

Estudio del Fenómeno *Explosión de Superficie* en la Reacción NO+CO en Pt(100) por Simulación de Monte Carlo Dinámico

Salomón de J. Alas y Luis Vicente

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Física y Química Teórica, 04510 México, D.F.-México
(e-mail: espectros7@gmail.com, luis.vicente@servidor.unam.mx)

Resumen

Se presenta el estudio de la reducción catalítica de NO por CO en una superficie de Pt(100) por medio de una simulación de Monte Carlo dinámico. El objetivo es analizar la evolución temporal y espacio-temporal del sistema. Considerando un mecanismo de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood, se construye un modelo donde se involucran todos los pasos elementales de la reacción y se simula la llamada *explosión de superficie*. El análisis también considera recientes evidencias experimentales concernientes a la formación y decaimiento de una especie intermediaria (N-NO)* como el paso de reacción principal en la producción de N₂. Los resultados de la simulación están de acuerdo con resultados experimentales de espectroscopia de desorción de masas. Además, la simulación permite correlacionar los máximos de producción de N₂ y CO₂ con la formación de patrones espaciales tipo célula sobre la superficie.

Palabras clave: Monte Carlo dinámico, reducción de NO, explosión de superficie, patrones celulares

Study of the *Surface Explosion* Phenomenon in the NO+CO Reaction on Pt(100) by Dynamic Monte Carlo Simulation

Abstract

In this work the catalytic reduction of NO by CO on a Pt(100) surface by dynamic Monte Carlo simulation is presented. The objective is to analyze the temporal and spatial-temporal behavior. A Langmuir-Hinshelwood mechanism and a model where all the reaction steps are taken into account are considered and the so-called surface explosion is simulated. The analysis also includes recent experimental evidences concerning the formation and decay of a (N-NO)* intermediary species which turns out to be important for the N₂ formation. These simulation results show good quantitative agreement with experimental results obtained from isothermal mass spectroscopy desorption. Furthermore, the simulations allow correlating the maximum production of N₂ with the formation of cellular patterns on the surface.

Keywords: dynamic Monte Carlo, NO reduction, surface explosion, cellular patterns

INTRODUCCION

La reducción catalítica del NO ha sido objeto de muchos estudios debido a su relevancia en los estudios de mejoramiento de la calidad del aire. Los motores diesel, las plantas eléctricas y los hornos son las principales fuentes de emisión de NO; representando el 90% de los compuestos NO_x. Los vehículos automotores cuentan con convertidores catalíticos para la reducción de emisiones contaminantes, las cuales representan entre 0.05 y 0.15% en volumen (Egelhoff, 1982). Además, esta reacción en condiciones alejadas del equilibrio termodinámico presenta una gran variedad de fenómenos no lineales interesantes como oscilaciones cinéticas (Imbihl y Ertl, 1995; Siera et al., 1991; Fink et al., 1991a), las cuales consisten en cambios periódicos en el tiempo de las concentraciones de las especies adsorbidas y formadas, formación de frentes de reacción-difusión, propagación de ondas químicas (o propagación de un frente de concentración) y la formación de patrones espacio-temporales (espirales y franjas). También se han observado fenómenos de histéresis y biestabilidad cuando se varían los parámetros de control externos de la reacción (presiones parciales, velocidades de flujo y temperatura).

El cambio periódico que experimenta la estructura del catalizador causa oscilaciones en la reacción de reducción de NO, por diferentes agentes como CO, H₂ y NH₃, por ejemplo, en el monocristal de Pt(100), el estado estable cuasi-hexagonal (hex) puede ser reestructurado hacia un estado metaestable 1×1 por efectos de adsorción de las moléculas, y puede reconstruir de manera inversa 1×1 → hex por la desorción de los productos (Imbihl y Ertl, 1995; Lombardo et al., 1993; Fink et al., 1991b). Otro mecanismo que promueve la formación de oscilaciones, en esta reacción, se debe a la gran interacción que existe entre las especies adsorbidas (Slinko et al., 1992). En particular, para la reacción NO+CO en Pt(100), a condiciones de T > 430 K estos son los mecanismos aceptados y se han realizado diferentes estudios de Monte Carlo (MC) para explicar la aparición de los diferentes fenómenos no lineales (Zhdanov, 2002; Perera y Vicente, 2002).

A temperaturas bajas (T < 430 K), la formación de oscilaciones se debe a una reacción autocatalítica que incrementa el número de sitios vacantes, lo cual favorece la disociación del NO sobre la superficie de Pt(100) (Makeev y Nieuwenhuys, 1998). La autocatálisis en la disociación de NO se manifiesta por la ocurrencia de picos muy estrechos (explosión de superficie) durante la producción de N₂ a T ~ 400 K observados por estudios de TPR (Temperature Programmed Reaction).

El objetivo del presente trabajo es estudiar la evolución cinética del carácter explosivo de la reacción NO+CO en Pt(100) tomando en cuenta los mecanismos reportados en la literatura, en especial se considera la producción de N₂ por dos vías: a través de la combinación de N_(ads) + N_(ads) y uno nuevo que toma en cuenta la formación de una especie intermediaria (N-NO)*, producida por la combinación NO_(ads) + N_(ads), la cual ha sido observada en recientes experimentos en la reacción NO+CO sobre Rh(111) (Avalos et al., 2005; 2006). Este paso alterno de reacción para el sistema NO+CO/Pt(100) no ha sido descartado en observaciones experimentales (Ohno et al., 2003), además, los argumentos a favor de incluir tal paso se ven reforzados por cálculos de DFT (Neurock et al., 2004), inclusive, ya ha sido considerado en estudios de simulación (Alas y Zgrablich, 2006) en donde se analizó el comportamiento oscilatorio. Para llevar a cabo el presente estudio se utiliza una técnica de DMC, donde los parámetros utilizados en la simulación corresponden a los reportados experimentalmente, lo que ha permitido comparar directamente con resultados de Espectroscopía de Desorción de Masas (Lesley y Schmidt, 1985). El aporte de este estudio es que la técnica permite analizar la distribución de las especies sobre la superficie del catalizador y la formación de estructuras espaciales.

MODELO Y METODO DE SIMULACION

En el modelo propuesto la superficie del cristal Pt(100) está representada por una malla regular en 2-D con condiciones de frontera periódicas y solamente se considera la fase 1×1. La malla consiste de L×L sitios; un sitio indica un átomo de Pt en la superficie y tiene cuatro vecinos. En las simulaciones se utilizan mallas de 1024×1024 sitios. La fase gaseosa es una mezcla de moléculas de NO y CO con presiones parciales p_{NO} y p_{CO} , respectivamente. El esquema de reacción considera lo siguiente:

- a) formación de una especie intermediaria (N-NO)* como el paso principal en la producción de N_{2(gas)},
- b) producción de N_{2(gas)} vía el mecanismo clásico de recombinación N_(ads)+N_(ads),
- c) inhibición en la velocidad de disociación de NO_(ads) debido a la presencia de CO y NO adsorbidos como primeros vecinos (nn),
- d) aumento en la velocidad de disociación de NO por la presencia de N_(ads) como nn,
- e) desorción de NO y CO adsorbidos, y
- f) difusión superficial de las moléculas de NO y CO adsorbidos.

Se considera que la reacción NO+CO en Pt(100) procede de acuerdo con el siguiente mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood:



donde "sitio" denota sitios de adsorción en la superficie del catalizador de Pt(100); NO_(gas) y CO_(gas) son los reactivos en la fase gaseosa. Los productos de la reacción son N_{2(gas)} y CO_{2(gas)}. Las especies adsorbidas en las superficies se denotan con el subíndice *ads*. En la formación de N_{2(gas)} se ha tomado en cuenta que el paso (6) es más lento que los pasos (4) y (5), como ha sido considerado por Avalos et al. (2005) y Alas y Zgrablich (2006), y ocurren con probabilidades de 0.3 y de 0.7, respectivamente. La difusión de las especies se considera como saltos a sitios *n* vacíos adyacentes.

En una simulación DMC la evolución temporal del sistema ocurre como un proceso estocástico de Markov y la distribución de probabilidad de los estados se describe por la ecuación maestra:

$$\frac{\partial P_{\alpha}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta} [W_{\beta \rightarrow \alpha} P_{\beta}(t) - W_{\alpha \rightarrow \beta} P_{\alpha}(t)] \quad (8)$$

donde, $P_{\alpha}(t)$ y $P_{\beta}(t)$ son las probabilidades de encontrar al sistema en las configuraciones α y β , respectivamente, al tiempo t , y las W 's son las probabilidades de transición por unidad de tiempo de los diferentes procesos, indicados como subíndices.

Los pasos del algoritmo que se toman en cuenta durante la simulación de DMC son los siguientes:

- (i) se selecciona un sitio de la superficie al azar con probabilidad $1/N$; donde N indica el número total de sitios ocupados,
- (ii) se escoge un paso de reacción i al azar (por ejemplo, desorción, difusión, etc.) con probabilidad W_i/R , donde R es la suma de las velocidades de todos los procesos posibles (con excepción de la adsorción), esto es, la velocidad de transición total del sistema,
- (iii) si el paso de reacción i seleccionado es viable sobre el sitio elegido, inmediatamente se ejecuta, y
- (iv) después que cada sitio es seleccionado el tiempo se incrementa en Δt , de acuerdo con:

$$\Delta t = -\frac{\ln \xi}{NR} \quad (9)$$

donde ξ es un número aleatorio seleccionado en el intervalo (0,1). Esta ecuación da el tiempo real causado por una transición del sistema.

En la simulación se han tomado en cuenta todos los procesos (1-7). Los detalles se pueden encontrar en Alas y Vicente (2008), donde se simuló el espectro de TPR con precisión. Las constantes de velocidad para cada proceso se pueden calcular con los parámetros dados en la Tabla 1. En el caso de la disociación de NO, estos corresponden a valores de velocidades iniciales ($W_{NO_{dis}}$), pues este paso de reacción es afectado subsecuentemente debido a las partículas adsorbidas y sitios libres como nn.

Tabla 1: Valores de los parámetros usados en las simulaciones y de los experimentales. Los datos experimentales pueden ser consultados en Fink et al. (1991a, 1991b), donde, p es la presión parcial, S_0 es el coeficiente inicial de adsorción, ν es el factor de frecuencia y E_a es la energía de activación.

Proceso	p^{exp} (Pa)	p^{sim} (Pa)	S_0^{exp}	S_0^{sim}
adsorción CO	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	≈ 0.8	0.8
adsorción NO	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	≈ 0.8	0.8

	ν^{exp} (s ⁻¹)	ν^{sim} (s ⁻¹)	E_a^{exp} (kJ/mol)	E_a^{sim} (kJ/mol)
desorción CO	$1.0 \times 10^{14}-10^{15}$	$1.0 \times 10^{14}-10^{15}$	148.6-157.0	148.6-157.0
desorción NO	$1.7 \times 10^{14}-10^{15}$	$1.7 \times 10^{14}-10^{15}$	142.3-154.9	142.3-154.9
disociación NO	2.0×10^{15}	2.0×10^{15}	119.3	119.3
producción N ₂	1.3×10^{11}	1.3×10^{11}	84.6	84.6
producción CO ₂	2.0×10^8	2.0×10^8	58.6	58.6
difusión CO	-----	0-50	-----	-----
difusión NO	-----	0-50	-----	-----

Otras suposiciones, de acuerdo al trabajo de Alas y Vicente (2008), que se consideran son: (i) no se toma en cuenta la producción de N₂O; (ii) las interacciones laterales entre las diferentes especies adsorbidas se consideran al modificar de manera apropiada la velocidad de disociación de NO; (iii) se desprecian la desorción y difusión de O_(ads); (iv) no se incluye la difusión de N_(ads).

RESULTADOS Y DISCUSION

Para realizar el análisis de la reacción NO+CO en función del tiempo se empieza con una superficie limpia de Pt(100) en la cual se lleva a cabo la adsorción de moléculas de CO y NO en la proporción $p_{CO}:p_{NO} = 3:4$. La temperatura y las presiones parciales se mantienen constantes durante todo el experimento simulado: $T = 400$ K, $p_{CO} = 3.0 \times 10^{-5}$ Pa y $p_{NO} = 4.0 \times 10^{-5}$ Pa, siendo estos valores similares a los usados en los experimentos reales. Cuando la superficie se encuentra totalmente cubierta, esto es, $\theta = \theta_{CO} + \theta_{NO} = 1$, se deja de adsorber CO y NO e inmediatamente se consideran los demás procesos (desorción, disociación, reacción entre las especies, etc.).

La Fig. 1 muestra las velocidades de producción de: (a) CO_{2(gas)} y (b) N_{2(gas)}, medidas como cantidad de moléculas producidas por átomo de Pt por segundo (TON). Las curvas corresponden al promedio de 20 simulaciones. Estas gráficas muestran en particular el efecto de aumentar las velocidades de difusión, de $W_{dif} = 10$ a $W_{dif} = 30$ s⁻¹. A medida que se incrementa W_{dif} los máximos de las curvas se recorren hacia tiempos menores (la explosión ocurre antes) y los semi-anchos de las curvas se reducen. Otro efecto observado es que se obtiene un valor límite en la posición del máximo, el cual se encuentra situado alrededor de $t = 18$ s.

Este efecto puede ser explicado de la siguiente manera: al principio de la simulación la superficie se encuentra llena de moléculas de CO_(ads) y NO_(ads), en un momento dado el proceso de desorción crea sitios vacíos al azar, entonces las moléculas de NO_(ads) pueden disociar en N_(ads) y O_(ads), los cuales pueden empezar a reaccionar y generar más sitios vacíos, por tanto, se forma una reacción

autocatalítica, produciendo de esta manera un frente de reacción. Al aumentar la velocidad de difusión también aumenta la probabilidad de que las especies se encuentren para reaccionar entre ellas, así los productos $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y $\text{N}_{2(\text{gas})}$ se forman más rápidamente ocasionando que los máximos aparezcan a tiempos menores.

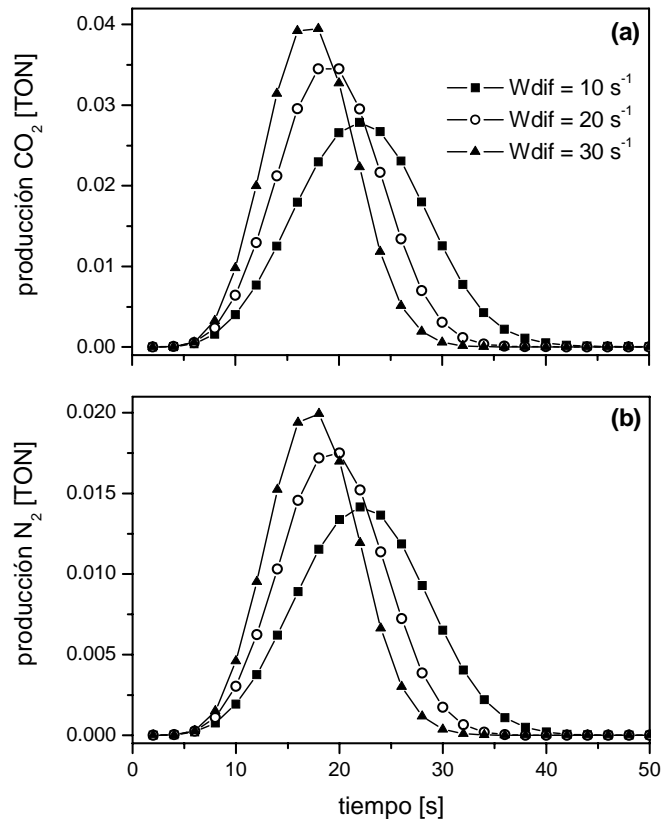


Fig. 1: Simulación del espectro de desorción: (a) CO_2 y (b) N_2 . Se muestran diferentes valores de $W_{\text{dif}} = W_{\text{COdif}} = W_{\text{NOdif}}$. Las otras velocidades son: $W_{\text{COdes}} = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $W_{\text{NOdes}} = 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $W_{\text{NOdis}} = 5.275 \text{ s}^{-1}$. El tamaño de la malla es de 1024×1024 sitios.

Además, se ha analizado el efecto de incrementar las velocidades de desorción de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y $\text{NO}_{(\text{ads})}$, pero manteniendo los parámetros dentro del rango de los valores experimentales de la Tabla 1.

La Fig. 2 muestra el resultado obtenido al variar los parámetros de desorción de CO: $\nu = 1.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 148.6 \text{ kJ/mol}$, y para la desorción de NO: $\nu = 1.7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 142.3 \text{ kJ/mol}$. Como se puede observar, comparados con la figura 1, los máximos y los anchos medios de las curvas de producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y $\text{N}_{2(\text{gas})}$ se localizan a tiempos menores. Lo que es interesante ahora es que los picos se encuentran alrededor de 8 y 10 segundos y los anchos medios tienen un valor alrededor de 4 y 7 segundos.

La tabla 2 muestra un resumen acerca de las mediciones que se hicieron de los máximos y los anchos medios de la Fig. 2.

Estos resultados son completamente consistentes con las observaciones experimentales reportadas por Lesley y Schmidt (1985), en sus Espectros de Desorción de Masas. En efecto, durante la formación explosiva de CO_2 y N_2 , reportan que los máximos ocurren alrededor de 10 a 30 segundos y que las curvas tienen un ancho medio de aproximadamente de 4 a 6 segundos.

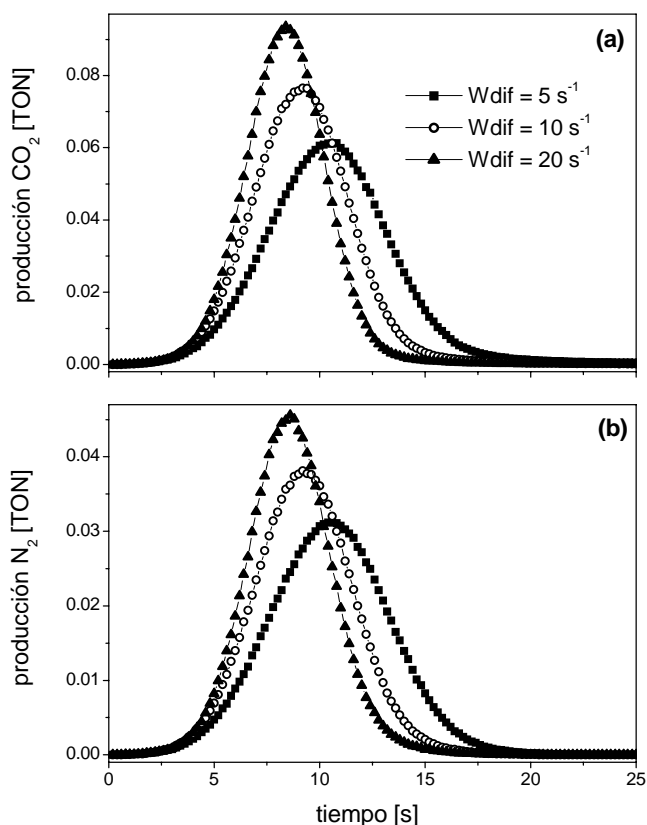


Fig. 2: Simulación del espectro de desorción. Se muestran diferentes valores de $W_{dif} = W_{COdif} = W_{NOdif}$. Las otras velocidades son: $W_{COdes} = 3.94 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $W_{NOdes} = 4.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $W_{NOdis} = 5.275 \text{ s}^{-1}$. El tamaño de la malla es de 1024×1024 sitios.

Tabla 2: Medidas obtenidas de los máximos y anchos medios durante la producción de $CO_{2(gas)}$ y $N_{2(gas)}$ para diferentes W_{dif} .

$W_{dif} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	producción CO_2 (TON)		producción N_2 (TON)	
	máximos (s)	anchos medios (s)	máximos (s)	anchos medios (s)
5	≈ 10.4	≈ 6.5	≈ 10.4	≈ 6.6
10	≈ 9.2	≈ 5.3	≈ 9.2	≈ 5.3
20	≈ 8.4	≈ 4.3	≈ 8.6	≈ 4.5

Finalmente, se ha podido observar, en las simulaciones, que durante la ocurrencia del fenómeno “explosivo” de la reacción se pueden crear diferentes frentes de reacción al azar en la superficie y se originan patrones espacio-temporales, en este caso, los llamados patrones celulares.

La Fig. 3 muestra los detalles de la creación y formación de frentes de reacción. La Fig. 3(a) indica la formación de frentes en diferentes sitios de la malla al tiempo $t = 9 \text{ s}$. En la Fig. 3(b) se observa como estos frentes empiezan a crecer y se expanden a través de la superficie, $t = 12 \text{ s}$. Las Figuras siguientes, 3(c), 3(d) y 3(e) muestran como los frentes chocan entre ellos, $t = 17, 20$ y 23 s , respectivamente. La Fig. 3(e) corresponde al momento en el cual se alcanza el máximo del pico de desorción de la Fig. 1 con $W_{dif} = 10 \text{ s}^{-1}$. En la Fig. 3(f) se observa como los frentes se han extinguido casi completamente al tiempo $t = 27 \text{ s}$, aquí se puede ver que permanecen algunos átomos de $N_{(ads)}$ y $O_{(ads)}$ sin reaccionar sobre la superficie.

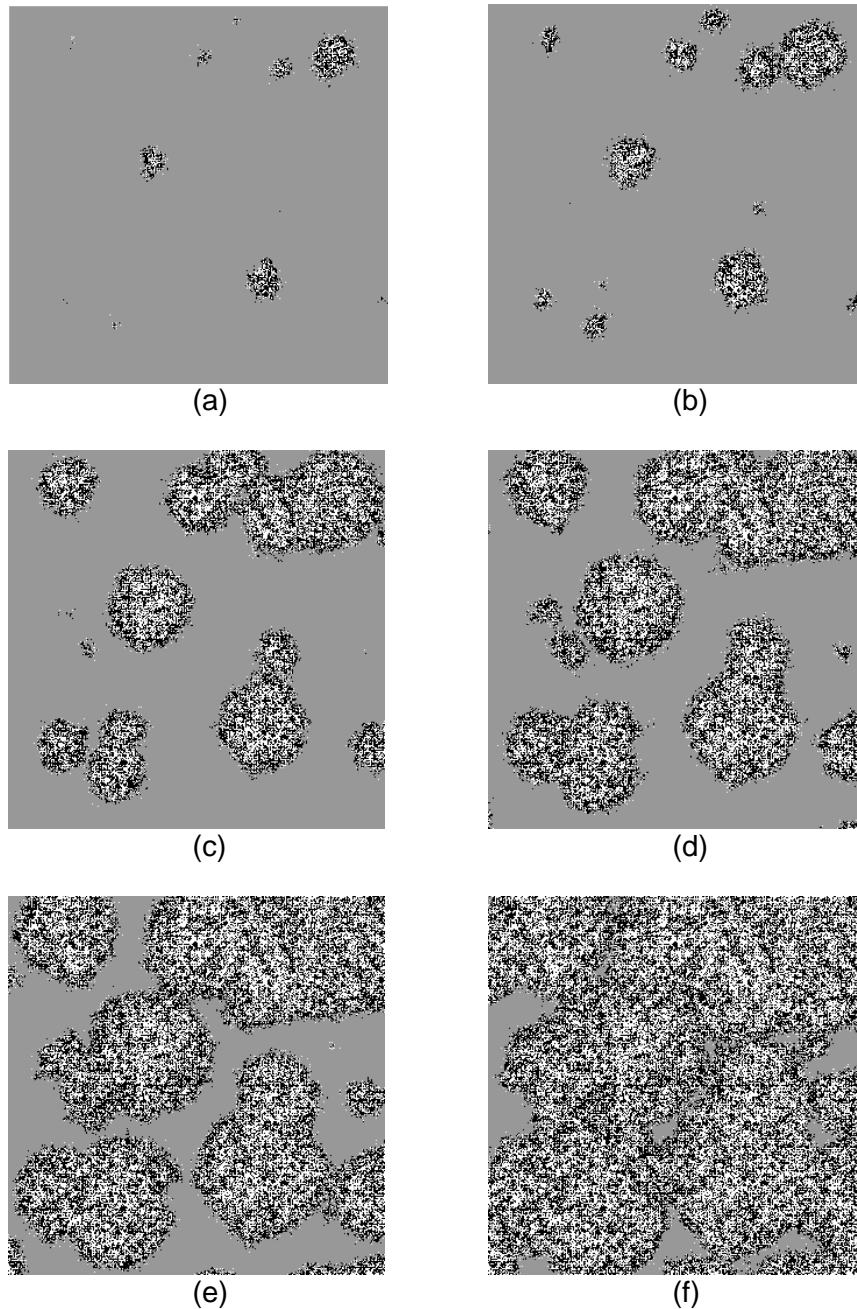


Fig. 3: Fotografías de la superficie correspondientes al espectro de la Fig. 1 cuando $W_{\text{dif}} = 10 \text{ s}^{-1}$. Las áreas grises indican moléculas de CO y NO adsorbidas; las negras indican átomos de O y N adsorbidos; las áreas en blanco son sitios vacíos. Solo se muestra un fragmento de 512×512 sitios de la malla completa.

CONCLUSIONES

La simulación por Monte Carlo dinámico de la reacción NO+CO sobre la superficie de Pt(100) que se ha presentado y que incluye un paso alterno en la producción de N_2 , no considerado en estudios anteriores, describe correctamente los resultados obtenidos en los experimentos de desorción de masa de Lesley y Schmidt (1985). Se encuentra que al escoger de manera apropiada los parámetros que entran en la simulación (velocidades de difusión y desorción, principalmente) se puede obtener una concordancia cuantitativa con los experimentos reales. Además, al analizar la evolución de una monocapa de NO+CO en función del tiempo a temperatura constante, se observa que existe una correlación de la "explosión en superficie" durante la formación de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y $\text{N}_{2(\text{gas})}$ con la formación de patrones espacio temporales tipo célula.

AGRADECIMIENTOS

Salomón de J. Alas agradece el apoyo posdoctoral DGAPA-UNAM y también se agradece el apoyo al proyecto CONACYT - 49968.

REFERENCIAS

Alas, S.J. y G. Zgrablich; *Study of oscillations and pattern formation in the NO+CO reaction on Pt(100) surfaces through Dynamic Monte Carlo simulation: toward a realistic mode*, J. Phys. Chem. B: 110, 9499-9510 (2006).

Alas, S.J. y L. Vicente; *Study of the "explosive" NO+CO reaction on a Pt(100) surface by dynamic Monte Carlo simulation*, J. Mol. Catal. A: Chemical: 281, 24-34 (2008).

Avalos, L.A. y otros cuatro autores; *Toward a realistic model of the NO+CO reaction on rhodium surfaces*, J. Mol. Catal. A: Chemical: 228, 89-95 (2005).

Avalos, L.A. y otros cuatro autores; *Dynamic Monte Carlo simulation of the NO+CO reaction on Rh(111)*: J. Phys. Chem. B. 110, 24964-24971 (2006).

Egelhoff, Jr. W.C.; *in Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, D. A. King y D. P. Woodruff, Eds.; Elsevier, Amsterdam, Vol. 4, 397-426 (1982).

Fink, Th. y otros cuatro autores; *The mechanism of the "explosive" NO+CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling*, Surf. Sci.: 245, 96-110 (1991a).

Fink, Th., J.P. Dath, R. Imbihl y G. Ertl; *Kinetic oscillations in the NO+CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling*, J. Chem. Phys.: 95, 2109-2126 (1991b).

Imbihl, R. y G. Ertl; *Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis*, Chem. Rev.: 95, 697-733 (1995).

Lesley, M.W. y L.D. Schmidt; *The NO+CO reaction on Pt(100)*, Surf. Sci.:155, 215-240 (1985).

Lombardo, S.J., T. Fink y R. Imbihl; *Simulations of the NO+NH₃ and NO+H₂ reactions on Pt(100): steady state and oscillatory kinetics*, J. Chem. Phys.: 98, 5526 (1993).

Makeev, A.G. y B.E. Nieuwenhuys; *Mathematical modeling of the NO+H₂ reaction: "surface explosion", kinetic oscillations, and chaos*: 108, 3740-3749 (1998).

Neurock, M., S. A. Wasileski y D. Mei; *From first principles to catalytic performance: tracking molecular transformations*, Chem. Eng. Sci.: 59, 4703-4714 (2004).

Ohno, Y. y otros cinco autores; *Product desorption dynamics in explosive NO+CO reaction on Pt(100)*, Chem. Phys. Lett.: 373, 161-166 (2003).

Perera, A. y L. Vicente; *Simulation of the NO+CO oscillatory reaction on reconstructed Pt(100)*, Phys. Chem. Chem. Phys.: 5, 1888-1896 (2002).

Siera, J., P. Cobden, K. Tanaka y B.E. Nieuwenhuys; *The NO-H₂ reaction over Pt(100), oscillatory behaviour of activity and selectivity*, Catal. Lett.: 10, 335-342 (1991).

Slinko, M. y otros seis autores; *The NO-H₂ reaction over Pt(100): steady state and oscillatory kinetics*, Surf. Sci.: 264, 157-170 (1992).

Zhdanov V.P.; *Monte Carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions*, Surf. Sci. Rep.: 45, 231-326 (2002).