

# Response of a model for catalytic oxidation of CO to periodic variation of the reactant's pressure

E. Machado and G. M. Buendía

*Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar,  
Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela*

Recibido el 10 de diciembre de 2001; aceptado el 23rd November 2003

We study the response of the Ziff-Gulari-Barshad model with CO desorption (ZGB-k) to a periodic variation of the external CO pressure around the discontinuous and asymmetrical transition between the reactive regime (with CO<sub>2</sub> production) and the inactive regime (with the surface poisoned by CO). In one period the CO pressure,  $y$ , takes the values  $y_l$  and  $y_h$  during the time intervals  $t_d$  and  $t_p$ , respectively. We find that, depending on the values of  $t_d$  and  $t_p$ , there is a significative enhancement in the catalytic activity of the system compared with its stationary values. In particular we find that the maximum value of CO<sub>2</sub> production does not occurs when  $t_d = t_p$  as it is commonly assumed, this is due to the asymmetry of the decay times of the metastases phases of the model.

*Keywords:* nonequilibrium thermodynamics, heterogeneous catalysis at surfaces, ZGB modelo

Se estudia la respuesta del modelo Ziff-Gulari-Barshad con desorción de CO (ZGB-k) a una variación periódica de la presión externa de CO alrededor de la transición discontinua y asimétrica entre el régimen reactivo (con producción de CO<sub>2</sub>) y el régimen inactivo (con la superficie envenenada por CO). En un período la presión de CO,  $y$ , toma los valores  $y_l$  e  $y_h$  durante intervalos de tiempo  $t_d$  y  $t_p$ , respectivamente. Se encuentra que, dependiendo de  $t_d$  y  $t_p$ , la actividad catalítica del sistema se incrementa significativamente en relación con los valores estacionarios. En particular, se obtiene que los valores máximos de producción de CO<sub>2</sub> no se alcanzan sobre la recta  $t_d = t_p$  como se asume comúnmente, como consecuencia de la asimetría en los tiempos de decaimiento de las fases metaestables que exhibe el modelo.

*Descriptores:* termodinámica de no equilibrio, catálisis heterogénea en superficies, modelo ZGB

PACS: 05.70.Ln, 82.20.Db, 82.65.+r

## 1. Introducción

El estudio de la oxidación catalítica de CO tiene gran importancia tecnológica, particularmente en lo relacionado con el control de emisiones. Existen numerosos estudios experimentales y teóricos [1, 2, 3, 4, 5, 6] que reportan un incremento sustancial de la eficiencia de la superficie catalítica cuando se somete a variaciones periódicas de la presión relativa de los reactantes. Una variación periódica exitosa debe tomar en cuenta la naturaleza no lineal del proceso químico en la escogencia de la variación de la presión.

El modelo de Ziff, Gulari y Barshad (ZGB) [7] describe algunos aspectos de la reacción  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$  sobre una superficie catalítica en función de un único parámetro  $y$ , que representa la presión de CO relativa a la de O<sub>2</sub> en la fase gaseosa a la que se expone la superficie catalítica. El modelo exhibe dos transiciones de fase cinéticas, una continua para  $y = y_1 \cong 0.387368$  y otra discontinua para  $y = y_2 \cong 0.5256$ . Si se introduce en el modelo desorción de CO a una tasa  $k$ ; entonces  $y_2$  se convierte en una función de  $k$  y da lugar a una curva de coexistencia  $y_2(k)$  entre las fases de baja y alta cobertura de CO (por cobertura se entiende la fracción de sitios ocupados por uno de los reactantes) [8, 9]. Esta transición discontinua inducida por  $y$  no es simétrica, de manera que las fases metaestables asociadas van a tener tiempos de vida diferentes [10], lo cual produce un comportamiento dinámico complejo.

Este trabajo tiene como propósito reportar resultados de simulaciones de Monte Carlo (MC) de la respuesta del modelo ZGB con desorción de CO a variaciones periódicas del parámetro  $y$ . En la Sec. 2 se describe el modelo y el algoritmo utilizado en las simulaciones, mientras que los resultados son presentados en la Sec. 3. Finalmente unas breves conclusiones en la Sec. 4.

## 2. Modelo y Simulación

El algoritmo de simulación genera una secuencia de intentos de adsorción y desorción, que ocurren con probabilidades  $1 - k$  y  $k$  respectivamente. En ambos procesos un sitio  $i$  de la red es seleccionado aleatoriamente. En la desorción, si  $i$  está ocupado por CO, el sitio se desocupa; si no, el intento termina [8].

En la adsorción, si  $i$  está ocupado, el intento termina; si no, elegimos una molécula, CO u O<sub>2</sub> con probabilidades  $y$  o  $1 - y$ , respectivamente. La molécula de CO es colocada en  $i$  si ninguno de sus cuatro vecinos cercanos aloja un átomo de O, en cuyo caso un sitio reaccionante es elegido al azar de los vecinos ocupados por O. El resultado neto en este caso sería desocupar un sitio vecino de  $i$  y mantener vacante el propio sitio  $i$ . Para la adsorción del O<sub>2</sub>, se selecciona un vecino cercano  $j$ , de  $i$ , al azar para la adsorción del otro O de la molécula de oxígeno, si  $j$  está ocupado el intento termina; si no, un átomo de O es colocado en  $i$  si ninguno de los tres ve-

cinco cercanos restantes aloja una molécula de CO, en cuyo caso un sitio reaccionante es seleccionado aleatoriamente de los vecinos ocupados por CO y ambos sitios son desocupados al final del proceso. Adsorción y reacción en el sitio  $j$  sigue las mismas reglas [7, 8].

El modelo ZGB con desorción es simulado sobre una red cuadrada de  $L \times L$  sitios, asumiendo condiciones de borde periódicas. La unidad de tiempo es el paso de MC por sitio (MCSS) durante el cual cada sitio de la red es visitado en promedio una vez. Todas las simulaciones fueron realizadas en una red de lado  $L = 100$ .

### 3. Resultados

En la Fig. 1 se muestran los valores estacionarios de  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$  y  $R_{CO_2}$ , las coberturas de CO y O, y la producción de  $CO_2$ , respectivamente, como función de  $y$ . En la región activa,  $y_1 < y < y_2(k)$ , el sistema se encuentra en la fase de baja- $\theta_{CO}$  y exhibe una  $R_{CO_2} \neq 0$ . Cuando  $y$  tiende a  $y_2(k)$  por la izquierda,  $y \rightarrow y_2(k)^-$ ,  $R_{CO_2}$  toma su valor máximo; mientras que en el límite  $y \rightarrow y_2(k)^+$ ,  $R_{CO_2}$  prácticamente se anula debido a que la red se llena casi completamente con CO, es decir, se “envenena” y pasa a la fase de alta- $\theta_{CO}$ .

La mayoría de las formas utilizadas para perturbar el proceso de oxidación catalítico con el objetivo de lograr un aumento de la producción de  $CO_2$  consisten en variar  $y$  periódicamente alrededor de  $y_2$  y aprovechar la naturaleza no lineal del cambio de fase. El paso de una fase a la otra no ocurre de manera instantánea cuando repentinamente  $y$  se hace mayor o menor que  $y_2(k)$ , pues la fase que deja el sistema se convierte en una fase metaestable que posee un tiempo de decaimiento finito. En general los tiempos de decaimiento aumentan en la medida en que  $y$  tiende a  $y_2(k)$ , sin embargo es diferente la dependencia con  $y$  en el caso en que la fase metaestable es la de baja- $\theta_{CO}$  (paso a la fase de alta- $\theta_{CO}$  o envenenamiento), que en el caso en que la fase metaestable es la de alta- $\theta_{CO}$  (paso a la fase de baja- $\theta_{CO}$  o descontaminación) [10]. Esto sugiere que en el estudio de la respuesta del sistema a variaciones periódicas de la presión relativa de CO es necesario considerar la relación en-

tre al menos tres escalas de tiempo: período de la variación de presión, tiempo de descontaminación y tiempo envenenamiento.

Es así que el sistema es sometido a una presión relativa de CO oscilatoria,  $y(t)$ , con período  $T = t_d + t_p$ , donde  $t_d$  es el intervalo de tiempo durante el cual toma su valor mínimo  $y_l$  y  $t_p$  es el intervalo de tiempo en que toma su valor máximo  $y_h$ , véase la Fig. 2. Los valores que toma  $y$  están a ambos lados de la curva de coexistencia, es decir,  $y_l < y_2(k) < y_h$ . Como se observa en la Fig. 2 la producción de  $CO_2$  exhibe un comportamiento oscilatorio, siendo su valor promedio en un período mayor que el valor estacionario para  $y = y_l$  (ya que para  $y = y_h$  es prácticamente cero).

Manteniendo los valores de  $y_l$  y  $y_h$  se variaron los tiempos  $t_d$  y  $t_p$ . En el plano  $t_d$ - $t_p$  se distinguen dos regiones, una de alta producción de  $CO_2$  y otra de baja producción, como se puede ver en la Fig. 3. Es de señalar que los valores máximos de producción de  $CO_2$  promedio se alcanzan sobre la curva que separa las regiones de alta y baja producción. El hecho de que esta curva no sea una recta significa que los valores óptimos de producción de  $CO_2$  no se alcanzan para  $t_d = t_p$ , que es precisamente la forma adoptada en la mayoría de los estudios experimentales y teóricos anteriores.

### 4. Conclusiones

Se estudia la respuesta del modelo ZGB con desorción de CO sometido a variaciones periódicas de la presión relativa de CO,  $y(t)$ , alrededor de la transición discontinua asimétrica,  $y_2(k)$ , que separa las fases de baja- y alta-cobertura de CO. En un período  $y(t)$ , toma los valores  $y_l$  y  $y_h$  durante intervalos de tiempo  $t_d$  y  $t_p$ , respectivamente.

Se encuentra que, dependiendo de  $t_d$  y  $t_p$ , la actividad catalítica del sistema se incrementa significativamente en relación con los valores estacionarios. Como consecuencia de la asimetría en los tiempos de decaimiento de las fases metaestables que exhibe el modelo, los valores máximos de producción de  $CO_2$  no se alcanzan sobre la recta  $t_d = t_p$ , que es la forma de variar la presión en la mayoría de los estudios experimentales y teóricos previos.

- 
- [1] A. C. López and E. V. Albano, *J. Chem. Phys.* **112**, 3890 (2000).
- [2] R. Imbhil and G. Ertl, *Chem. Rev.* **95**, 697 (1995).
- [3] M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, J. H. Block, K. Christmann, F. S. Rys and W. Hirschwald, *J. Chem. Phys.* **91**, 4949 (1989).
- [4] G. Vaporciyan, A. Annapragada, and E. Gulari, *Chem. Eng. Sci.* **43**, 2957 (1988).
- [5] M. B. Cutlip, C. J. Hawkins, D. Mukesh, W. Morton, and C. N. Kenney, *Chem. Eng. Commun.* **22**, 329 (1983).
- [6] L. L. Hegedus, C. C. Chang, D. J. McEwen, and E. M. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **19**, 367 (1980).
- [7] R. M. Ziff, E. Gulari and Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553 (1986).
- [8] T. Tomé and R. Dickman, *Phys. Rev. E* **47**, 948 (1993).
- [9] J. Marro and R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models*, Cambridge University Press, 1999, ch. 5, pp. 141-160.
- [10] E. Machado, G. M. Buendía and P. A. Rikvold, *to be published*.

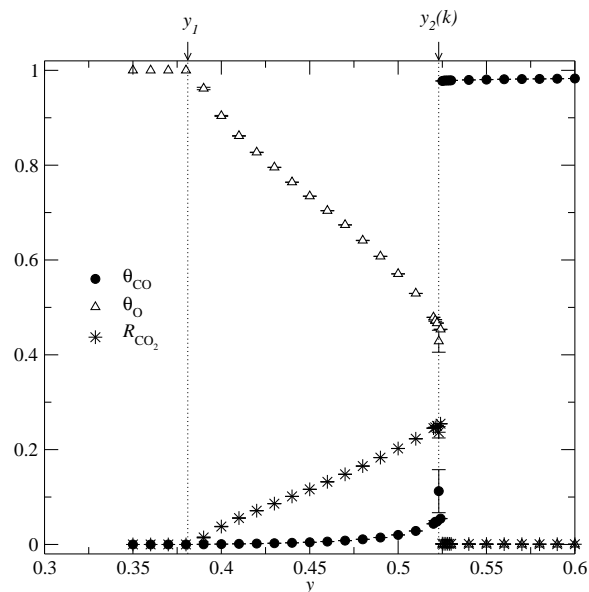


FIGURE 1. Valores estacionarios de las coberturas de CO y de O, y de la producción de  $CO_2$  como función de  $y$  para  $k = 0.01$ . Debe notarse que  $R_{CO_2}$  se hace máximo cuando  $y \rightarrow y_2(k)^-$  y se anula cuando  $y \rightarrow y_2(k)^+$ .

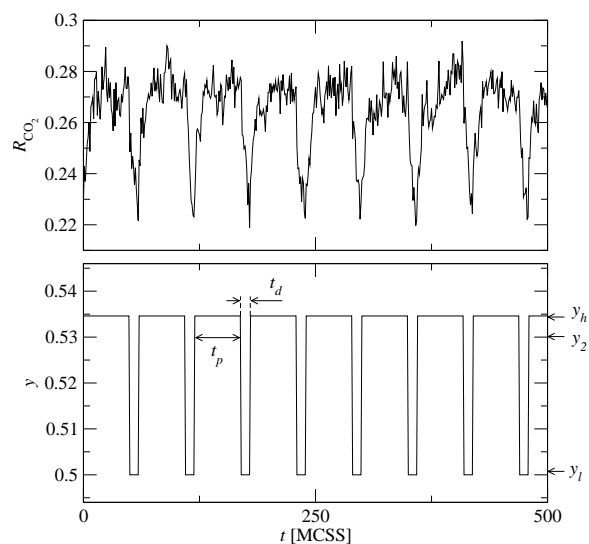


FIGURE 2. Series temporales de la producción de  $CO_2$  y de  $y$  la presión relativa de CO.  $y(t)$  toma los valores  $y_l$  e  $y_h$  durante los intervalos de tiempo  $t_d$  y  $t_p$ , respectivamente.

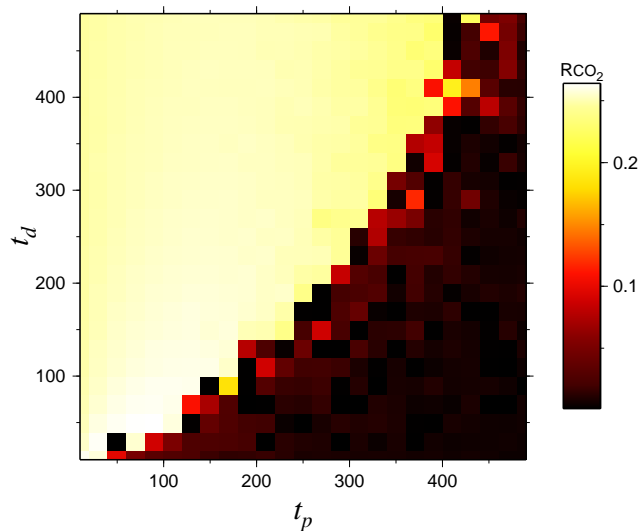


FIGURE 3. Mapa de la producción de  $CO_2$  promedio en un período versus  $t_d$  y  $t_p$ , para  $y_l = 0.52$ ,  $y_h = 0.535$  y  $k = 0.01$ . Los valores máximos de  $R_{CO_2}$  para un  $t_p$  dado se alcanzan sobre la curva que separa la región en la cual  $R_{CO_2} \neq 0$  de la región en que  $R_{CO_2} = 0$ .