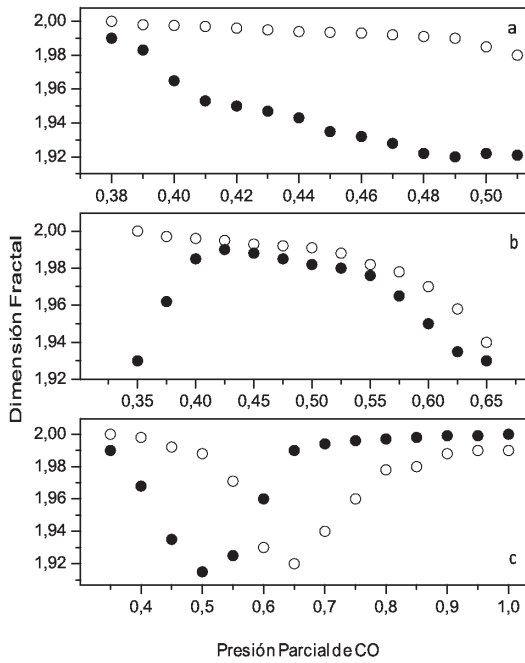


FIGURA 5. Dimensión fractal de la distribución de adsorbatos como función de P_{CO} . a) $P_{dif} = P_{des} = 0$, b) $P_{dif} = 5 \times 10^{-2}$, $P_{des} = 0$, c) $P_{dif} = 0$, $P_{des} = 2 \times 10^{-5}$. Los círculos blancos y negros representan la distribución de CO y sitios vacíos, respectivamente.

la distribución del CO decrece monótonamente desde $\sim 2,00$ hasta alcanzar un valor de $\sim 1,92$ mientras que para la distribución de sitios vacantes, el valor de D permanece constante e igual a $\sim 1,89$. Como se muestra en las Figuras 5b y 5c, la difusión y desorción del CO afectan significativamente este comportamiento. En el caso de la difusión, D crece a partir de un valor inicial de $\sim 1,95$ alcanzando un máximo de $\sim 2,00$ para un valor de $P_{CO} = 0,43$. Este punto corresponde a aquel en el que se produce una inflexión en la curva de producción del CO_2 , como se observa en la Figura 2a. A partir de este valor D disminuye hasta $\sim 1,92$. Como en el caso anterior la dimensión fractal de la distribución de sitios vacantes es de $\sim 1,89$ en todo el ancho de la zona de reacción. En el caso de la desorción, excepto en el intervalo $(0,36 - 0,65)$, D toma un valor de $\sim 2,00$. En este intervalo D decrece hasta alcanzar un mínimo relativo de $\sim 1,91$ en $P_{CO} \sim 0,50$. El extremo superior de este intervalo coincide con una inflexión en la curva de producción del CO_2 . A diferencia de los casos anteriores, la dimensión fractal de la distribución de sitios vacantes tiene un comportamiento diferente. Luego de alcanzar un máximo de $\sim 1,97$ en $P_{CO} \sim 0,55$, decrece suavemente hasta un valor de $\sim 1,62$ al final de la zona de reacción. Por el contrario, la dimensión fractal de átomos de oxígeno no presenta cambios significativos al considerar los procesos de difusión y desorción de CO. Para cada una de las tres situaciones consideradas, las curvas de D vs P_{CO} se superponen entre sí.

5. CONCLUSIONES

Se utilizó el método de Monte Carlo para simular la oxidación del CO sobre una superficie de Pt(110). En el modelo se asumió que la reacción ocurre según el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood en el que se incluyeron los procesos de difusión y desorción del CO. Se encontró que en un determinado rango de P_{CO} tienen lugar estados reactivos cuya extensión depende fuertemente de los parámetros de la reacción. Su utilizaron técnicas de análisis fractal para caracterizar las estructuras que se forman en la superficie como consecuencia del proceso. La dimensión de Hausdorff de la distribución de CO es

muy sensible a los procesos de difusión y desorción de CO.

Referencias

- [1] N. Boccarda, *Modelling Complex Systems* (Springer, New York, 2004).
- [2] S.K. Scout, *Chemical Chaos* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [3] D. Avnir, *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers* (Wiley, Chichester, 1992).
- [4] L.D. López-Carreño, *Surf. Rev. Lett.* **31** (2002) 231.
- [5] I.N. Remediakis, N. Lopez y J. K. Narskov, *Appl. Catal. A.* **291**(1-2) (2005) 6.
- [6] V.P. Zhdanov y B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **39** (2000) 25.
- [7] M.A. Morris, M. Bowker, D.A. King, Simple Processes at the Gas-Solid Interface, en C.H. Bamford, C.F.H. Tipper y R.G. Compton (eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics* **19** (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [8] V.P. Zhdanov, *Elementary Physics-chemical Processes on Solid Surfaces* (Plenum Press, New York, 1991).
- [9] H.C. Kang y W.H. Weinberg, *Chem. Rev.* **95** (1995) 667.
- [10] R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (Wiley, New York, 1996).
- [11] R. Mesaki, H. Inoue, *Rate Equations of Solid-Catalyzed Reactions* (University of Tokio, Tokio, 1981)
- [12] P. Stoltze, *Phys. Scripta* **36** (1987) 824.
- [13] J.A. Rodriguez y D.W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **14** (1991) 1.
- [14] J.A. Dumesic, *Microkinetics of Heterogeneous Catalysis* (Academic Press, Washington, 1993).

- [15] V.P. Zhdanov y B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **29** (1997) 31.
- [16] V.P. Zhdanov y B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **20** (1994) 111.
- [17] E.V. Albano, *Heter. Chem. Rev.* **3** (1996) 389.
- [18] F. Schuth, B.E. Henry y L.D. Schmidt, *Adv. Catal.* **39** (1993) 51.
- [19] M.M. Slinko, N.I. Jaeger, Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems, *Studies in Surface Science and Catalysis* **86** (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- [20] R. Imbihl y G. Ertl, *Chem. Rev.* **95** (1995) 697.
- [21] D.J. Rodriguez, *Simulación numérica de reacciones oscilantes sobre superficies metálicas* (Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2002).
- [22] L.D. López-Carreño, *Fractal Analysis of Adsorbates in CO Oxidation on Nanometer Pt Catalyst Particles* (Comunicación interna. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2007).
- [23] M. Che y C.O. Bennett, *Adv. Catal.* **36** (1989) 55.
- [24] G.C. Bond, *Chem. Soc. Rev.* **20** (1991) 441.
- [25] P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, F.H. Ribeiro, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **39** (1997) 77.
- [26] C.R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31** (1998) 231.
- [27] M.P. Allen y D.J. Tidesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987).
- [28] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [29] J.M. Thomas y W.J. Thomas, *Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis* (VCH, Weinheim, 1997).
- [30] J.C. Keck, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1035.

-
- [31] P. Pechukas, Statistical Approximations in Collision Theory, en W. Miller (ed.), *Dynamics of Molecular Collisions, Parte B* 269-322 (Plenum Press, New York, 1976).
- [32] D.G. Truhlar, A.D. Isaacson y B.C. Garret, Generalized Transition State Theory, en M. Bauer (ed.), *Theory of Chemical Reaction Dynamics, Parte IV* 65-138 (CRC Press, Boca Ratón, 1985).
- [33] W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1899.
- [34] G.A. Voth, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8365.
- [35] V.A. Benderskii, D.E. Marakov y C.A. Wight, *Adv. Chem. Phys.* **88** (1994) 1.
- [36] A.R. Leach, *Molecular Modelling. Principles and Applications* (Longman, Singapore, 1996).