



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

SIMULACIÓN DE MONTE CARLO PARA LA METANACIÓN DE DIÓXIDO DE
CARBONO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JOAQUÍN ANDRÉS ESPINA LÓPEZ

PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
PAULO ARAYA FIGUEROA
FELIPE DÍAZ ALVARADO
CÉSAR SÁEZ NAVARRETE

SANTIAGO DE CHILE
2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO Y AL
GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MENCIÓN QUÍMICA
POR: JOAQUÍN ANDRÉS ESPINA LÓPEZ
FECHA: ENERO 2018
PROF. GUÍA: SR. FRANCISCO GRACIA CAROCA

SIMULACIÓN DE MONTE CARLO PARA LA METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

En el presente trabajo se desarrolla el estudio de reacción catalítica de metanación de CO_2 por medio del método de Monte Carlo. Se evalúa el comportamiento de un catalizador de platino soportado en alúmina para dos mecanismos. En el primero, la metanación de CO_2 procede vía disociación directa de CO , mientras que en el segundo, lo hace vía disociación de CO asistida por H .

Se desarrolló un algoritmo que utiliza pirámides hexagonales truncadas como cristalitos metálicos soportados, utilizando la cinética de reacción junto al concepto de probabilidad de un evento para evaluar el componente superficial de cada sitio activo. Además, el estudio consta de la evaluación del comportamiento para distintos tamaños de cristalito y la metanación de CO_2 a distintas temperaturas: $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$; Agregando, por otro lado, variables de hidrogenación para evidenciar el comportamiento macro de la reacción a través del algoritmo.

Los diferentes cristalitos utilizados corresponden a 24, 174 y 630 sitios activos. Para cada uno de éstos se desarrolló una tabla de asignación de características, tanto para la simulación como para los resultados superficiales obtenidos. Cada sitio activo posee una vecindad de sitios dependiendo del tipo característico al cual pertenece, ya sea basal, vértice, lado o algunas de las caras de la pirámide hexagonal truncada. Se asume un comportamiento de adsorción según la teoría de colisiones y las reacciones se desarrollan vía mecanismo Langmuir Hinshelwood. Cada una de las etapas elementales de los mecanismos a evaluar poseen su velocidad con la que se efectúan las evaluaciones de eventos a través de las probabilidades calculadas para el algoritmo de Monte Carlo.

Los resultados muestran que los sitios basales del cristalito tienen un papel más importante que el resto de los sitios, lo que se sugiere que la actividad dependerá de la interacción soporte-catalizador.

A mi familia y amigos

Tabla de Contenido

Introducción	1
1. Marco Teórico	3
1.1. Reacciones Catalíticas	3
1.2. Cinética de reacciones	4
1.3. Metanación	7
1.3.1. Componentes activos	7
1.3.2. Soportes	8
1.4. Recientes avances en catalizadores de metanación	9
1.4.1. Reacciones	10
1.4.2. Metanación: H_2 , CO y CO_2	11
1.5. Mecanismos	15
1.6. Método de Monte Carlo	17
1.7. Hipótesis y Objetivos	19
1.7.1. Hipótesis	20
1.7.2. Objetivo general	20
1.7.3. Objetivos específicos	20
2. Metodología	21
2.1. Modelo del catalizador	21
2.2. Asignación de características a cada sitio activo	25
2.3. Algoritmo de simulación y secuencia de eventos	30
3. Resultados Parte I: Monte Carlo General	36
3.1. Variación de tamaños	36
3.2. Variación de la temperatura	41
4. Discusiones: Parte I	46
5. Resultados Parte II: Difusión de Hidrógeno	49
5.1. Variación de tamaños	49
5.2. Variación de la temperatura	56
6. Discusiones: Parte II	62
7. Resultados Parte III: Difusión Basal de Hidrógeno	65

8. Discusiones: Parte III	72
9. Simulación gráfica	75
Conclusión	78
9.1. Recomendaciones	79
Bibliografía	80
Anexos	87
A. Anexo I: Ejemplo de código	88
A.1. Algoritmo Monte Carlo	88
A.1.1. Cálculo de eventos	104
A.1.2. Cálculo de probabilidades	106
A.1.3. Cálculo de velocidades	107
A.1.4. Inicialización de matrices	109
A.1.5. Sitio: ¿ Ocupado o vacío ?	110
A.1.6. Llenado de matriz inicial desde excel	111
A.1.7. Funciones de aleatoriedad	112
A.1.8. Cálculo de cubrimiento fraccional simple	113
A.1.9. Cálculo de cubrimiento fraccional condicionado	113
A.1.10. Simulación Visual Basic .NET	114

Índice de Tablas

1.1.	Principales reacciones que posiblemente participan en la metanación de óxidos de carbono.	11
2.1.	Asignación de características de cada sitio activo en un cristalito	25
2.2.	Valoración del tipo de elemento para la simulación de Monte Carlo	26
2.3.	Tabla de valores de elementos para una iteración del algoritmo de Monte Carlo.	27
2.4.	Tabla relacional de los sitios activos para el cristalito con 24 sitios.	27
2.5.	Ilustración para la lectura del cristalito de 630 sitios activos.	29
2.6.	Reacciones superficiales elementales y parámetros utilizados en la simulación de metanación de CO_2 mediante el mecanismo de disociación directa de CO	30
2.7.	Reacciones superficiales elementales y parámetros utilizados en la simulación de metanación de CO_2 mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H	31
2.8.	Reacciones superficiales elementales y velocidades de reacción para el mecanismo de disociación directa de CO	33
2.9.	Reacciones superficiales elementales y velocidades de reacción para el mecanismo de disociación de CO asistida por H	33
7.1.	Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 45,5 Å	67
7.2.	Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 87,5 Å	67
7.3.	Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 45,5 Å a 300°C	67
7.4.	Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 45,5 Å a 300°C	68
7.5.	Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 87,5 Å a 300°C	68
7.6.	Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 87,5 Å a 300°C	68
8.1.	Influencia de los sitios basales para el cristalito de 45,5 Å	72
8.2.	Influencia de los sitios basales para el cristalito de 87,5 Å	72
8.3.	Influencia de los sitios basales para el cristalito de 45,5 Å por sitio activo.	73
8.4.	Influencia de los sitios basales para el cristalito de 87,5 Å por sitio activo.	73

Índice de Ilustraciones

1.1.	Actividades de diferentes catalizadores soportados, de metales de transición en función de la energía de reacción para la quimisorción disociativa de monóxido de carbono.	8
1.2.	Curvas de conversión para el níquel monodisperso en zirconia para, la zirconia sin catalizador, y para dos tamaños de 3 y 40 nanómetros.	9
1.3.	Ejemplo ilustrativo de la disociación del hidrógeno en metales de transición.	12
1.4.	Ilustración de cristalitas de platino soportado en alúmina.	18
2.1.	Resultados de imagen después de un tratamiento de alta temperatura. (A) visión de (2000 Å X 2000 Å), los clusters tiene una amplitud de aproximadamente 200 Å y 40 Å de altura. (B) Imagen en escala pequeña (500 Å X 500 Å), (Dulub y colaboradores ,2000) [18].	22
2.2.	Modelo de cristalito usado para la simulación de Monte Carlo, (Guerrero y colaboradores , 2011) [30]	22
2.3.	Diferentes tamaños de cristalitas utilizados en la simulación de Monte Carlo.	23
2.4.	Distribución de tamaños en porcentajes según componentes de cada uno de los cristalitas.	24
2.5.	Diagrama de flujo simplificado del algoritmo de Monte Carlo.	35
3.1.	Simulación de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 17,5 Å mediante el mecanismo de disociación directa de CO	37
3.2.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 17,5 Å mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H	38
3.3.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 45,5 Å mediante el mecanismo de disociación directa de CO	39
3.4.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 45,5 Å mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H	39
3.5.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 87,5 Å mediante el mecanismo de disociación directa de CO	40
3.6.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 87,5 Å mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H	41

3.7.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $200^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO . . .	42
3.8.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $200^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H . . .	42
3.9.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $250^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO . . .	43
3.10.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $250^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H . . .	44
3.11.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO . . .	45
3.12.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H . . .	45
5.1.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.	50
5.2.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.	51
5.3.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.	52
5.4.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.	53
5.5.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.	54
5.6.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.	55
5.7.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $200^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.	56
5.8.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $200^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.	57
5.9.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $250^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.	58
5.10.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $250^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.	59
5.11.	Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.	60

5.12. Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.	61
7.1. Simulación de $TOF(CH_4)$ $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO	66
7.2. Simulación de $TOF(CH_4)$ $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H	66
7.3. Velocidades por iteración de Monte Carlo para la metanación por el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno a $300^\circ C$ para el cristalito de 45.5 \AA . . .	69
7.4. Velocidades por iteración de Monte Carlo para la metanación por el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno a $300^\circ C$ para el cristalito de 87.5 \AA . . .	70
9.1. Simulación de metanación de CO_2 para un cristalito de 45.5 \AA a $300^\circ C$. . .	76
9.2. Simulación a tres temperaturas de cristalito de 45.5 \AA por iteración de Monte Carlo	77

Introducción

Debido a la creciente demanda energética mundial, la búsqueda de reemplazar las energías convencionales por alternativas renovables está en continuo desarrollo, tratando de generar opciones para poder satisfacer las necesidades de los consumidores y mejorar la calidad de los productos energéticos. La búsqueda es continua y contra el tiempo, investigadores en la actualidad trabajan para poder solucionar los problemas energéticos, mirando un paso adelante al futuro a tiempos en los que se hayan agotado las reservas existentes de combustibles. Surge así la iniciativa por alternativas renovables que llevan a investigar el cómo ocurren los procesos catalíticos para la generación de combustibles, desde su comportamiento macro, hasta los mecanismos teóricos con los que se presume funcionan diversos procesos.

El incremento en la preocupación en torno al cambio climático, debido al agotamiento de los combustibles fósiles y el aumento en los precios del petróleo [16], ha impulsado el tema de la energía como principal escenario en la actualidad. La International Energy Agency (IEA) estima que el consumo de energía en el mundo se incrementará de 176 cuatrillones de BTU en 2010 hasta 243 cuatrillones de BTU en el 2040 [52] y que la mayor parte de ésta energía será producida a partir de combustibles fósiles, especialmente de carbón y petróleo.

Alternativas a los combustibles y productos químicos derivados del petróleo se están buscando en un esfuerzo para mejorar la calidad del aire y aumentar la seguridad energética, a través del desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de combustibles sintéticos y productos químicos generados mediante energías renovables [40]. En este contexto la producción de metano a través del gas de síntesis mejor conocido como Gas Natural Sintético (SYNGAS), está siendo considerada como una potencial alternativa. La fabricación de SYNGAS es una parte importante de las plantas de Fischer-Tropsch (FT) siendo también responsables de cerca del 60 % de las inversiones [62] hacia el mismo proceso.

En el mercado energético mundial están operando cambios sustanciales en cuanto a los patrones de participación de las fuentes primarias de energía. Desde principios de la década, se está hablando de la "era del gas natural". En otros casos, como una versión de esa expresión, se habla de la "década del gas metano", el cual es - entre los componentes del gas natural - el de mayores implicaciones comerciales.

Los estudios actuales referentes a la producción de gas de síntesis, buscan develar los mecanismos para la formación de productos altamente energéticos y a bajos costos, es por esto que está en la mira la producción de metano por medio de catalizadores. Es continua entonces la curiosidad por encontrar los mecanismos de reacción dentro de la catálisis, en particular el enfoque radica en la producción de metano derivada de la activación de CO_2 mediante la

reacción de Sabatier:



Sin embargo no existe consenso del mecanismo por el cual los reactantes se transforman en productos, se tiene un acuerdo general en que la etapa limitante en la reacción es la disociación del enlace $C - O$ [59]. Sin embargo estudios sobre el mecanismo por el cual ocurre la disociación del enlace, revelan que puede ser por vía asistencia de Hidrógeno [1, 20, 35, 46, 55, 67] o disociación directa del enlace $C - O$ [5, 49, 51].

Se plantea que una manera de verificar el comportamiento de los mecanismos de disociación del enlace $C - O$, propuestos para la metanación de CO_2 , es a través del método de Monte Carlo. Utilizando éste método se busca poder evidenciar lo que sucede en la superficie a nivel microscópico para relacionarlo finalmente con lo que ocurre a nivel macro en la reacción de metanación.

El método de Monte Carlo se refiere a una amplia clase de algoritmos que resuelven problemas a través el uso de números aleatorios. En la década de 1960 investigadores comenzaron a desarrollar un tipo diferente de algoritmo de Monte Carlo para los sistemas en evolución dinámica a partir de un estado a otro [79]. Durante los siguientes 20 años, hubo una evolución y aumento de aplicaciones en éste campo, así como en la adsorción superficial, difusión y cinética de reacciones. La popularidad y la gama de aplicaciones de la cinética de Monte Carlo ha continuado para crecer y vislumbrar el cómo se desarrolla la cinética, en particular el cómo se desarrolla la metanación en la superficie del catalizador.

El presente trabajo tiene como objetivo la realización de una simulación de metanación de dióxido de carbono a través del método de Monte Carlo, para obtener así conclusiones valiosas para estudios futuros. La simulación propuesta consta de dos mecanismos de metanación, cada uno de éstos difieren del otro en la manera en la cual se disocia el monóxido de carbono como etapa limitante de la reacción. El método de Monte Carlo utiliza la noción básica de la teoría de probabilidades para resolver problemas a través del uso de números aleatorios en un experimento. La ventaja principal de éste método en catálisis radica en que permite representar el detalle de lo que sucede en la superficie.

La metodología utilizada consta de la creación de cristalitas en matrices de trabajo donde cada cristalito es representado como una proyección hacia arriba de una pirámide hexagonal truncada. Dada una cierta cantidad de cristalitas presentados en un plano de soporte, se trabajó con tres tamaños distintos para efectuar el algoritmo y a tres temperaturas de reacción a modo de validar el modelo. Se aplicó el algoritmo en los mecanismos propuestos realizando las simulaciones de cada uno de los casos, ya sea variaciones de tamaños como diferentes temperaturas, y se obtuvieron resultados con respecto al comportamiento superficial en este tipo de catálisis.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Reacciones Catalíticas

Un catalizador es una sustancia capaz de hacer que un sistema químico alcance más rápidamente su estado de equilibrio, sin alterarse ni consumirse en el proceso. Las reacciones catalíticas pueden en general ser controlados en base a la temperatura, la concentración, la presión y el tiempo de contacto con el catalizador. El aumento de la temperatura y la presión permite que las reacciones puedan proceder a una velocidad razonable de producción. Además, existen limitaciones termodinámicas a las condiciones en las que los productos se pueden formar, por ejemplo, la conversión de N_2 y H_2 en amoníaco es prácticamente imposible por encima de $600^\circ C$. Sin embargo, se necesitan temperaturas más altas para romper el enlace triple entre el $N \equiv N$ en N_2 . Sin catalizadores, muchas reacciones que son comunes en la industria química no serían posibles, y muchos otros procesos no serían económicamente factibles.

Un catalizador acelera una reacción química. Lo hace mediante la formación de enlaces con las moléculas reactantes, y les permite a éstos reaccionar para convertirse en productos, los cuales posteriormente se separan del catalizador, dejándolo inalterado de manera que quede disponible para la siguiente reacción. De hecho, se puede describir la reacción catalítica como un evento cíclico en el que el catalizador participa y se recupera en su forma original al final del ciclo [13]. Algunos puntos a considerar en catálisis son:

- El catalizador ofrece una ruta alternativa para la reacción, que es obviamente más compleja, pero energéticamente mucho más favorable.
- La energía de activación de la reacción catalítica es significativamente menor que la de la reacción no catalizada, por lo tanto, la velocidad de la reacción catalítica es mucho mayor.
- El cambio global en la energía libre para la reacción catalítica es igual a la de la reacción no catalizada. Por lo tanto, el catalizador no afecta a la constante de equilibrio. Por consiguiente, si una reacción es termodinámicamente desfavorable, un catalizador no puede cambiar esta situación. Un catalizador cambia la cinética, pero no la termodinámica.

- El catalizador acelera tanto la reacción directa como la reacción inversa en el mismo grado. En otras palabras, si un catalizador acelera la formación del producto P por medio de los reactantes A y B , se hará lo mismo para la descomposición de P en A y B .

Es evidente que también hay casos en los que la combinación del catalizador con los reactantes o productos no tendrán éxito [13] :

- Si la unión entre reactantes y el catalizador es demasiado débil, habrá apenas conversión de A y B en productos.
- Por el contrario, si el vínculo entre el catalizador y uno de los reactantes, por ejemplo A , es demasiado fuerte, el catalizador será ocupado principalmente por la especie A , y B no estará disponible para formar el producto. Si A y B forman enlaces fuertes con el catalizador, la situación intermedia con A o B en el catalizador puede ser tan estable que la reacción se vuelve poco probable. En estos casos se dice que el catalizador está envenenado por (uno de) los reactivos.
- De la misma manera, el producto P puede estar demasiado fuertemente ligado al catalizador como para que la separación se produzca. En éste caso se dice que el producto envenena el catalizador.

Por lo tanto, una exitosa combinación con la reacción a catalizar es aquella en la que la interacción entre el catalizador y especies reaccionantes no es demasiado débil, pero tampoco demasiado fuerte.

1.2. Cinética de reacciones

La cinética proporciona la estructura para describir la velocidad con la que ocurre una reacción química y nos permite además relacionar la razón en la que un mecanismo de reacción describe cómo las moléculas reaccionan a través de los intermediarios hasta obtener el producto final. También nos permite relacionar los parámetros de proceso macroscópicos tales como la concentración, las presiones, y temperaturas. Por lo tanto, la cinética nos proporciona las herramientas para vincular el mundo microscópico de la reacción de moléculas con el mundo macroscópico de las reacciones industriales en ingeniería.

La velocidad de las reacciones químicas se puede describir en dos niveles: la dinámica y la cinética. La dinámica es la descripción de la velocidad de transformación de las moléculas individuales. Se conoce como dinámica de reacción a la descripción microscópica detallada de una reacción química en términos del movimiento de los átomos individuales que participan en el evento. La cinética por otro lado es la descripción de la velocidad de reacción para un gran número de moléculas. Se define además la velocidad de reacción como el número de veces que ocurre un evento estequiométrico por unidad de tiempo [76]. La velocidad de una reacción química puede variar desde un valor tendiente a infinito hasta esencialmente cero. Por ejemplo en las reacciones iónicas, tales como las que se verifican en las películas fotográficas o en las reacciones de combustión a altas temperaturas, la velocidad es extremadamente rápida, o la velocidad de combinación de hidrógeno y oxígeno en ausencia de un catalizador a temperatura

ambiente, es inconmensurablemente lenta. Es especialmente importante conocer la forma en que la velocidad cambia con los parámetros de operación, siendo los más importantes la temperatura, la presión y la composición de la mezcla reaccionante [71].

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La velocidad es la masa, en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo por otro lado, es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada.

Si una de las etapas elementales de un mecanismo se verifica a una velocidad mucho menor que las otras, dicha etapa determinará la velocidad de la reacción total y es conocida como RDS por sus siglas en inglés (Rate Determining Step).

Turnover Frequency y actividad específica

Cuando la velocidad de reacción es normalizada con el área superficial del componente activo en el catalizador, la frecuencia obtenida se refiere a la actividad específica del catalizador. Si esta tasa se normaliza adicionalmente al número de átomos de metal de superficie presente, o a otro tipo de sitio específico que se ha contado por algún método indicado, se habla entonces de Turnover Frequency (TOF), basado por lo general en un reactivo escogido, se obtiene:

$$TOF = \frac{1}{S} = N_{AV} \frac{dN_i}{dt} \quad (1.1)$$

Donde N_{AV} es el número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ [moléculas / g mol]) y S representa el número de sitios en el sistema experimental y puede representarse como

$$S = LA \quad (1.2)$$

Donde L es el número de densidad de sitios por unidad de área. Un TOF tiene unidades del recíproco del tiempo y es típicamente expresada como s^{-1}

Ecuación de Arrhenius

La ecuación de velocidad de una reacción muestra típicamente la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos.

La temperatura y los catalizadores también modifican la velocidad de las reacciones químicas. Estos cambios están reflejados en la ecuación de velocidad a través de la constante cinética k . En 1889 Arrhenius expresó esta relación entre la constante cinética k y la temperatura de la siguiente forma [41] :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.3)$$

Donde A y E_a son característicos de cada reacción. R es la constante de los gases, $8,3145 [JK^{-1}mol^{-1}]$ y E_a es la energía de activación en J/mol , T es la temperatura absoluta en K . A es el factor pre-exponencial cuyas unidades son iguales a las de la constante de velocidad.

Arrhenius argumentó que para que los reactivos se transformen en productos, deben primero adquirir una mínima cantidad de energía, llamada la energía de activación E_a . A una cierta temperatura absoluta T , la fracción de las moléculas que tiene una energía cinética mayor que E_a puede ser calculada a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann de la mecánica estadística [24].

Adsorción

De la teoría cinética de los gases, en un sistema gaseoso la velocidad de colisiones, r_{col} , entre las moléculas en fase gaseosa y una unidad de área superficial por unidad de tiempo es proporcional a la velocidad molecular media, \bar{v} , y la concentración de moléculas, C :

$$r_{col} = \frac{\bar{v}C}{4} \quad (1.4)$$

La velocidad media de una molécula viene dada por $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$. Donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y m es la masa de la molécula. De la ley del gas ideal, $PV = nRT$ o, en unidades de moléculas, M , $PV = Mk_B T$, se obtiene $C = \frac{M}{V} = \frac{P}{k_B T}$ y la velocidad de colisión puede ser escrita en términos de la presión, P , en este sistema:

$$r_{col} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B}} \quad (1.5)$$

No todas estas colisiones resultan en quimisorción, por lo tanto existe una probabilidad de adherencia o factor de sticking, s , el cual se define para representar la fracción de colisiones que llegan a quimisorción, así la velocidad de adsorción se puede representar por:

$$r_{ad} = \frac{sP}{\sqrt{2\pi m k_B}} \quad (1.6)$$

El coeficiente de sticking rara vez es igual a la unidad por cualquiera de las siguientes razones [72]:

- **Energía de Activación** : La quimisorción puede ser un proceso activado, por lo tanto, sólo aquellas moléculas que poseen la energía de activación requerida pueden llegar a ser quimisorbidas. Sin embargo, en muchos procesos de quimisorción, si es que no la mayoría, las superficies metálicas limpias no están activadas a temperaturas cercanas o superiores $300^\circ K$, especialmente para adsorción no disociativa.
- **Factor Estérico** : No todas las moléculas con la energía de activación necesaria se quimisorben y sólo aquellos que atraviesan la configuración particular asociada con el complejo activado lo hará. Así, el coeficiente de sticking puede ser mucho menos que la unidad incluso para la quimisorción no activada.
- **Eficiencia de Transferencia de Energía** : Para que una especie en fase gaseosa permanezca quimisorbida, debe perder una cantidad dada de su energía térmica original durante su impacto con la superficie, de lo contrario se desorberá directamente. La energía de interacción entre una molécula y la superficie es bastante alta durante la quimisorción

y las colisiones son frecuentemente inelásticas, lo que da como resultado una eficiente transferencia de energía. Éste factor puede ser más importante en la fisisorción, que puede preceder a la quimisorción y, por lo tanto, afectar a la probabilidad adherencia.

- Heterogeneidad superficial : La capacidad de quimisorción puede variar de sitio en sitio en la superficie y así cambiar la probabilidad de adherencia observable total.
- Sitios ocupados : Las colisiones con sitios ocupados pueden obviamente disminuir la actividad de quimisorción, sin embargo, las moléculas pueden adsorberse en una forma débil en una segunda capa y migrar sobre los sitios ocupados hasta que un sitio vacante sea encontrado.

1.3. Metanación

Aunque las reacciones de metanación son termodinámicamente favorables ($\Delta G_{(298^\circ C)} = -144[kJ/mol]$), el catalizador es fundamental para obtener conversiones y velocidades apropiadas de reacción. Los catalizadores para metanación están típicamente compuestos por partículas de un metal activo y un óxido metálico como soporte, dentro de los metales activos estudiados en la actualidad se encuentran *Ni*, *Fe*, *Co*, *Ru*, *Rh*, *Pt*, *Pd*, *W*, *Mo* y varios óxidos como soporte (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SiC , ZrO_2 , CeO_2 , $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$) han sido investigados como principales componentes del catalizador en la metanación de dióxido de carbono para la producción de gas de síntesis [40].

1.3.1. Componentes activos

En 1975, Vannice M. A. comparó la actividad específica y distribuciones de productos de metales del grupo VIII dispersas en Al_2O_3 en la síntesis de hidrocarburos a partir de mezclas de H_2-CO , y encontró que la reacción de metanación de monóxido de carbono podría ocurrir fácilmente sobre estos metales. La actividad específica sigue el orden de $Ru \gg Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir$. Es bien sabido que las reacciones de metanación implican la participación de hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono; la velocidad de reacción de metanación de monóxido y dióxido de carbono están estrechamente relacionadas con la disociación de monóxido de carbono. Bligaard y colaboradores [11] calcularon la energía de reacción para la adsorción disociativa de monóxido de carbono a $550^\circ K$ y la compararon con las actividades de metanación medidas para el monóxido de carbono (Figura 1.1).

Una relación de volcán es claramente observada en la Figura 1.1 . El máximo valor del volcán se encuentra a una energía de absorción disociativa de $-1,4eV$, la cual es una muy buena predicción de acuerdo con los resultados de Nørskov[50]. Nørskov propone que la relación universal entre energía de activación y energía de enlace requiere directamente un enfoque general para optimizar el catalizador mediante la búsqueda de nuevos materiales con interacciones adsorbato-superficie . Mostró , basado en un extenso conjunto de cálculos de teoría funcional de densidad , que para una clase de reacciones catalíticas hay una relación universal entre energías de adsorción y actividad catalítica, que se utiliza para determinar qué es lo que determina al mejor catalizador para una reacción dada.

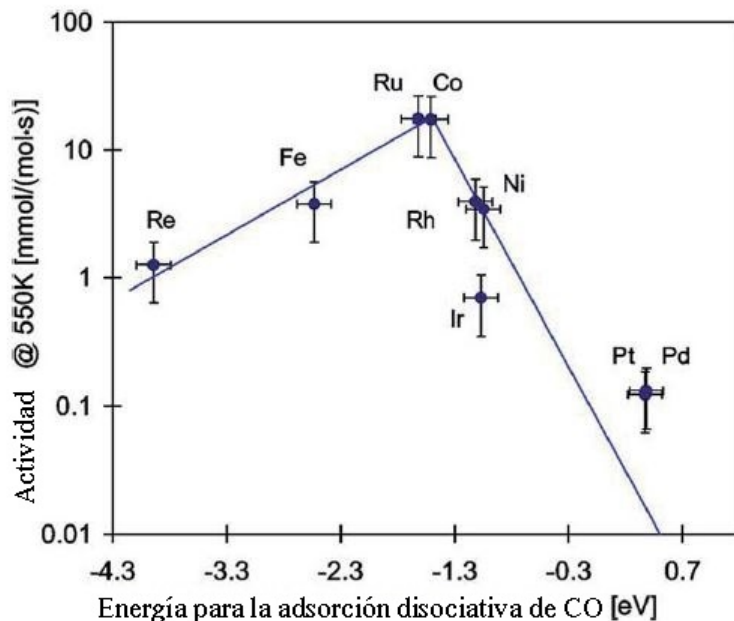


Figura 1.1: Actividades de diferentes catalizadores soportados, de metales de transición en función de la energía de reacción para la quimisorción disociativa de monóxido de carbono.

Aunque la secuencia de la actividad en la Figura 1.1 es un poco diferente de la de los resultados de Vannice [75], el metal noble *Ru* es sin duda el más activo para la reacción de metanación. Sin embargo, los catalizadores de *Ni* llaman más la atención para este tipo de reacciones debido a su relativamente alta actividad y bajo precio.

1.3.2. Soportes

Los soportes juegan un papel importante en el desempeño de un catalizador heterogéneo, generalmente afectan las interacciones soporte-metal y la dispersión de metales en el catalizador, por lo que influye además en la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador [69]. Hasta ahora, varios óxidos metálicos (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , etc.), compuestos óxidos (hexa-aluminato, solución sólida, perovskita) y SiC han sido utilizados como soportes de catalizadores de metanación. De todos estos materiales, Al_2O_3 es el más típico en la creación de catalizadores para reacciones de metanación.

Alúmina (Al_2O_3)

La Al_2O_3 activa sirve como un excelente material de soporte y/o catalizador para muchos procesos industriales. La química de la Al_2O_3 es más complicada que la de otros óxidos metálicos tales como SiO_2 , TiO_2 , debido a diversas modificaciones cristalográficas (como γ ,

κ , δ , θ , α fase) [42]. La Al_2O_3 γ fase ha sido ampliamente investigada debido a su gran área superficial, estructura porosa desarrollada y superficie bien caracterizadas junto a las propiedades ácido-base de su superficie [26]. Recientemente, se ha comparado el rendimiento del Ni soportado en catalizadores de $\gamma - Al_2O_3$ comercial con diferentes propiedades, para la metanación de monóxido de carbono [33]. Los resultados mostraron que las propiedades de $\gamma - Al_2O_3$ afectan fuertemente el rendimiento catalítico. Ni soportado sobre nanocristalinos mesoporosos de $\gamma - Al_2O_3$ con estructura ordenada mostraron mayor actividad y estabilidad para la metanación de dióxido de carbono [60]. El principal problema del soporte de Al_2O_3 durante la reacción de metanación es la sinterización en presencia de agua (un producto de la reacción de metanación) a alta temperatura, en donde el área superficial activa podría perderse por aglomeración de cristales o por un angostamiento o cierre de los poros dentro del catalizador. Para aumentar la estabilidad del soporte de Al_2O_3 , una serie de promotores tales como MgO , La_2O_3 , CeO_2 se han añadido en los catalizadores para la metanación para mejorar su funcionalidad y evitar este tipo de problemas [22, 31, 39, 43, 82].

Vargas y colaboradores [77] han realizados nuevos avances en la interacción soporte catalizador además de la conversión dado un tamaño de partícula. Ellos experimentaron con níquel con distribuciones de partículas monodispersas soportados en zirconia : Los resultados

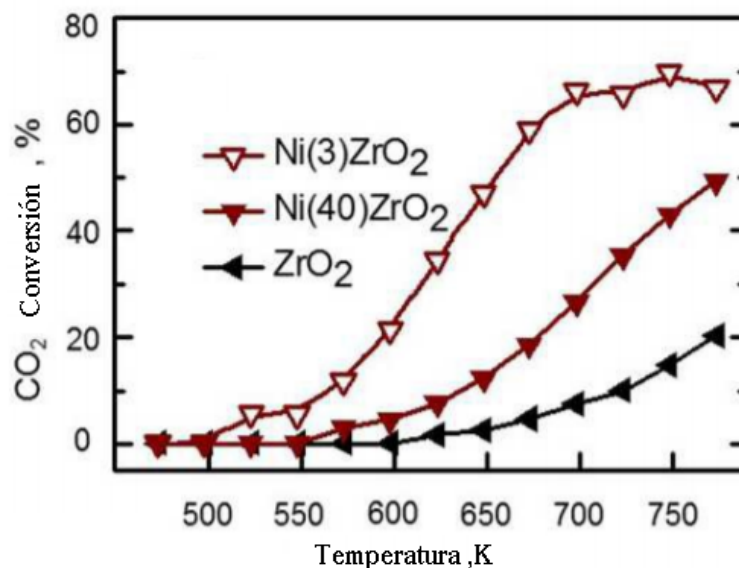


Figura 1.2: Curvas de conversión para el níquel monodisperso en zirconia para, la zirconia sin catalizador, y para dos tamaños de 3 y 40 nanómetros.

sugieren que el tamaño del catalizador influye en la conversión, además de que la zirconia tiene la habilidad de activar el CO_2 .

1.4. Recientes avances en catalizadores de metanación

La metanación de óxidos de carbono, carbón o derivados de la biomasa para la producción de gas natural sintético (SNG) está ganando un interés considerable debido a problemas

de energía y la oportunidad de reducir los gases de efecto invernadero con la conversión de dióxido de carbono. El componente clave del proceso de metanación es el diseño del catalizador. Idealmente, el catalizador debe mostrar una alta actividad a bajas temperaturas ($200 - 300^\circ C$) y alta estabilidad a altas temperaturas ($600 - 700^\circ C$). En las últimas décadas, se han investigado diversos catalizadores para la metanación, entre ellos destacan los metales de transición que incluyen *Ni*, *Fe*, *Co*, *Ru*, *Mo*, etc. dispersos en soportes de óxidos metálicos tales como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 etc. Éstos componentes han recibido una gran atención debido a su relativamente alta actividad catalítica y selectividad. Además, en los últimos años, se han hecho grandes esfuerzos tanto en el desarrollo de catalizadores de metanación como en investigaciones con respecto al mecanismo de reacción.

Entre las diferentes formas de combustibles fósiles, el gas natural, que consta principalmente de metano es ideal, debido a su fácil disponibilidad, alta densidad de energía y la eficiencia de conversión. Además, el gas natural puede ser transportado eficientemente y a bajo costo utilizando las tuberías y la amplia red de distribución ya existente en el territorio nacional.

Las dos reacciones clave de proceso de producción son expresadas como:



En los primeros trabajos realizados por Sabatier y Senderens en 1902 [64], se encontró que el níquel era muy activo para reacción de metanación. Durante la crisis del petróleo en 1970, los catalizadores de metanación y las reacciones en sí, se sometieron a intensas investigaciones, por el interés en producir SNG a partir de nafta y de carbón. En particular, Vannice llevó a cabo una investigación sistemática sobre la síntesis catalítica de hidrocarburos a partir de mezclas H_2/CO con metales del grupo *VIII* [75], mientras tanto, Mills y Steffgen [48] resumieron y revisaron la metanación catalítica de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Estos trabajos previos se centran en metanación a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 200 a $400^\circ C$) que no son óptimas para la recuperación de energía en forma de enlaces. Sin embargo, el funcionamiento a alta temperatura aceleraría la sinterización y la coquización del catalizador, en otras palabras, los catalizadores de metanación deben ser estables a altas temperaturas y también ser activos a bajas temperaturas para empezar una óptima reacción en el proceso de producción de SNG.

1.4.1. Reacciones

Durante la metanación, pueden ocurrir algunas reacciones secundarias, que afectan a la pureza del producto SNG. En la Tabla 1.1 se enumeran las principales reacciones posibles implicadas en el proceso de metanación. Además de las reacciones de metanación normales (*R1* y *R2*), la reacción de metanación de monóxido de carbono también se puede producir a menor razón de H_2/CO (*R3*) [80]. La reacción de desproporción de monóxido de carbono

(*R4*), también conocido como reacción Boudouard, es de gran importancia, debido a que el carbono en la superficie del catalizador se considera como una condición necesaria como intermediario durante la reacción [81]. Además, el agua juega un papel importante a través de la water-gas shift reaction (*R5*), que modifica la superficie y la química catalítica del catalizador de metanación [12]. Entre estas reacciones, ha de hacerse notar que *R1*, *R2*, y *R4* pueden ser consideradas como tres reacciones independientes. Las otras reacciones pueden ser descritas como una combinación lineal de estas tres reacciones.

Tabla 1.1: Principales reacciones que posiblemente participan en la metanación de óxidos de carbono.

N° de Reacción	Fórmula de Reacción	$\Delta H_{298^\circ K}(kJmol^{-1})$	$\Delta G_{298^\circ K}(kJmol^{-1})$
R1	$CO + 3H_2 \longleftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206,1	-141,8
R2	$CO_2 + 4H_2 \longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165	-113,2
R3	$2CO + 2H_2 \longleftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247,3	-170,4
R4	$2CO \longleftrightarrow C + CO_2$	-172,4	-119,7
R5	$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2	-28,6
R6	$2H_2 + C \longleftrightarrow CH_4$	-74,8	-50,7
R7	$CO + H_2 \longleftrightarrow C + H_2O$	-131,3	-91,1
R8	$CO_2 + 2H_2 \longleftrightarrow C + 2H_2O$	-90,1	-62,5

El metano y el agua son los principales productos de la metanación de dióxido de carbono a bajas temperaturas ($200 - 250^\circ C$). La metanación de dióxido de carbono tiene una mayor selectividad en comparación con la metanación monóxido de carbono [25]. El aumento de la temperatura de reacción por encima de $450^\circ C$ resulta en el aumento de monóxido de carbono como subproducto, debido a la water-gas shift reaction inversa, y por otro lado, la no reacción de dióxido de carbono y de hidrógeno también aumentan, además de una disminución en el rendimiento de la producción de metano. A través de un análisis termodinámico, es posible obtener una orientación útil en el control del desarrollo de catalizador y el proceso de metanación para la producción SNG.

1.4.2. Metanación: H_2 , CO y CO_2

Cuando las moléculas de gas, tales como H_2 , CO o CO_2 golpean la superficie de un metal de transición, forman un complejo de colisión que a menudo se llama un estado precursor. Ahí se forma una repulsión entre las uniones del orbital s débilmente unidas y electrones p del metal y la molécula de capa cerrada. Harris y Anderson [32] sugirieron que ésta repulsión es reducida en las superficies de metales de transición por la conversión de electrones s a la superficie de electrones d de baja energía. Ésto puede ocurrir si los orbitales d no están completamente ocupados. Ésta reestructuración electrónica conduce a quimisorción que a menudo da como resultado la disociación de estas pequeñas moléculas.

Hidrógeno, H_2

La disociación del hidrógeno en la superficie del metal de transición es fácil como lo demuestran los estudios de cambio $H_2 - D_2$ cerca de $300^\circ K$. Si bien la mayoría de los estudios de la ciencia superficial fueron llevados a cabo por debajo de ésta temperatura, utilizado para la hidrogenación de CO ($550 - 700^\circ K$) y a menudo a baja presión, se puede llegar a ciertas conclusiones sobre la disociación de H_2 . Un bajo número de coordinación en los sitios superficiales, escalones y pliegues o torceduras disocian el H_2 en una sola colisión a $300^\circ K$ como se muestra en los estudios de dispersión de haz molecular (molecular beam scattering) realizados por Salmeron y colaboradores [66].

En la superficie del Pt (111), la probabilidad de disociación de H_2 está por debajo del límite de detección ($< 10^{-3}$) [65]. La disociación de H_2 no parece ser dependiente de la cobertura probablemente debido a la gran movilidad de los átomos de hidrógeno en la superficie. El Hidrógeno en la superficie del metal de transición tiene una reactividad única como se muestra cuando el hidrógeno difunde a través de una membrana de níquel [15, 36] o cuando se disuelve en el bulk de paladio [63].

Algunos cálculos de dinámica cuántica mostraron que la probabilidad de adsorción de la molécula depende de su orientación cuando se aproxima a la superficie del metal. Hay una fuerte preferencia por una orientación con el eje molecular paralelo a la superficie, la absorción ocurrirá de manera tal que minimice la interacción de repulsión con el metal [14]. Los estudios experimentales y teóricos muestran que el coeficiente de adherencia (sticking coefficient) del H_2 también está influenciado fuertemente por el estado de giro inicial de la molécula [17].

Por otro lado cálculos de la trayectoria de incidencia de moléculas de H_2 en la superficie de Rh (100) mostraron que la ubicación favorable para su disociación es en sitios de mínima simetría con el eje paralelo a la superficie molecular y que los átomos de H están dentro de un triángulo formado por un átomo de rodio y dos de sus vecinos más cercanos. En los sitios donde se produce la adsorción de H_2 , los átomos de H en la molécula se encuentran en lugares tales que hacen puente dos átomos de metal. Después de la disociación, los átomos de H entrar en los cuatro sitios vacíos que son termodinámicamente los sitios de adsorción más favorables.

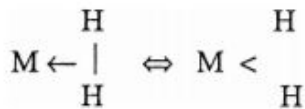
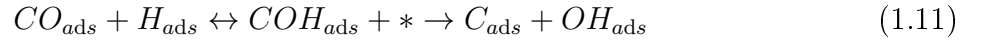


Figura 1.3: Ejemplo ilustrativo de la disociación del hidrógeno en metales de transición.

Monóxido de carbono, CO

El mecanismo de hidrogenación del monóxido de carbono ha sido estudiado principalmente en condiciones de síntesis de Fischer-Tropsch [74]. A nivel molecular los estudios han revelado

cómo ocurre la disociación activada de hidrógeno y monóxido de carbono [12]. Generalmente, la disociación de hidrógeno en superficies de metal de transición es fácil, el proceso de metanación del monóxido de carbono por otro lado, se inicia con la disociación del monóxido de carbono y, por tanto, es importante una comprensión de la activación del monóxido de carbono. Extensas investigaciones experimentales y estudios teóricos [5, 21, 57, 70] se han llevado a cabo para investigar las vías de reacción de la disociación del CO y para identificar los sitios activos responsables de la baja barrera de disociación del mismo. Éstos estudios han confirmado que los sitios activos presentes a lo largo de las superficies metálicas escalonadas y corrugadas reducen la barrera de disociación del monóxido de carbono. En principio la disociación de monóxido de carbono puede ocurrir a través de uno de las siguientes caminos [21, 70]:



Se tienen como hipótesis dos mecanismos para la activación del monóxido de carbono. Se sugiere que ocurre la disociación directa del monóxido de carbono (ecuación 1.9) después de la hidrogenación para producir especies CH_x . El otro mecanismo propuesto es que la disociación del monóxido de carbono se realiza a través de intermediarios (ecuación 1.10 y 1.11). Los resultados obtenidos por Shetty [70] demuestran que la disociación directa de monóxido de carbono en superficies corrugadas de $Ru(1121)$ tiene una barrera global más baja que el camino asistido por hidrógeno, lo que se debe a los altos pasos endotérmicos para formar los intermediarios durante las trayectorias de los mecanismos de hidrogenación. Sin embargo, Ojeda y colaboradores [51] , utilizando el análisis teórico, encontraron que la activación de CO^* no asistida no era competitiva con la ruta asistida por H en catalizadores de Co , conduciendo a vías de rechazo de oxígeno exclusivamente. Éste estudio proporcionó evidencias tanto experimentales como teóricas de que la activación con monóxido de carbono asistido por hidrógeno es el paso cinéticamente relevante en los catalizadores Fe y Co .

El HCO_{ads} también se identificó como especie intermediaria de reacción en la vía de reacción dominante para la metanación del monóxido de carbono sobre catalizadores de Ru/Al_2O_3 [19] , pero no se detectó tal especie en $Ru/Zeolita$. Panagiotopoulou y colaboradores [55] aportaron evidencias de que la metanación de monóxido de carbono sobre Ru/TiO_2 se produce a través de dos vías de reacción distintas: la primera implica la hidrogenación del carbono superficial producido por la adsorción disociativa del monóxido de carbono a bajas temperaturas de reacción, mientras que la segunda implica la hidrogenación de especies $Ru_x - CO$. A pesar de que siguen apareciendo los debates sobre el mecanismo de la metanación del monóxido de carbono (adsorción disociativa directa vs. disociación de CO asistida por H) , parece que la vía de reacción difiere con los diferentes sitios del metal activo y condiciones de reacción.

Dióxido de carbono, CO_2

Aunque el mecanismo de reacción para la metanación de dióxido de carbono ha sido intensamente investigado, todavía se discute sobre la naturaleza de los compuestos intermediarios involucrados en el proceso y en el esquema de formación de metano. La principal discrepancia es si la reacción pasa por la formación de monóxido de carbono como intermediario o no [3, 19, 37, 53, 54].

Eckle y colaboradores estudiaron los productos intermediarios y secundarios de la reacción para la metanación de monóxido de carbono y dióxido de carbono sobre catalizadores de Ru soportados. Encontraron que la metanación del dióxido de carbono procede vía disociación de CO_{ads} , el cual posteriormente es metanado. La formación y descomposición del formiato superficial sólo juega un papel secundario en la reacción de metanación de dióxido de carbono.

Recientemente, Karelavic y colaboradores [37] estudiaron la metanación de dióxido de carbono a baja temperatura sobre catalizadores de Rh/TiO_2 . Dos mecanismos de reacciones fueron propuestos basados en el monóxido de carbono como intermediario. Sobre la base de una comparación cinética entre las dos vías de reacción propuestas, se llegó a la conclusión de que la disociación de CO_{ads} podría proceder a través de un camino asistido por H , probablemente por la formación de especies de Rh -hidruro de carbonilo. Éstos resultados revelaron las similitudes de la ruta de reacción y la dependencia del tamaño de partícula del metal entre la hidrogenación de dióxido de carbono y de monóxido de carbono.

Akamaru y colaboradores realizaron un análisis DFT de reacción de metanación de dióxido de carbono en nanopartículas de Ru soportado en $TiO_2(101)$. Según los resultados obtenidos concluyeron que el dióxido de carbono adsorbido en cada sitio puede transformarse en monóxido de carbono a través de vías de reacción diferentes con las mismas potenciales barreras energéticas.

Aldana y colaboradores [3] investigaron la metanación del dióxido de carbono sobre catalizadores de Ni soportado en ceria-zirconia. Diferente a los resultados anteriores, se encontró que el H_2 se disociaba en sitios Ni^0 mientras que el dióxido de carbono se activaba en los soportes de ceria-Zirconia para formar carbonatos que podrían ser hidrogenados en formiato y más adelante en especies methoxy. Este mecanismo involucra sitios básicos débiles del soporte para la adsorción de dióxido de carbono e implica una interface estable metal-soporte, lo que explica la mucho mejor actividad de éstos catalizadores en comparación con Ni -sílice en la que se activan tanto el dióxido de carbono como el hidrógeno en el Ni^0 .

Park y sus colaboradores propusieron un mecanismo bifuncional en catalizadores de $Pd - Mg/SiO_2$ para la metanación de CO_2 [56], el dióxido de carbono es estabilizado por el óxido que contiene magnesio como superficie carbonatada y secuencialmente hidrogenada para formar metano.

La cinética de metanación del dióxido de carbono también fue investigada en los últimos años [2, 44, 46]. Lu y Kawamoto investigaron la cinética de metanación de CO_2 sobre sílice mesoporosa incorporada con catalizadores de Ni [44]. Obtuvieron una ecuación de velocidad

de metanación:

$$K C_{CO_2}^{0,68} \cdot C_{H_2}^{3,31} \quad (1.12)$$

con una energía de activación de 73,1 [$kJmol^{-1}$] [44]. De manera similar, Kwak y colaboradores [2] midieron la velocidad de reacción para la metanación de dióxido de carbono sobre catalizadores de Ru/Al_2O_3 y estimaron que la energía de activación aparente era de 62 [$kJmol^{-1}$].

La cinética de metanación de dióxido de carbono también se ha utilizado como herramienta para revelar ideas clave: sobre el papel del platino en la catálisis con cobalto como promotor, el esparcimiento de átomos de H en superficie y la difusión superficial [7, 8, 34]. Se encontró que aumentando la separación espacial entre el cobalto discreto y platino se da lugar a una caída del 50% en la energía de activación comparada con la de cobalto puro ($E_a = 80 kJmol^{-1}$) en la metanación de dióxido de carbono. Sin embargo, las discusiones sobre la metanación del dióxido de carbono con o sin la formación de monóxido de carbono como intermediario todavía existen. Se necesitan más investigaciones para determinar la diferencia de activación del dióxido de carbono en diferentes superficies metálicas activas, que deberían ser la clave para comprender el mecanismo de reacción para la conversión de dióxido de carbono.

1.5. Mecanismos

La palabra mecanismo indica todos los procesos individuales colisionales o elementales en los que intervienen moléculass (o átomos radicales o iones) que se ejecutan simultánea o consecutivamente, produciendo una velocidad total observada. Se entiende también que el mecanismo de una reacción debe proporcionar una idea estereoquímica detallada de cada etapa a medida que se efectúa un paso. Ésto implica un conocimiento del llamado complejo activado o estado de transición, no sólo en términos de las moléculas constitutivas sino también en términos de la geometría, tales como las distancias y los ángulos interatómicos. En la mayor parte de los casos, el mecanismo postulado es una teoría ideada para explicar los resultados finales observados en los experimentos. Como cualquier otra teoría, la de los mecanismos está sujeta a modificaciones con el correr de los años, a medida que se obtienen nuevos datos o se establecen conceptos referentes a las inter-reacciones químicas [6]. El conocimiento del mecanismo tiene un gran valor para proyectar los datos de velocidades más allá de los experimentos originales y para generalizar o sistematizar la cinética de las reacciones [71]. La determinación del mecanismo de una reacción es una tarea bastante difícil y puede requerir la labor de muchos investigadores durante un buen número de años.

Son pocos los sistemas para los cuales se conocen mecanismos confiables. No obstante, existen teorías postuladas para los mecanismos de muchas reacciones, que van desde los dos sistemas homogéneos en fase gaseosa hasta las reacciones complicadas de polimerización en las que intervienen etapas de iniciación, propagación y terminación.

Existen dos mecanismos propuestos mayormente aceptados para hidrogenación de dióxido de carbono, el primero consiste en la disociación de monóxido de carbono asistida por hidrógeno y el segundo consta de la separación directa del enlace carbono-oxígeno [19]. A pesar de que el mecanismo de metanación de dióxido de carbono se ha investigado intensamente,

todavía hay discusiones sobre la naturaleza de los compuestos intermedios involucrados en el proceso y en el esquema de la formación de metano [4, 9, 19]. A continuación se muestran los dos mecanismos propuestos en donde, en base de una comparación cinética entre estos dos caminos de reacción, Karelovic y colaboradores concluyeron que la disociación de CO_{ads} podría proceder a través de una ruta H -asistida probablemente por la formación de Rh especies de hidruro de carbonilo [19].

Disociación de CO H -asistida

1. $CO_2 + 2* \longleftrightarrow CO* + O*$
2. $H_2 + 2* \longleftrightarrow 2H*$
3. $CO* + 2H* \longleftrightarrow H_2CO* + 2*$
4. $H_2CO* + * \longrightarrow CH* + OH* (RDS)$
5. $CH* + 3H* \longleftrightarrow CH_4 + 4*$
6. $O* + H* \longleftrightarrow OH* + *$
7. $OH* + H* \longrightarrow H_2O + 2*$

Disociación directa de CO

1. $CO_2 + 2* \longleftrightarrow CO* + O*$
2. $H_2 + 2* \longleftrightarrow 2H*$
3. $CO* + * \longrightarrow C* + O* (RDS)$
4. $C* + H* \longleftrightarrow CH* + *$
5. $CH* + 3H* \longleftrightarrow CH_4 + 4*$
6. $O* + H* \longleftrightarrow OH* + *$
7. $OH* + H* \longrightarrow H_2O + 2*$

1.6. Método de Monte Carlo

Desde su inicio la ciencia de la cinética química ha sido una ciencia de ecuaciones diferenciales. Las reacciones químicas ocurren como resultado de colisiones entre especies, y las reacciones son procesos inherentemente estocásticos, pero las velocidades de reacción generalmente se predicen y se entienden con el uso de ecuaciones. En la mecánica de fluidos la simulación directa de las colecciones de moléculas que colisionan se ha encontrado extremadamente útil, y la dinámica de gases de muchos sistemas es más fácilmente predecible y comprensible mediante el uso de métodos de Monte Carlo, éste método es una técnica cuantitativa que permite resolver problemas matemáticos o físicos por medio de variables aleatorias. Para muchos problemas en la dinámica de un gas, una simulación directa de Monte Carlo es el método de solución preferido. En la cinética química es también posible la simulación de colecciones de moléculas colisionantes, y para muchos sistemas de reacción la simulación directa por métodos de Monte Carlo puede ser preferida en vez del uso de métodos convencionales [58].

Aunque se describió una simulación Monte Carlo de un gas por Kelvin [38] en 1901, no fue sino hasta la década de 1960 que el uso de tales simulaciones se hizo práctico para resolver problemas en el campo de la dinámica del gas. La combinación de una técnica de muestreo eficiente desarrollada por Bird [10] en 1963 con computadores de alta velocidad hizo posible la simulación exacta de un gran número de sistemas que anteriormente habían sido imposible de analizar. Desde los años 60 la eficiencia de las computadoras ha aumentado por un factor de 10 aproximadamente cada cuatro años, y muchos más sistemas, incluidos los que tienen reacciones químicas, están ahora dentro del rango de simulaciones de Monte Carlo.

Los métodos Monte Carlo son ventajosos cuando se modela la cinética de las reacciones superficiales porque nos permiten representar la estructura en detalle de la superficie catalítica. En el estándar KMC (Kinetic Monte Carlo) las simulaciones de sistemas utilizan las velocidades de reacción individual de cada etapa para calcular la probabilidad de ocurrencia de cada evento. Las grandes diferencias en las velocidades de reacción radican en la baja probabilidad de ocurrencia de eventos con velocidades bajas. Por consiguiente, eventos con probabilidades muy bajas no ocurren en la simulación aunque en un sistema físico real tales eventos sí lo hacen.

La idea básica detrás de la simulación de Monte Carlo es simular las fluctuaciones aleatorias del sistema de un estado a otro en el transcurso de un experimento. Con el método de Monte Carlo se calcula directamente éste proceso, creando un sistema modelo en el computador y haciéndolo pasar a través de una variedad de estados de tal manera que la probabilidad de que esté en cualquier estado particular en un momento dado t sea igual al que estaría en un sistema real.

El algoritmo Monte Carlo cinético

Con respecto a las superficies catalíticas, se puede pensar que son parte de un sólido como una estructura homogénea donde los átomos ocupan posiciones bien definidas y por

tanto se repiten regularmente, sin embargo, esto corresponde a una situación ideal muy difícil de conseguir en la práctica. Las superficies catalíticas la mayor parte del tiempo están compuestas por defectos debido al proceso de crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos subsecuentemente. Por otro lado dentro de la propuesta de catalizador utilizado para la simulación existe el soporte y el metal activo que forma los cristalitas.

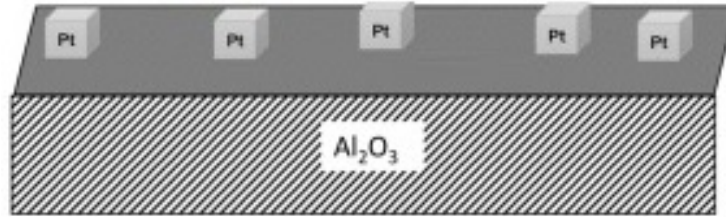


Figura 1.4: Ilustración de cristalitas de platino soportado en alúmina.

Aunque en la mayoría de las simulaciones de Monte Carlo la superficie está representada como una matriz bidimensional de sitios superficiales que contienen una estructura específica, en el presente trabajo se sigue el modelo desarrollado por Gracia y Wolf [27, 28], que incorpora una tercera dimensión que representa un cristalito como una pirámide hexagonal truncada. Con planos (111) situados en la parte superior de las superficies y paredes laterales con planos (100). Se asume al soporte como una placa cuadrada delgada con un número de cristales distribuidos aleatoriamente sobre ella.

Éste modelo permite seleccionar sitios de diferentes tipo dependiendo de su ubicación en el cristalito (planos, bordes, y base) y variar el tamaño de cristalito según las condiciones que se requieran, cambiando el número de átomos totales que conforman cada cristalito. En el algoritmo la simulación comienza inicializando todas las variables y contadores de eventos. Entonces, un cristalito y un sitio en ese cristalito son ambos elegidos al azar. Los eventos de superficie ocurren en ese sitio dependiendo de la probabilidad de cada evento específico. Una vez elegido el evento, se selecciona otro cristalito y se repite el proceso hasta que se visitan todos los sitios de la superficie, lo que se denomina como iteración de Monte Carlo. El programa itera muchas veces sobre la superficie hasta que se cumplan algunos criterios de convergencia para la cobertura superficial es decir, alcanzar un estado estacionario. El estado estacionario del sistema se verifica monitoreando la fluctuación en el número de eventos durante iteraciones sucesivas. Si la fluctuación está por debajo de cierto porcentaje, entonces se ha alcanzado un estado estacionario. Si el sistema no se encuentra en estado estacionario, el proceso se repite y el algoritmo es dirigido a seleccionar un nuevo cristalito y nuevo sitio. Si se ha alcanzado el estado estacionario, el algoritmo se detiene.

En una iteración dada, una vez que el estado de un sitio es determinado (vacío u ocupado), la probabilidad de un evento particular asociado con ese sitio se compara con un número aleatorio, α , para decidir si el evento ocurre o no. Cada vez que uno de estos eventos ocurre, el tiempo se actualiza y el nuevo estado de cobertura de la superficie es actualizado. Si el evento no ocurre, la secuencia de selección es reiniciada por lo que el tiempo no es actualizado.

Si el evento ocurre, se actualiza la superficie y se calcula el tiempo de acuerdo con la

siguiente ecuación utilizada anteriormente por Fichthorn, Weinberg [23] y colaboradores [78]:

$$t_i = \frac{-\ln(\alpha)}{\sum r_i} \quad (1.13)$$

En la Ecuación 1.13, el término de sumatoria es sobre el número de especies participantes en la superficie teniendo una velocidad r_i y el $\ln(\alpha)$ es el logaritmo natural de un número aleatorio α que fluctúa entre 0 y 1.

Guerrero y Wolf [29] proponen una nueva manera de medir el tiempo dada la ocurrencia de un evento en una iteración de Monte Carlo. Según sus resultados, cuando los datos ingresados en el algoritmo, en términos de velocidades de reacción, son altamente asimétricos, proponen una transformación logarítmica tal que los resultados otorgan una distribución normal simétrica de los datos reduciendo irregularidades mediante la asimetría positiva, ya que con esto se logra comprimir el extremo superior (grandes tasas de eventos) de la distribución mientras estira el extremo inferior (tasas de incidencia baja). Esto ocurre básicamente porque las distancias entre 0,1 y 1, 1 y 10, 10 y 100, etc., son lo mismo en una escala logarítmica. Las probabilidades son fácilmente calculadas y comparadas en una vía de transformación logarítmica, sin importar el orden de magnitud de las velocidades y cualquier asimetría de los datos se eliminan bajo una transformación de registros. El nuevo método introducido usa la transformación logarítmica de la siguiente manera:

$$P_i = \frac{\ln(r_i + \varepsilon)}{\sum_i \ln(r_i + \varepsilon)} \quad (1.14)$$

Donde P_i es la probabilidad de que ocurra el i -ésimo evento y es calculada a partir de su velocidad transformada logarítmica dividido por la suma de las velocidades transformadas logarítmicas. El valor de $\varepsilon = 1$ se debe agregar para evitar el cálculo de probabilidades negativas para velocidades menores a uno o invalidar valores para velocidades iguales a cero. Diferentes valores de ε no afectan los resultados de simulación. La base de la transformación logarítmica es que ésta permite construir una familia de velocidades normalmente distribuidas, que se utilizan para construir una función de distribución acumulativa.

1.7. Hipótesis y Objetivos

En el presente trabajo se plantea la posibilidad de efectuar una simulación a través del método de Monte Carlo para la metanación de dióxido de carbono, comparando dos mecanismos de metanación, el primero mediante disociación directa del monóxido de carbono, mientras que el segundo consta de la disociación de monóxido de carbono asistida por hidrógeno. Ambos mecanismos se evaluarán en base a un modelo de catalizador de platino soportado en alúmina formado por cristalitos en forma de pirámide hexagonal truncada. Se postula que el algoritmo permitirá diferenciar microscópicamente el comportamiento de los reactantes y productos en ambos mecanismos, pudiendo así simular en el tiempo la formación de metano y obtener la descripción superficial de la metanación bajo condiciones específicas de reacción.

1.7.1. Hipótesis

El proceso catalítico de metanación de dióxido de carbono puede seguir uno de los dos mecanismos planteados, ya sea por disociación directa de monóxido de carbono o disociación asistida por hidrógeno y éstos mecanismos son simulables por medio del método de Monte Carlo.

A través de la simulación se pueden obtener resultados que permitan relacionar el comportamiento microscópico observado y diferenciar cada uno de los mecanismos en su comportamiento para las condiciones impuestas en el algoritmo.

1.7.2. Objetivo general

Simular los mecanismos de metanación por disociación directa de monóxido de carbono y disociación asistida por hidrógeno mediante el método de Monte Carlo.

1.7.3. Objetivos específicos

- Generar el algoritmo que permita representar los mecanismos de metanación que ocurren en la superficie del catalizador.
- Obtener la convergencia a estado estacionario en la simulación de Monte Carlo para distintas temperaturas, distintos tamaños y los dos mecanismos de metanación propuestos.
- Evaluar los resultados comparativamente con respecto a los mecanismos propuestos. Con el fin de discutir la validez de cada uno para las condiciones de trabajo planteadas.
- Obtener conclusiones valiosas como propuestas enfocadas en la validez de los mecanismos comparadas a situaciones reales.
- Generar una herramienta para trabajos posteriores que deseen profundizar en el tema de metanación y simulación de Monte Carlo.

Capítulo 2

Metodología

Experimentalmente se han observado un sin número de reacciones superficiales que definen patrones de comportamiento y otorgan información útil para el avance y desarrollo del conocimiento. Con el fin de analizar la relación entre la información observada y la teoría, se han realizado simulaciones computacionales para ayudar a vislumbrar las etapas intermedias que ocurren en un determinado proceso. La simulación de Monte Carlo utiliza información microscópica de un sistema para obtener el comportamiento macroscópico de éste.

Por más de 40 años, los métodos de Montecarlo se han empleado para estudiar los sistemas en equilibrio. Sin embargo una variación del modelo es el llamado método dinámico de montecarlo (DMC), en el que el comportamiento del sistema se simula en el tiempo. El comportamiento de éste sistema en el tiempo se determina por las velocidades de las reacciones que ocurren en la superficie. Éstas velocidades se especifican como probabilidades y dependen de la configuración de la superficie, ambos parámetros describen la evolución temporal de la distribución de probabilidad de configuraciones del sistema. Si el modelo es lo suficientemente preciso pueden ser investigados, en particular, la relación entre las constantes de velocidad de reacción macroscópicas y microscópicas [45]. Se presenta a continuación la metodología utilizada para la realización del algoritmo de Monte Carlo y posterior aplicación en la metanación de CO_2 .

2.1. Modelo del catalizador

Las condiciones a simular son las de un catalizador de platino soportado en alúmina, con una entrada de 12 % de H_2 , 30 % de CO_2 y el resto de gases inertes. Se utilizan condiciones isothermas de 200°C , 250 °C y 300 °C. En el catalizador, el soporte se asume como una delgada placa cuadrada con "n" cristalitas, los que según el modelo propuesto puede variar entre 3 y 79 cristalitas, dependiendo del tamaño escogido para la simulación (17,5 Å , 45,5 Å y 87,5 Å), los que se encuentran distribuidos aleatoriamente en la placa de soporte.

Siguiendo el modelo propuesto por Mavrikakis [18], donde el cristalito es representado como una proyección en 2-D de una pirámide hexagonal truncada (Ver Figura 2.1), se

confeccionaron tres cristalitas de distinto tamaño para el platino, con el fin de evaluar la actividad del catalizador y cómo varia su comportamiento en función al tamaño de las partículas, la temperatura y el mecanismo de metanación escogido. Éste modelo es considerado como una buena representación de un cristallito soportado tal como se observa en la Figura 2.1 donde se tiene una micrografía SFT de cristallitos en un catalizador.

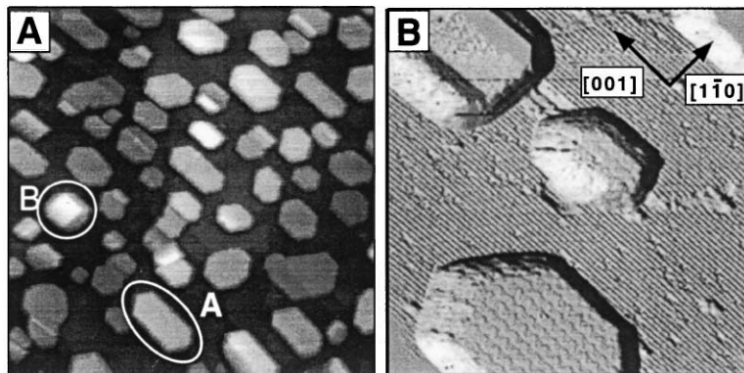


Figura 2.1: Resultados de imagen después de un tratamiento de alta temperatura. (A) visión de (2000 Å X 2000 Å), los clusters tiene una amplitud de aproximadamente 200 Å y 40 Å de altura. (B) Imagen en escala pequeña (500 Å X 500 Å), (Dulub y colaboradores ,2000) [18].

Cada pirámide hexagonal truncada posee distintos tipos de sitios activos, divididos según su ubicación como: plano, borde, esquina y base, tal como se aprecia en la Figura 2.2. La diferencia de los sitios activos radica principalmente en el número de vecinos que puede presentar y de las características que se le pueden asignar dentro del algoritmo de Monte Carlo.

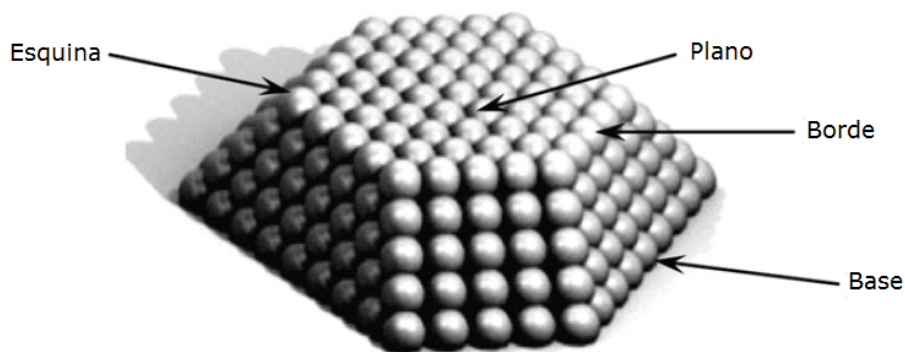
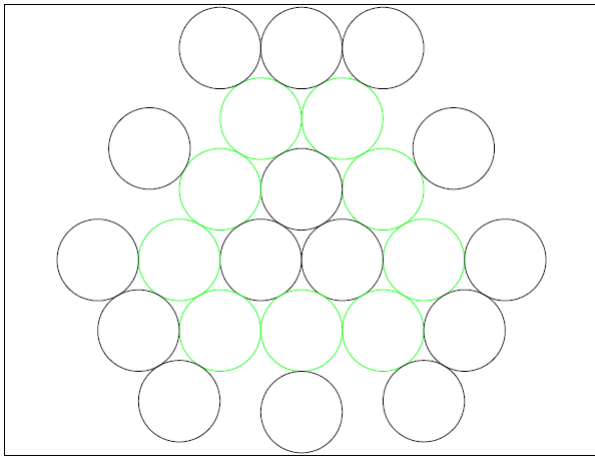
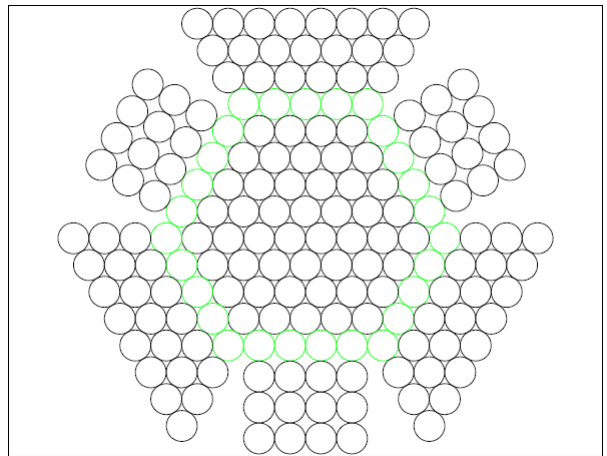


Figura 2.2: Modelo de cristallito usado para la simulación de Monte Carlo, (Guerrero y colaboradores , 2011) [30] .

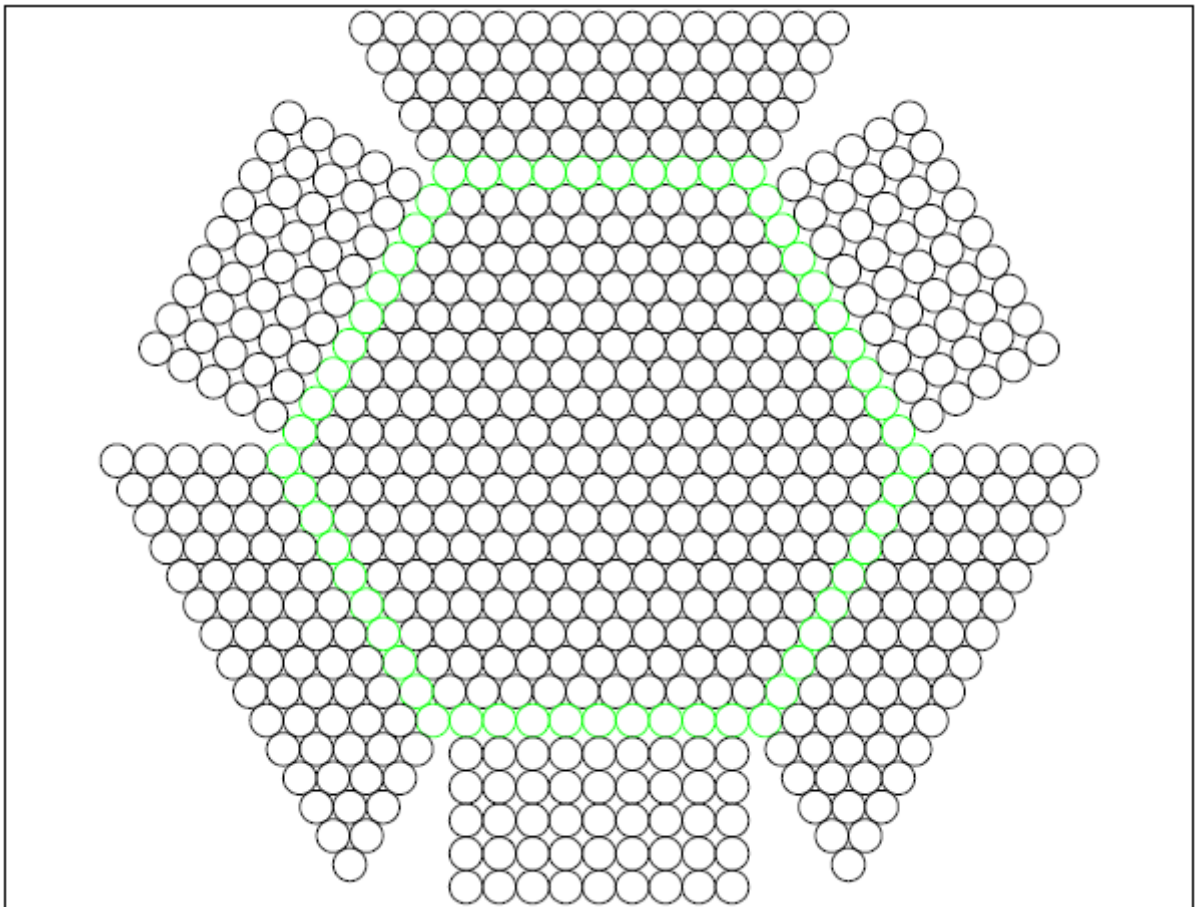
Según esto, se confeccionaron tres tamaños diferentes de cristallitos para realizar y analizar la simulación. Los diferentes tamaños buscan igualar o asemejar lo más certeramente posible la cantidad de sitios activos presentes por cada simulación, es decir aquellos cristallitos más grandes son menos que los más pequeños tratando de mantener el total de sitios activos. Se presenta en la Figura 2.3 los tres tipos de cristallitos utilizados para la simulación.



(a) Tamaño nominal-17,5 Å.



(b) Tamaño nominal-45,5 Å.



(c) Tamaño nominal-87,5 Å.

Figura 2.3: Diferentes tamaños de cristalitas utilizados en la simulación de Monte Carlo.

La cantidad de sitios activos se trató de mantener sin variaciones para cada simulación, es decir como base del algoritmo se utilizó 3 cristalitas de 630 sitios activos, 11 cristalitas de 174 sitios activos y 79 cristalitas de 24 sitios activos con un total de 1890, 1914 y 1896 sitios activos respectivamente. La idea de éste tratamiento al modelo es poder evaluar efectivamente cómo afecta el tamaño de los cristalitas a la reacción de metanación, teniendo como variable independiente la cantidad de sitios activos.

Es importante tener en cuenta que con el incremento del tamaño de los cristalitas la fracción de los sitios de átomos de platino de bajo número de coordinación disminuye, ésto se puede apreciar en la Figura 2.4 donde se muestra el porcentaje de sitios de cada tipo dependiendo del tamaño de los cristalitas.

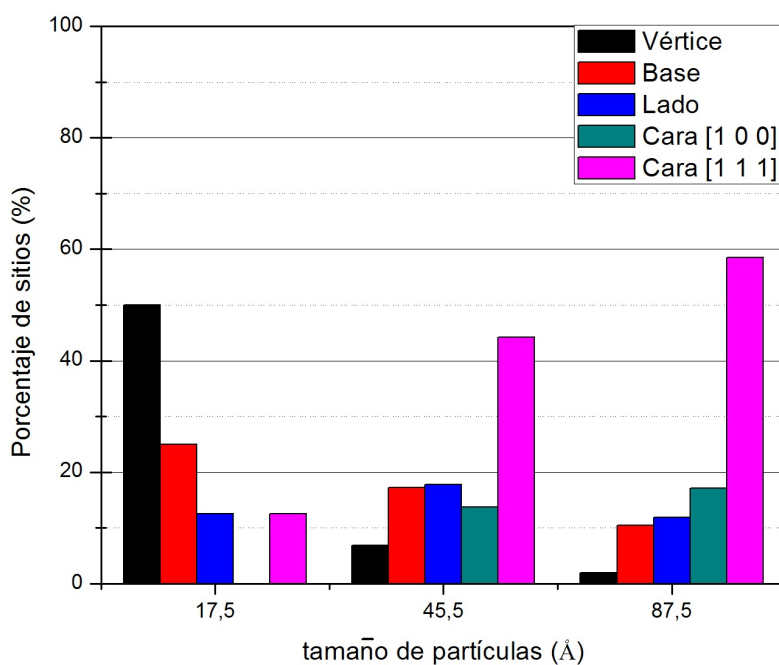


Figura 2.4: Distribución de tamaños en porcentajes según componentes de cada uno de los cristalitas.

2.2. Asignación de características a cada sitio activo

Con las cualidades del catalizador a utilizar para el modelo ya definidas se procede a asignar las características a cada sitio activo según un modelo de base de datos. Ésto consiste en la asignación a cada sitio activo de un "Id" para relacionar sus características dependiendo de su ubicación y sitios vecinos. Se busca poder obtener una base de datos donde extraer la información necesaria para la simulación, de manera rápida y eficiente. Uno de los problemas que se puede presentar en una simulación de Monte Carlo es el tiempo computacional requerido para efectuar una iteración. Es necesario entonces agilizar el proceso de cálculo para obtener los resultados en un tiempo cuerdo. A continuación se muestra a modo de ejemplo la asignación inicial para un cristalito de 24 sitios activos.

Tabla 2.1: Asignación de características de cada sitio activo en un cristalito

Id de Sitio	Posición en eje x	Posición en eje y	Elemento	Tipo	N° de coordinación
1	4	1	13	1	3
2	5	2	13	2	4
3	6	3	13	1	3
4	4	2	13	1	5
5	5	3	13	1	5
6	6	4	13	2	3
7	3	2	13	2	3
8	3	3	13	3	5
9	4	3	13	5	6
10	5	4	13	3	5
11	1	3	13	1	3
12	2	4	13	1	5
13	3	4	13	5	6
14	4	4	13	5	6
15	5	5	13	1	5
16	6	5	13	1	3
17	1	4	13	2	4
18	2	5	13	1	5
19	3	5	13	3	5
20	4	5	13	1	5
21	5	6	13	2	4
22	1	5	13	1	3
23	3	6	13	2	3
24	4	6	13	1	3

Los valores de asignación presentes en la tabla corresponden a su posición para la simulación en el plano cartesiano para dos dimensiones (posición x, posición y) además del tipo de elemento y el número de coordinación correspondiente. El "Id" sirve para identificar cada uno de los sitios activos dentro de un cristalito determinado, por ejemplo el $Id = 1$ en la Tabla 2.1 se ubica, para la simulación, en un plano cartesiano en la posición (4,1) . Al inicio, tiene un $elemento = 13$, que se refiere a un sitio vacío, el mismo sitio tiene asignado el $tipo = 1$ lo que significa una correspondencia a un *vértice* del cristalito según la tabla relacional (ver Tabla 2.2). Además posee un $N^\circ de\ coordinación = 3$ que implica la existencia de 3 sitios vecinos. Por otro lado se entrega como dato relacional para la Tabla 2.1 , el elemento que se encuentra en la superficie en un instante de tiempo Monte Carlo, es decir, una iteración de actualización de la superficie del catalizador. En el caso de ejemplo que se presenta en

la Tabla 2.1 los elementos son para todos los casos el número 13 que corresponde a un sitio vacío, éste número se asignó para todos los sitios como matriz inicial, llenándose a medida que la simulación transcurre con otros elementos determinados por los eventos derivados del cálculo de probabilidades en el algoritmo.

Las características asociadas al elemento se deben actualizar a medida que ocurre algún evento en el algoritmo de Monte Carlo, al finalizar una iteración de Monte Carlo la columna "Elemento" varía casi por completo si es que no se encuentra en un estado pseudo estacionario o un envenenamiento del catalizador.

Se presenta entonces los valores que puede tomar la variable *tipo* dentro de la tabla principal.

Tabla 2.2: Valoración del tipo de elemento para la simulación de Monte Carlo

Tipo	Valor
Vértice	1
Base	2
Lado	3
Cara 4	4
Superior	5
Cara 6	6

A continuación, en la Tabla 2.3, se muestra el valor que puede tomar cada sitio en la columna "Elemento" de la Tabla 2.1. La valoración asignada puede variar entre 1 a 13 dependiendo del valor asignado dado un evento, por lo que dada la ocurrencia de un evento se debe actualizar la tabla principal, esto puede ocurrir por una adsorción, desorción o reacción superficial, por ejemplo una adsorción disociativa de un H_2 llevará a el sitio que se está evaluando a pasar del número 13 al número 5 junto con un sitio vecino vacío.

Se muestra además los valores asignados dependiendo del mecanismo asociado a evaluar (Ver Tabla 2.3), ya sea por disociación directa de CO o por disociación de CO asistida por hidrógeno. Los elementos presentes son los que participan en la reacción de metanación de CO_2 para cada uno de los casos.

Dada ésta asignación para un instante en la superficie, el algoritmo requiere tener los datos de los elementos relacionados al sitio principal a evaluar, de manera tal de saber qué elemento se encuentra en el sitio activo aledaño al sitio a estudiar. La tabla relacional, Tabla 2.4, muestra para cada sitio activo el "Id" de los sitios aledaños y rellena con ceros en los casos en que los sitios sean menores a seis (seis es el máximo de sitios aledaños en el cristalito). La tabla sólo muestra el "Id" del elemento, para saber el tipo de elemento que presenta el sitio activo o si hay un sitio vacío disponible para una adsorción, el dato se debe verificar en la tabla principal. La Tabla 2.4 permite también, mediante un simple cálculo, verificar la razón de sitios aledaños con un determinado elemento o bien la razón total de elementos presentes en el cristalito.

Finalmente para la representación gráfica del modelo de Monte Carlo es necesario ubicar en el plano cartesiano cada uno de los cristalitos con sus "Id" respectivos. Ésto se puede llevar

Tabla 2.3: Tabla de valores de elementos para una iteración del algoritmo de Monte Carlo.

Valor asignado	Elemento (Disociación directa CO)	Elemento (Disociación H-Asistida)
1	CO2	CO2
2	CO	CO
3	O	O
4	H2	H2
5	H	H
6	C	CHO
7	CH	CH2O
8	CH2	CH2
9	CH3	CH3
10	CH4	CH4
11	OH	OH
12	H2O	H2O
13	Sitio vacío	Sitio vacío

Tabla 2.4: Tabla relacional de los sitios activos para el cristalito con 24 sitios.

IdPartícula	relacionado	relacionado	relacionado	relacionado	relacionado	relacionado
1	2	4	7	0	0	0
2	1	3	4	5	0	0
3	2	5	6	0	0	0
4	1	9	8	2	5	0
5	2	10	4	9	3	0
6	3	16	10	0	0	0
7	1	11	8	0	0	0
8	7	12	4	13	9	0
9	4	14	8	13	5	10
10	5	15	9	14	6	0
11	7	17	12	0	0	0
12	18	11	17	8	13	0
13	8	19	12	18	9	14
14	9	20	13	19	10	15
15	10	21	14	20	16	0
16	6	21	15	0	0	0
17	11	22	12	18	0	0
18	12	17	22	13	19	0
19	13	23	18	14	20	0
20	14	24	19	15	21	0
21	15	16	20	24	0	0
22	17	18	23	0	0	0
23	22	24	19	0	0	0
24	20	21	23	0	0	0

a cabo mediante un aplastamiento desde arriba de la pirámide hexagonal truncada, donde la base hexagonal se mantiene y se distribuyen cada una de las caras laterales sobre el plano cartesiano restante.

En la Tabla 2.5 se muestra esquemáticamente la distribución de "Id" en el plano cartesiano del cristalito de 630 sitios activos. En el costado derecho se enumeró las *posiciones y* mencionadas anteriormente, las cuales descienden hasta llegar al valor máximo de expansión necesario para que todos los sitios estén presentes en la simulación. En la parte superior se tienen las *posiciones x*.

La forma de leer la tabla es sencilla, por ejemplo, el sitio activo de $Id = 1$ se ubica en la posición $(x, y) = (16, 1)$ por lo que ésta será su ubicación en el plano cartesiano.

Si se desea actualizar el cubrimiento en un sitio, se debe, en tiempo de ejecución, ubicar la posición correspondiente y mostrar el valor del *elemento* nuevo a ingresar. Es importante recordar que éstos valores presentes en la Tabla 2.5 son referenciales, exclusivamente para la simulación, no son parte del algoritmo en sí con lo que la asignación de "Id" es a elección propia.

Tabla 2.5: Ilustración para la lectura del cristalito de 630 sitios activos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
1																														
2																														
3																														
4																														
5																														
6																														
7																														
8																														
9																														
10																														
11																														
12																														
13																														
14																														
15																														
16																														
17																														
18																														
19																														
20																														
21																														
22																														
23																														
24																														
25																														
26																														
27																														
28																														
29																														
30																														

2.3. Algoritmo de simulación y secuencia de eventos

Ya definidas las matrices de trabajo se procede a desarrollar el algoritmo necesario para la simulación.

El algoritmo de simulación de Monte Carlo se basa en los mecanismos de reacción catalítica para la metanación de CO_2 . Se proponen dos mecanismos de metanación a evaluar los cuales difieren en la forma de disociación del monóxido de carbono, el primero por disociación directa de CO y el segundo mediante la disociación de CO asistida por hidrógeno, donde se asume que ocurren vía mecanismo de Langmuir Hinshelwood.

A continuación se presentan los parámetros utilizados para la simulación y las reacciones involucradas según los mecanismos descritos. En la Tabla 2.6 se muestra la energía de activación y los coeficientes pre-exponenciales ¹ para cada uno de los pasos elementales en la metanación de CO_2 vía disociación directa de CO , y en la Tabla 2.7 se presentan los respectivos coeficientes para la metanación vía disociación de CO asistida por hidrógeno. Estos parámetros han sido estimados para diferentes metales nobles, derivados de diferentes estudios microcinéticos, y propuestos previamente en literatura [30, 47, 73] .

Tabla 2.6: Reacciones superficiales elementales y parámetros utilizados en la simulación de metanación de CO_2 mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

Reacciones	Coefficiente de sticking o factor pre-exponencial [$bar^{-n}s^{-1}$]	Energía de Activación [$\frac{kJ}{mol}$]
$CO_2 + * \rightarrow CO_2*$	$2,79 \cdot 10^{-1}$	0,0
$CO_2* \rightarrow CO_2 + *$	$3,63 \cdot 10^{12}$	15,1
$CO_2* + * \rightarrow CO* + O*$	$2,39 \cdot 10^{11}$	110,2
$CO* + O* \rightarrow CO_2* + *$	$2,39 \cdot 10^{11}$	86,0
$H_2 + 2* \rightarrow 2H*$	$1,30 \cdot 10^5$	0,0
$2H* \rightarrow H_2 + 2*$	$4,40 \cdot 10^3$	89,1
$CO* + * \rightarrow C* + O*$	$1,00 \cdot 10^{13}$	153,3
$C* + H* \rightarrow CH* + *$	$1,40 \cdot 10^{14}$	160,6
$CH* + * \rightarrow C* + H*$	$1,00 \cdot 10^{13}$	22,6
$CH* + H* \rightarrow CH_2* + *$	$8,90 \cdot 10^7$	50,5
$CH_2* + * \rightarrow CH* + H*$	$7,80 \cdot 10^1$	102,7
$CH_2* + H* \rightarrow CH_3* + *$	$3,20 \cdot 10^{10}$	20,7
$CH_3* + * \rightarrow CH_2* + H*$	$1,60 \cdot 10^1$	109,1
$CH_3* + H* \rightarrow CH_4 + 2*$	$7,70 \cdot 10^8$	30,8
$O* + H* \rightarrow OH* + *$	$1,10 \cdot 10^{14}$	108,4
$OH* + * \rightarrow O* + H*$	$1,00 \cdot 10^{13}$	57,1
$OH* + H* \rightarrow H_2O + 2*$	$1,10 \cdot 10^{13}$	36,5

Se tiene entonces las principales etapas elementales que se han asumido toman lugar en la superficie del catalizador. Con la presencia de CO_2 y H_2 , se toma lugar a la adsorción de ambos componentes seguido por las etapas de transformación hasta obtener metano, se tienen en cuenta además la desorción de CO_2 e H_2 , junto con la etapa de liberación de productos: metano y agua.

La dependencia de los sitios vacíos disponibles están presentes dentro del cálculo de las velocidades de reacción. Se asume un comportamiento de adsorción según la teoría de colisiones

¹Para las etapas de adsorción $n = 1$, y para las etapas de reacción superficial y desorción $n = 0$.

Tabla 2.7: Reacciones superficiales elementales y parámetros utilizados en la simulación de metanación de CO_2 mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

Reacciones	Coefficiente de sticking o factor pre-exponencial [$bar^{-n}s^{-1}$]	Energía de Activación [$\frac{kJ}{mol}$]
$CO_2 + * \rightarrow CO_2^*$	$2,79 \cdot 10^{-1}$	0,0
$CO_2^* \rightarrow CO_2 + *$	$3,63 \cdot 10^{12}$	15,1
$CO_2 * + * \rightarrow CO * + O^*$	$2,39 \cdot 10^{11}$	110,2
$CO * + O^* \rightarrow CO_2 * + *$	$2,39 \cdot 10^{11}$	86,0
$H_2 + 2* \rightarrow 2H^*$	$1,30 \cdot 10^5$	0,0
$2H^* \rightarrow H_2 + 2*$	$4,40 \cdot 10^3$	89,1
$CO * + H^* \rightarrow CHO * + *$	$1,70 \cdot 10^{14}$	101,1
$CHO * + * \rightarrow CO * + H^*$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0
$CHO * + H^* \rightarrow CH_2O * + *$	$2,70 \cdot 10^{12}$	51,9
$CH_2O * + * \rightarrow CHO * + H^*$	$1,00 \cdot 10^{13}$	56,3
$CH_2O * + * \rightarrow CH_2 * + O^*$	$1,00 \cdot 10^{13}$	107,6
$CH_2 * + H^* \rightarrow CH_3 * + *$	$3,20 \cdot 10^{10}$	20,7
$CH_3 * + * \rightarrow CH_2 * + H^*$	$1,60 \cdot 10^1$	109,1
$CH_3 * + H^* \rightarrow CH_4 + 2*$	$7,70 \cdot 10^8$	30,8
$O * + H^* \rightarrow OH * + *$	$1,10 \cdot 10^{14}$	108,4
$OH * + * \rightarrow O * + H^*$	$1,00 \cdot 10^{13}$	57,1
$OH * + H^* \rightarrow H_2O + 2*$	$1,10 \cdot 10^{13}$	36,5

y que las reacciones ocurren vía el mecanismo de Langmuir Hinshelwood.

La velocidad de adsorción es calculada de acuerdo a la teoría de colisiones de los gases por lo que se tiene que:

$$r_{ads,i} = k_{ads,i} \cdot P_i \cdot \theta_V \quad (2.1)$$

Donde la constante cinética $k_{ads,i}$ viene dada por:

$$k_{ads,i} = \frac{s_i}{N_s \sqrt{2\pi M_i k_B T}} \quad (2.2)$$

Siendo:

$r_{ads,i}$ = la velocidad de adsorción de la molécula i .

s_i = el coeficiente de sticking. Que corresponde a la fracción de moléculas colisionantes que quedan adsorbidas.

N_s = la densidad de sitios. ($1,2 \cdot \text{sitios}/m^2$).

T = temperatura de la fase gaseosa (K).

k_B = constante de Boltzmann (J/K).

M_i = masa de la molécula i (kg).

P_i = presión parcial del componente i (Pa).

θ_V = fracción de sitios vacíos.

En el resto de las reacciones superficiales el cálculo del coeficiente cinético k_i se obtiene a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.3)$$

Las reacciones superficiales bimoleculares presentadas en la Tabla 2.8 y 2.9 tienen la forma: $\Gamma = k(\theta_{X^*}\theta_{Y^*/X^*} + \theta_{Y^*}\theta_{X^*/Y^*})$, donde, θ_{X^*} y θ_{Y^*} representan la cobertura superficial de las especies adsorbidas X e Y , respectivamente. La cobertura condicional θ_{X^*/Y^*} denota la probabilidad de seleccionar un evento para especies X^* dado que un sitio que tiene una especie Y^* adsorbida ha sido previamente elegida en un sitio adyacente (vecino más cercano), mientras que, θ_{Y^*/X^*} denota la inversa, es decir, la probabilidad de seleccionar la especie adsorbida Y^* dado que un sitio X^* ha sido elegido previamente. La probabilidad condicional ha sido utilizado por Vlachos y colaboradores [61] para describir el efecto del cubrimiento en las velocidades de reacción, en cómo los vecinos de un sitio seleccionado condicionan la probabilidad de un determinado evento. Por ejemplo en una cara (1 1 1) no es lo mismo adsorber un átomo de CO_2 cuando sólo hay un hidrógeno en sus vecinos, a adsorber el mismo CO_2 en presencia de seis átomos de hidrógeno, la probabilidad de reacción debería ser mayor en el segundo caso. En éste sentido, θ_{X^*/Y^*} es un cubrimiento condicionado, el que indica que la probabilidad de un evento aumenta si las especies vecinas relacionadas con la reacción también lo hacen. θ_{X^*/Y^*} es distinto a θ_{Y^*/X^*} , debido a que no es lo mismo el decir que un átomo de hidrógeno está rodeado por 6 átomos de CO_2 , a decir que un átomo de CO_2 está rodeado a 6 H . Claramente la reactividad de una especie adsorbida depende de la concentración superficial de los átomos involucrados en la reacción adyacentes al sitio en cuestión.

El cubrimiento fraccional para cada especie, incluyendo los sitios vacíos, es calculado de la siguiente manera para un cristalito:

$$\theta_{X^*} = \frac{N_{X^*}}{N_T} \quad (2.4)$$

Donde θ_{X^*} es el cubrimiento fraccional de una especie X , N_{X^*} representa el número de especies X^* adsorbidas contadas en una iteración dada y N_T es el número total de sitios catalíticos en el cristalito (pudiendo ser 24, 174 y 630). Para el cálculo de un cubrimiento condicional que involucre múltiples especies la probabilidad de encontrar una especie adsorbida X^* dado que una especie Y^* ya ha sido previamente seleccionada, está dada por:

$$\theta_{X^*/Y^*} = \frac{\sum_{n=1}^6 n C_{XY}^n}{6 N_{Y^*}} \quad (2.5)$$

Donde C_{XY}^n denota una especie adsorbida Y^* teniendo n inmediatos vecinos cercanos del tipo X^* . N_{Y^*} corresponde al número total de sitios que contienen una especie Y .

Cuando un cristalito es seleccionado, cada especie Y^* adsorbida es localizada y el número de vecinos cercanos que correspondientes a la especie X^* es contado, y la suma $\sum_{n=1}^6 n C_{XY}^n$ es calculada.

Cuando todos los cubrimientos han sido determinados, las velocidades son calculadas de acuerdo a las Tablas 2.8 y 2.9 dependiendo del mecanismo de reacción escogido en el algoritmo.

En la Figura 2.5 muestra un diagrama general para el algoritmo de Monte Carlo utilizado en éste trabajo. El programa comienza especificando las condiciones de operación requeridas para calcular las velocidades de los eventos involucrados en los mecanismos de metanación y

Tabla 2.8: Reacciones superficiales elementales y velocidades de reacción para el mecanismo de disociación directa de CO .

Reacciones	Velocidad de reacción
$CO_2 + * \rightarrow CO_2^*$	$\Gamma_1 = k_1 P_{CO_2} \theta_*$
$CO_2^* \rightarrow CO_2 + *$	$\Gamma_2 = k_2 \theta_{CO_2^*}$
$CO_2^* + * \rightarrow CO^* + O^*$	$\Gamma_3 = k_3 \theta_{CO_2^*} \theta_*$
$CO^* + O^* \rightarrow CO_2^* + *$	$\Gamma_4 = k_4 (\theta_{CO^*} \theta_{O^*/CO^*} + \theta_{O^*} \theta_{CO^*/O^*})$
$H_2 + 2* \rightarrow 2H^*$	$\Gamma_5 = k_5 P_{H_2} \theta_{*/}^2$
$2H^* \rightarrow H_2 + 2*$	$\Gamma_6 = k_6 \theta_{H^*/H^*}^2$
$CO^* + * \rightarrow C^* + O^*$	$\Gamma_7 = k_7 \theta_{CO^*} \theta_*$
$C^* + H^* \rightarrow CH^* + *$	$\Gamma_8 = k_8 (\theta_{C^*} \theta_{H^*/C^*} + \theta_{H^*} \theta_{C^*/H^*})$
$CH^* + * \rightarrow C^* + H^*$	$\Gamma_9 = k_9 \theta_{CH^*} \theta_*$
$CH^* + H^* \rightarrow CH_2^* + *$	$\Gamma_{10} = k_{10} (\theta_{CH^*} \theta_{H^*/CH^*} + \theta_{H^*} \theta_{CH^*/H^*})$
$CH_2^* + * \rightarrow CH^* + H^*$	$\Gamma_{11} = k_{11} \theta_{CH_2^*} \theta_*$
$CH_2^* + H^* \rightarrow CH_3^* + *$	$\Gamma_{12} = k_{12} (\theta_{CH_2^*} \theta_{H^*/CH_2^*} + \theta_{H^*} \theta_{CH_2^*/H^*})$
$CH_3^* + * \rightarrow CH_2^* + H^*$	$\Gamma_{13} = k_{13} \theta_{CH_3^*} \theta_*$
$CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4 + 2*$	$\Gamma_{14} = k_{14} (\theta_{CH_3^*} \theta_{H^*/CH_3^*} + \theta_{H^*} \theta_{CH_3^*/H^*})$
$O^* + H^* \rightarrow OH^* + *$	$\Gamma_{15} = k_{15} (\theta_{O^*} \theta_{H^*/O^*} + \theta_{H^*} \theta_{O^*/H^*})$
$OH^* + * \rightarrow O^* + H^*$	$\Gamma_{16} = k_{16} \theta_{OH^*} \theta_*$
$OH^* + H^* \rightarrow H_2O + 2*$	$\Gamma_{17} = k_{17} (\theta_{OH^*} \theta_{H^*/OH^*} + \theta_{H^*} \theta_{OH^*/H^*})$

Tabla 2.9: Reacciones superficiales elementales y velocidades de reacción para el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

Reacciones	Velocidad de reacción
$CO_2 + * \rightarrow CO_2^*$	$\Gamma_1 = k_1 P_{CO_2} \theta_*$
$CO_2^* \rightarrow CO_2 + *$	$\Gamma_2 = k_2 \theta_{CO_2^*}$
$CO_2^* + * \rightarrow CO^* + O^*$	$\Gamma_3 = k_3 \theta_{CO_2^*} \theta_*$
$CO^* + O^* \rightarrow CO_2^* + *$	$\Gamma_4 = k_4 (\theta_{CO^*} \theta_{O^*/CO^*} + \theta_{O^*} \theta_{CO^*/O^*})$
$H_2 + 2* \rightarrow 2H^*$	$\Gamma_5 = k_5 P_{H_2} \theta_{*/}^2$
$2H^* \rightarrow H_2 + 2*$	$\Gamma_6 = k_6 \theta_{H^*/H^*}^2$
$CO^* + H^* \rightarrow CHO^* + *$	$\Gamma_7 = k_7 (\theta_{CO^*} \theta_{H^*/CO^*} + \theta_{H^*} \theta_{CO^*/H^*})$
$CHO^* + * \rightarrow CO^* + H^*$	$\Gamma_8 = k_8 \theta_{CHO^*} \theta_*$
$CHO^* + H^* \rightarrow CH_2O^* + *$	$\Gamma_9 = k_9 (\theta_{CHO^*} \theta_{H^*/CHO^*} + \theta_{H^*} \theta_{CHO^*/H^*})$
$CH_2O^* + * \rightarrow CHO^* + H^*$	$\Gamma_{10} = k_{10} \theta_{CH_2O^*} \theta_*$
$CH_2O^* + * \rightarrow CH_2^* + O^*$	$\Gamma_{11} = k_{11} \theta_{CH_2O^*} \theta_*$
$CH_2^* + H^* \rightarrow CH_3^* + *$	$\Gamma_{12} = k_{12} (\theta_{CH_2^*} \theta_{H^*/CH_2^*} + \theta_{H^*} \theta_{CH_2^*/H^*})$
$CH_3^* + * \rightarrow CH_2^* + H^*$	$\Gamma_{13} = k_{13} \theta_{CH_3^*} \theta_*$
$CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4 + 2*$	$\Gamma_{14} = k_{14} (\theta_{CH_3^*} \theta_{H^*/CH_3^*} + \theta_{H^*} \theta_{CH_3^*/H^*})$
$O^* + H^* \rightarrow OH^* + *$	$\Gamma_{15} = k_{15} (\theta_{O^*} \theta_{H^*/O^*} + \theta_{H^*} \theta_{O^*/H^*})$
$OH^* + * \rightarrow O^* + H^*$	$\Gamma_{16} = k_{16} \theta_{OH^*} \theta_*$
$OH^* + H^* \rightarrow H_2O + 2*$	$\Gamma_{17} = k_{17} (\theta_{OH^*} \theta_{H^*/OH^*} + \theta_{H^*} \theta_{OH^*/H^*})$

las probabilidades de los mismos. Se deben cargar las matrices e inicializar las mismas con los datos a utilizar, se empieza con sitios vacíos al inicio de la simulación. Luego de esto se inicializan los contadores de los eventos. Un evento representa un posible resultado de un sitio seleccionado, el cual puede ser adsorción, desorción, reacción, etc. Una iteración de Monte Carlo comienza con la selección aleatoria de un cristalito y luego de un sitio dentro de este cristalito. Para esto se selecciona un cristalito y se ordena aleatoriamente cada uno de los sitios dentro de él, marcando un orden a seguir, por ejemplo si existe un cristalito de 5 sitios activos el orden del recorrido para verificar un evento puede ser $3 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 1$ buscando evitar la repetición para reducir el tiempo computacional de cálculo. Se procede a comparar la probabilidad de los eventos con un número aleatorio entre cero y uno. En el método cinético estándar de Monte Carlo las probabilidades normalizadas se calculan dividiendo la velocidad i de un evento por la suma de las velocidades de cada uno de los eventos:

$$P_i = \frac{r_i}{\sum r_i} \quad (2.6)$$

Sin embargo se puede apreciar que el uso de probabilidades estándar para este tipo de mecanismos es desigual en varios órdenes de magnitud debido a que las velocidades de reacción también son muy desproporcionadas. Es por esto que, según lo definido anteriormente, los eventos con baja probabilidad nunca ocurren o ocurren dado un elevado número de iteraciones. Por esta razón las probabilidades han sido calculadas mediante la transformación logarítmica de las velocidades reportada por Guerrero y Wolf [29] :

$$P_i = \frac{\ln(r_i + \varepsilon)}{\sum_i \ln(r_i + \varepsilon)} \quad (2.7)$$

Se consideró un valor de épsilon entero tal que no existieran probabilidades negativas.

Al seleccionar un sitio se procede a verificar si está vacío o ocupado, dato que se busca en la matriz característica, para luego verificar la ocurrencia de un evento.

Existen casos en los que no es posible efectuar un evento aunque la probabilidad comparada con el número aleatorio así lo diga, por ejemplo, la inexistencia de sitios disponibles en el sitio activo seleccionado evita la adsorción de un elemento, en el caso particular del H_2 , cuando se adsorbe necesita separarse en el sitio activo escogido y en un sitio vecino vacío disponible. Por otro lado si el sitio está vacío y se indica reacción, ésta no puede ocurrir a menos que existan los elementos reactantes superficiales. Si el sitio está vacío la desorción, de H_2 por ejemplo, no puede llevarse a cabo.

Si un evento se verifica y es factible su ocurrencia, se procede a actualizarlo en la tabla correspondiente, aumentando los contadores y en particular el tiempo de reacción calculado como:

$$t_i = \frac{-\ln(\alpha)}{\sum_i N r_i} \quad (2.8)$$

Donde N representa el número de sitios catalíticos enrejados, r_i los posibles estados de transición y $\ln(\alpha)$ el logaritmo natural de un número aleatorio entre cero y uno.

El proceso se repite hasta visitar todos los sitios dentro del cristalito y se completa una

iteración de Monte Carlo al visitar todos los cristallitos. Luego de cada iteración se actualizan los contadores y las superficies de los cristallitos en las matrices correspondientes.

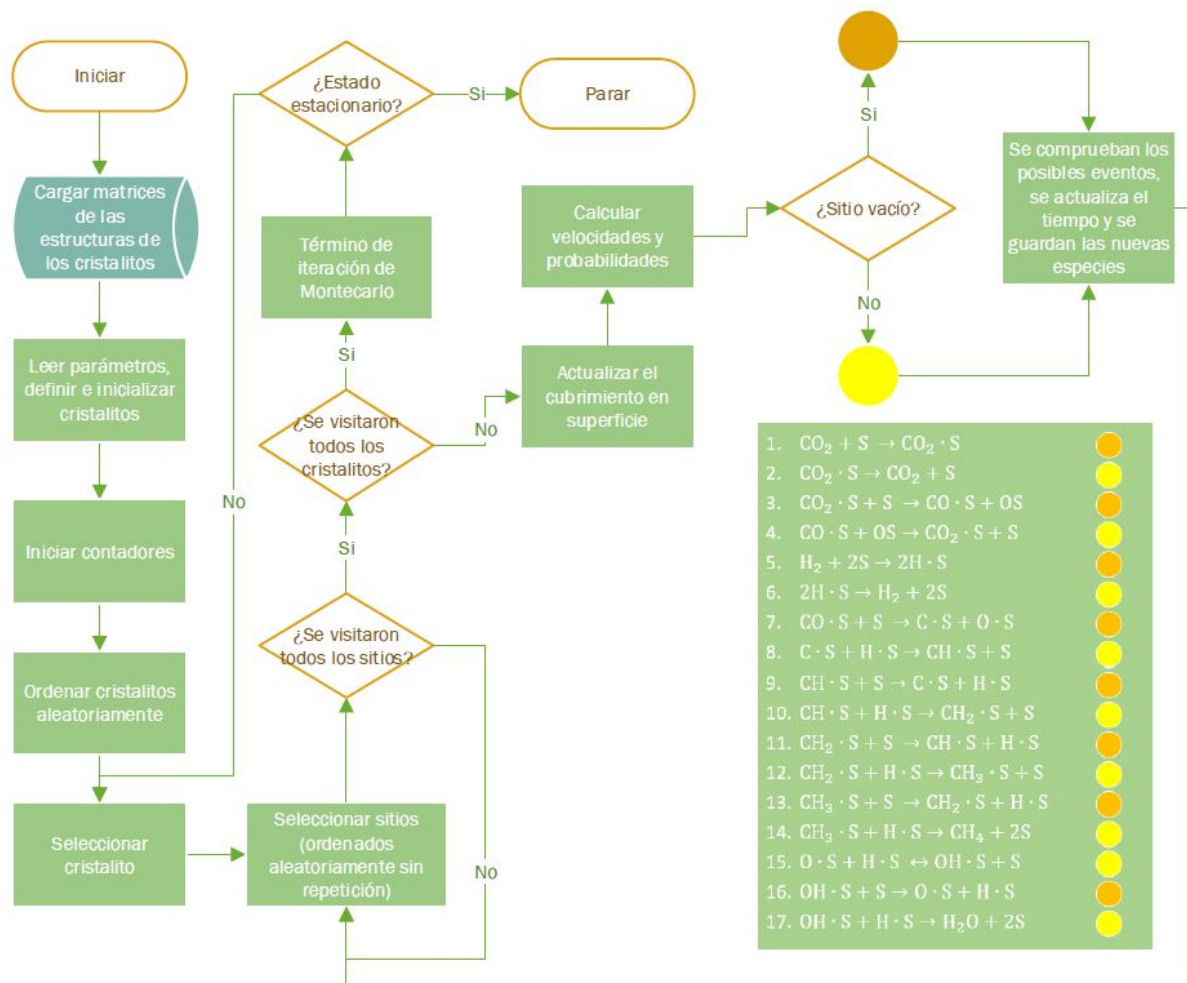


Figura 2.5: Diagrama de flujo simplificado del algoritmo de Monte Carlo.

Capítulo 3

Resultados Parte I: Monte Carlo General

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de la simulación de Monte Carlo para la metanación de CO_2 . Se evaluaron dos mecanismos catalíticos diferenciados principalmente en la vía por la cual se disocia el CO luego de que el CO_2 libera un O , ya sea por disociación directa del CO o por medio de la disociación con asistencia de hidrógeno. Los resultados presentados se pueden dividir en tres sub secciones, la primera es el comportamiento en términos de TOF en el tiempo dependiendo del tamaño del cristalito evaluados mediante el algoritmo de Monte Carlo a tres temperaturas diferentes. La segunda corresponde a dada una temperatura fija, ver cómo se comporta la reacción para distintos tamaños de cristalitos, evaluados también para ambos mecanismos. La tercera sub sección muestra el resultado final en estado estacionario para las evaluaciones antes descritas. Es importante destacar que para todos los casos se asumió un cubrimiento inicial vacío de los cristalitos, esto debido a que se comprobó que los cambios en el cubrimiento superficial para las ecuaciones estudiadas no alteran los valores obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo.

Se utilizó una presión parcial de los gases igual en todas la evaluaciones simulando la entrada de gases de un 30 % de CO_2 , un 12 % de H_2 y el 58 % restante corresponde a inertes. Se evaluó la temperatura a 200°C, 250°C y 300°C y se utilizaron cristalitos de 17,5 Å, 45,5 Å y 87,5 Å.

3.1. Variación de tamaños

Cristalito de 17,5 Å

En las figuras 3.1 y 3.2 se presentan los resultados para la simulación en $TOF(CH_4)$ versus el tiempo de reacción. Se muestra en la Figura 3.1 el cristalito de 24 sitios activos equivalente a un tamaño de 17,5 Å para el mecanismo de disociación directa y en la Figura 3.2 el resultado para la disociación de CO asistida por hidrógeno para el mismo tamaño antes mencionado. Aquí se evidencian tres curvas equivalentes a tres temperaturas distintas

de evaluación: 200°C , 250°C y 300°C .

Se aprecia para el caso de la disociación directa, la existencia de un pick al inicio de la reacción, siendo éste más pronunciado para temperaturas mayores, en este caso 300°C y 250°C . A temperatura de 300°C se alcanzan valores sobre los $1,50 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$, disminuyendo con algunas variaciones hasta alcanzar los $8,31 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ en términos de $TOF(\text{CH}_4)$. Para el caso de temperaturas de 250°C el comportamiento es similar, pero con menor variación desde el inicio hasta final de la simulación, al inicio se llega a valores cercanos a $1,00 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$ y se termina con $8,57 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ en estado estacionario de Monte Carlo. A 200°C el comportamiento es aún más estable luego de la subida tal como muestra la Figura 3.1 llegando a un estado estacionario de Monte Carlo de $7,00 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ en términos de $TOF(\text{CH}_4)$. Existe además un cruce antes de llegar a estado estacionario entre las curvas de 300° y 250°C donde hay un cambio de comportamiento ya que la tendencia denota mayores valores para la curva de 300°C en el transcurso del tiempo de simulación.

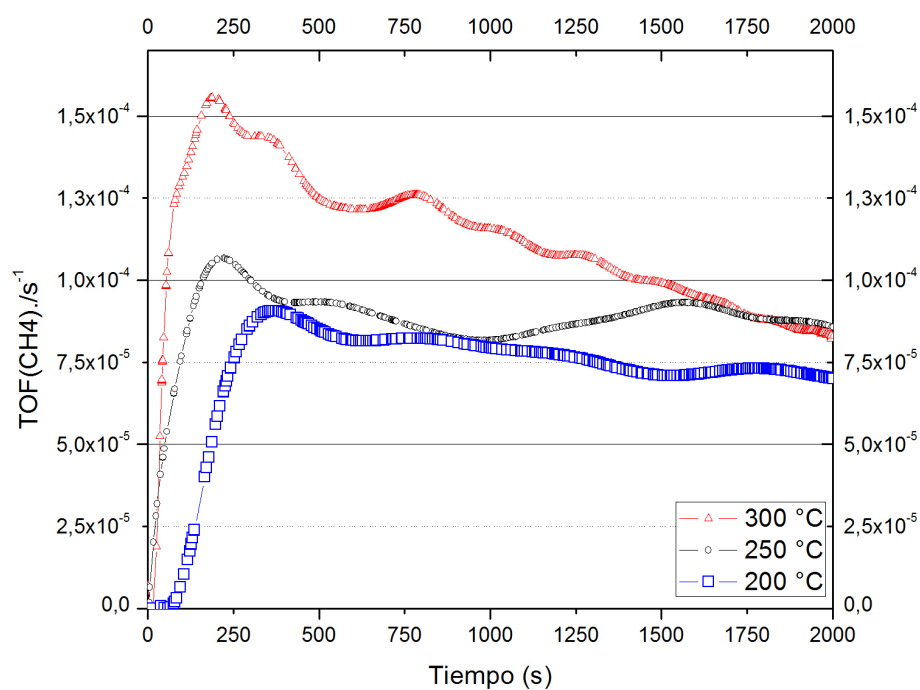


Figura 3.1: Simulación de $TOF(\text{CH}_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

En el caso de la disociación de CO asistida por hidrógeno no existen picks iniciales, las curvas tienen un rápido crecimiento inicial siendo la de 250°C la curva que llega a valores más altos primeros pudiendo apreciar este hecho cercano a los 250 segundos de simulación. En el tiempo las tres curvas se entrecruzan llegando a valores relativamente iguales en estado estacionario cercanos a $6,00 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$ de $TOF(\text{CH}_4)$. El comportamiento apreciable en cuanto a la cantidad producida de metano se puede describir como: $200^{\circ}\text{C} < 250^{\circ}\text{C} < 300^{\circ}\text{C}$ para los primeros 1200 segundos. Los valores en estado estacionario de Monte Carlo son mayores para cada uno de los casos en comparación a la disociación directa de CO en este tamaño de cristalito.

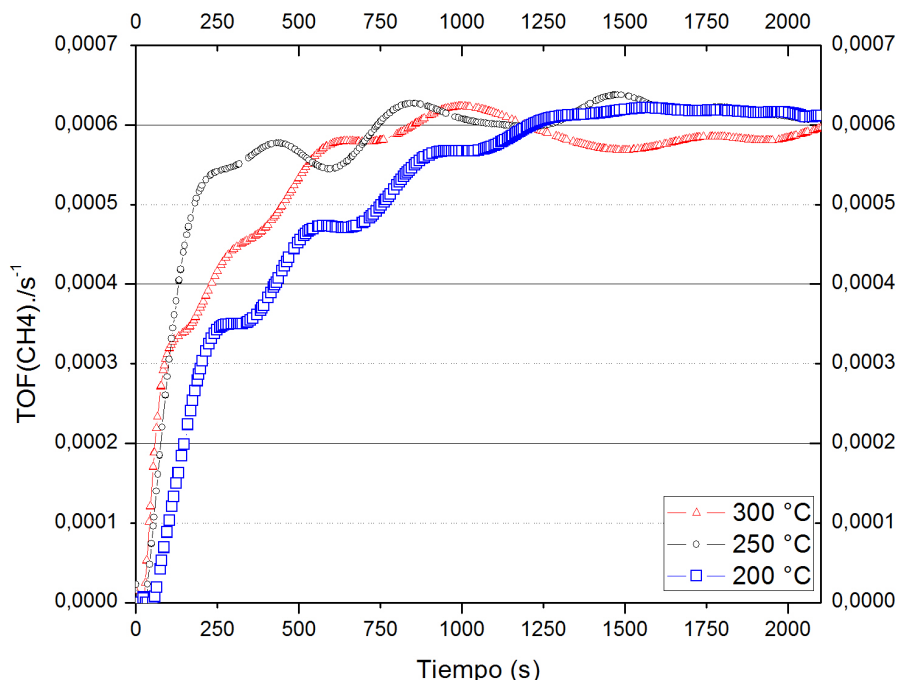


Figura 3.2: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

Cristalito de $45,5 \text{ \AA}$

Para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$, equivalente a 174 sitios activos, en general se tiene un comportamiento similar en términos de la forma de las curvas, todas tienen un incremento al inicio y se mantienen constantes posteriormente en un tiempo aproximado de 0,2 segundos en el caso de la disociación directa de CO (Figura 3.3). Cabe destacar que para el caso de $200^\circ C$ y $250^\circ C$ el inicio no es inmediato como para la curva $300^\circ C$. Los valores obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo corresponden a $4,70 \cdot 10^{-2} [s^{-1}]$, $7,70 \cdot 10^{-2} [s^{-1}]$ y $9,10 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$ para $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente, respetando en toda la evaluación valores tales que las curvas son ascendentes, $200^\circ C < 250^\circ C < 300^\circ C$ en términos de $TOF(CH_4)$.

Al igual que en el caso anterior el comportamiento para el mecanismo de disociación de CO asistido por hidrógeno (Figura 3.4) tiene una clara tendencia en la forma de la curva, a mayor temperatura mayor es la producción de metano, las velocidades en general son mayores al inicio teniendo una forma de función logarítmica. El comportamiento aquí sigue claramente la tendencia de $200^\circ C < 250^\circ C < 300^\circ C$. Los valores obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo corresponden a $8,98 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$, $1,05 [s^{-1}]$ y $1,08 [s^{-1}]$ para $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente.

Al igual que en el caso anterior (cristalito de $17,5 \text{ \AA}$) se obtienen valores mayores de $TOF(CH_4)$ para el caso de disociación asistida por hidrógeno que en la disociación directa de CO . Además es importante tener en cuenta los tiempos calculados que tardan las simulaciones

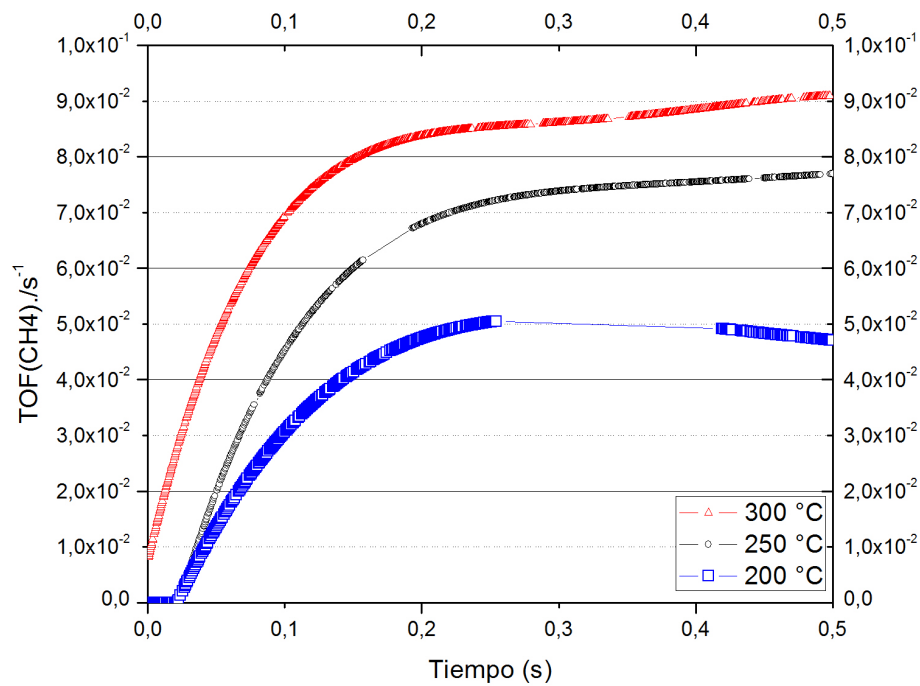


Figura 3.3: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 45,5 Å mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

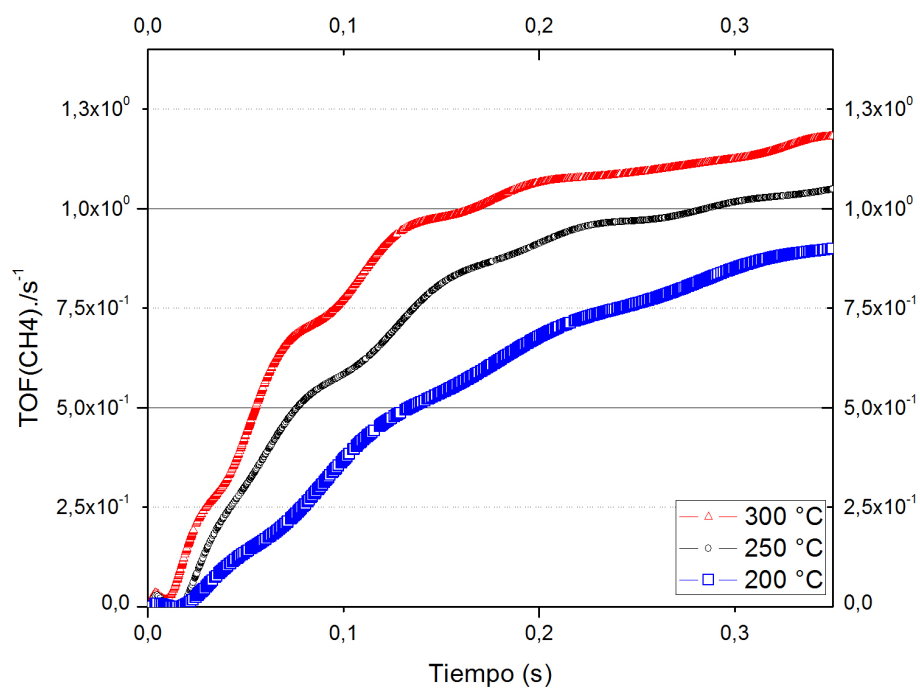


Figura 3.4: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 45,5 Å mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

a llegar a un estado estacionario de Monte Carlo. Para el caso del cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ el tiempo es mucho mayor.

Cristalito de $87,5 \text{ \AA}$

El comportamiento de la simulación para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ en el caso de la disociación directa de CO (Figura 3.5) es similar en la forma de las curvas, es decir en el transiente hasta llegar al estado estacionario de Monte Carlo, existe un claro aumento rápido en el inicio hasta llegar a valores de $TOF(CH_4)$ entre los tiempos $0,1$ segundos y $0,2$ segundos en donde las tres curvas empiezan a estabilizarse llegando a valores de $7,59 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$, $9,64 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ y $1,19 [s^{-1}]$ para $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente en estado estacionario de Monte Carlo. Durante toda la simulación se mantuvo al tendencia de $200^\circ C < 250^\circ C < 300^\circ C$.

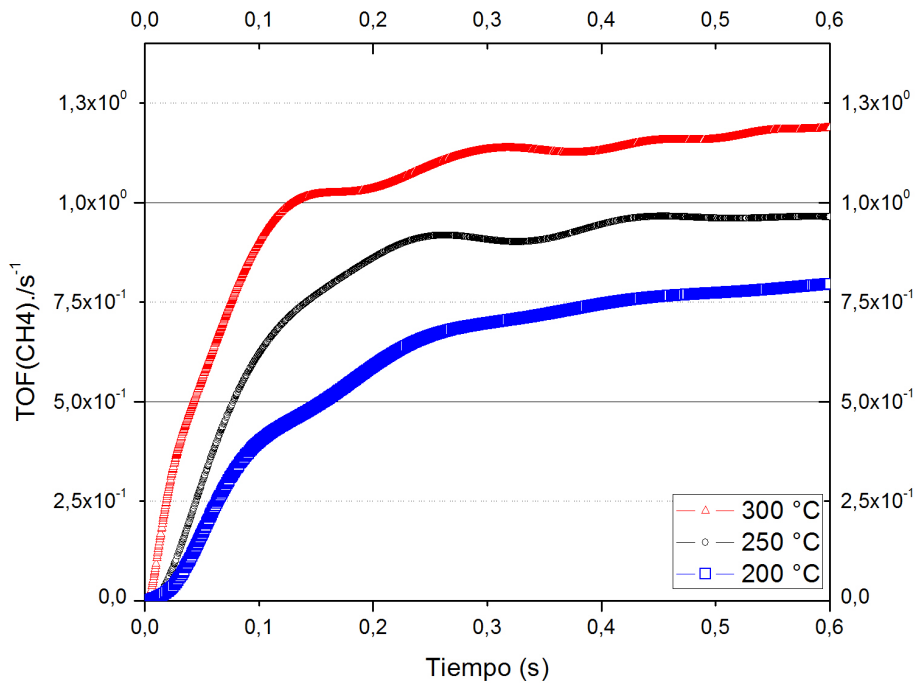


Figura 3.5: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

En el caso de la disociación asistida por hidrógeno para éste tipo de cristalito ($87,5 \text{ \AA}$) las curvas son mas estrechas en términos de diferencias de valores (Ver Figura 3.6). Todos los valores en estado estacionario de Monte Carlo son mayores para cada una de las temperaturas en comparación a los obtenidos para la disociación directa de CO en las mismas condiciones sin embargo el tiempo de estabilización de las curvas es mayor y esta entre $0,2$ segundos y $0,3$ segundos. El comportamiento sigue la tendencia de $200^\circ C < 250^\circ C < 300^\circ$ y los valores obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo corresponden a $1,00 [s^{-1}]$, $1,11 [s^{-1}]$ y $1,24 [s^{-1}]$ para $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente.

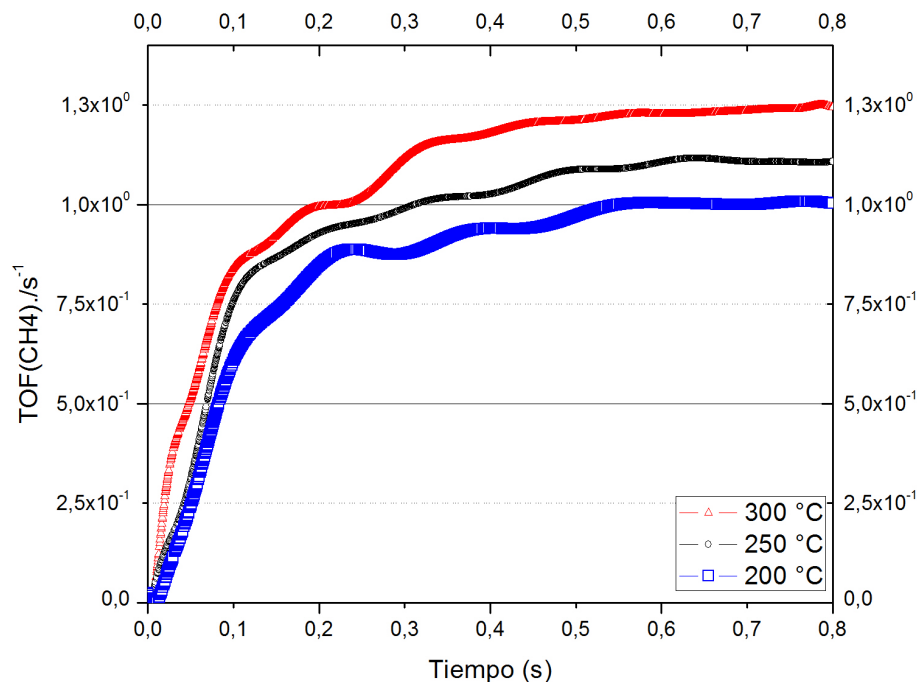


Figura 3.6: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

3.2. Variación de la temperatura

Temperatura igual a $200^\circ C$

Se evaluó el comportamiento de los cristalitos a diferentes temperaturas fijas para el mecanismo de disociación directa de CO y disociación asistida por H para la metanación de CO_2 . En el caso de la disociación directa se observa en la Figura 3.7 un aumento mucho mayor de producción para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ en comparación con los otros dos siendo la tendencia $87,5 \text{ \AA} > 45,5 \text{ \AA} > 17,5 \text{ \AA}$. Al inicio el cristalito más pequeño no produce metano, sin embargo el más grande sí lo hace alcanzando un $TOF(CH_4)$ de $7,95 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$. Por otro lado el comportamiento del cristalito mediano es casi constante durante todo el tiempo de simulación, aunque su producción es mucho menor en comparación al cristalito de $87,5 \text{ \AA}$, existe formación de metano igualmente.

La evaluación del mecanismo de disociación de CO asistida por hidrógeno muestra menos diferencia en cuanto al comportamiento de los cristalitos de $45,5 \text{ \AA}$ y $87,5 \text{ \AA}$. Por otro lado en comparación con la disociación directa, los valores de $TOF(CH_4)$ para éste mecanismos son mayores para los cristalitos de $45,5 \text{ \AA}$ y $87,5 \text{ \AA}$ e iguales para el cristalito más pequeño. El comportamiento que más varía es el del cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ en comparación al mecanismo anterior. Se observa además que el tiempo hasta alcanzar el estado estacionario de Monte Carlo es menor que en el caso anterior, además la velocidad de formación de metano es mayor.

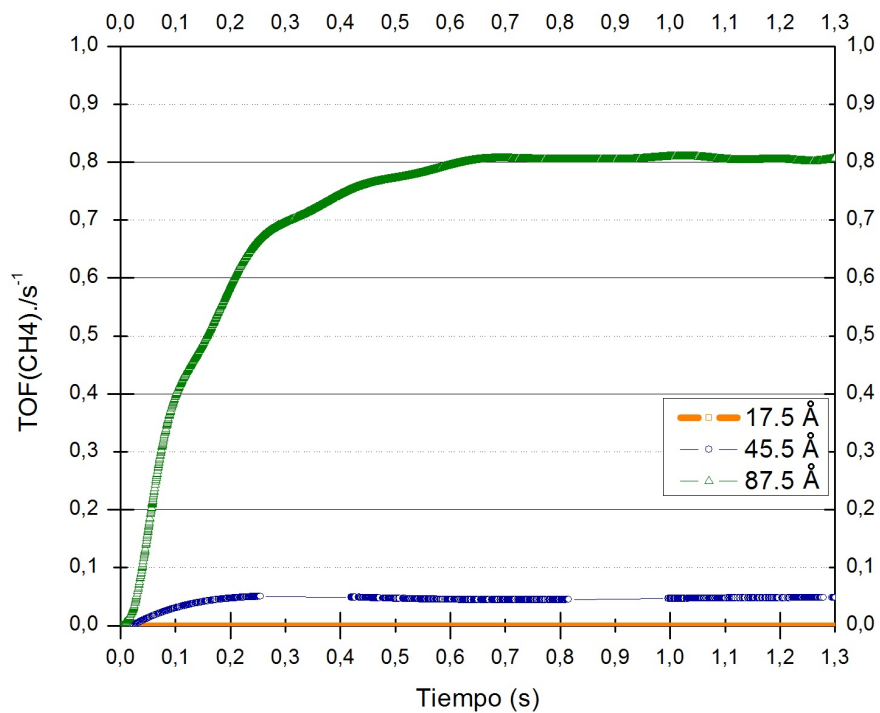


Figura 3.7: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $200^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

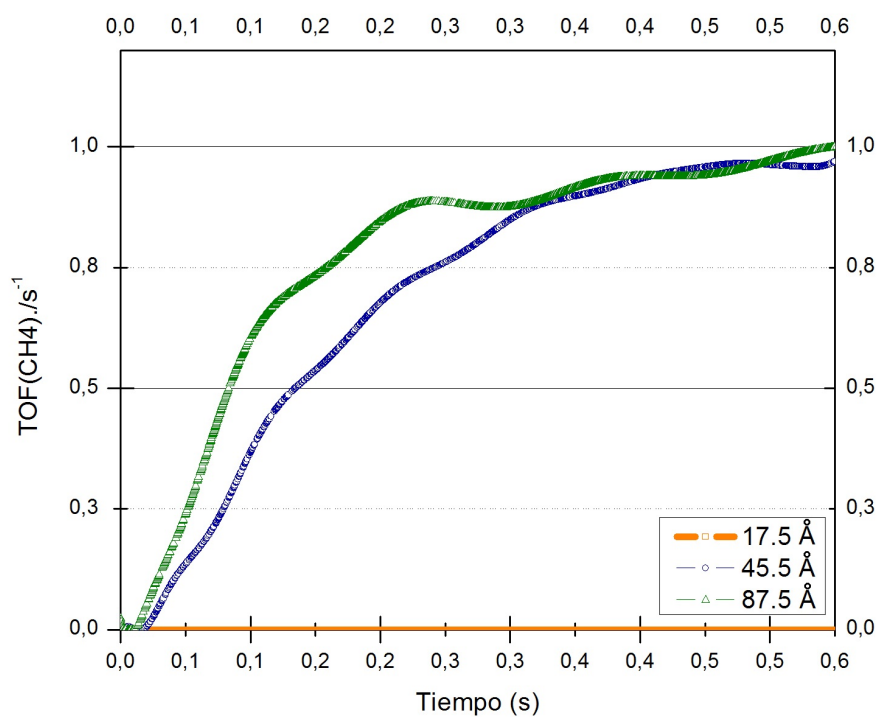


Figura 3.8: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $200^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

Temperatura igual a 250°C

Para la temperatura de 300°C en la disociación directa de CO existe un comportamiento un tanto stiff cuando empieza a estabilizarse aproximadamente a los 0,3 segundos en el cristalito de 87,5 Å. Al igual que en el caso anterior (simulación a 200°C) la producción en el cristalito mediano es mucho menor pero no igual a cero, aquí se mantiene relativamente constante el cristalito de 45,5 Å después de la subida inicial. El cristalito más pequeño se mantiene sin alteración e igual a cero durante el inicio de la reacción.

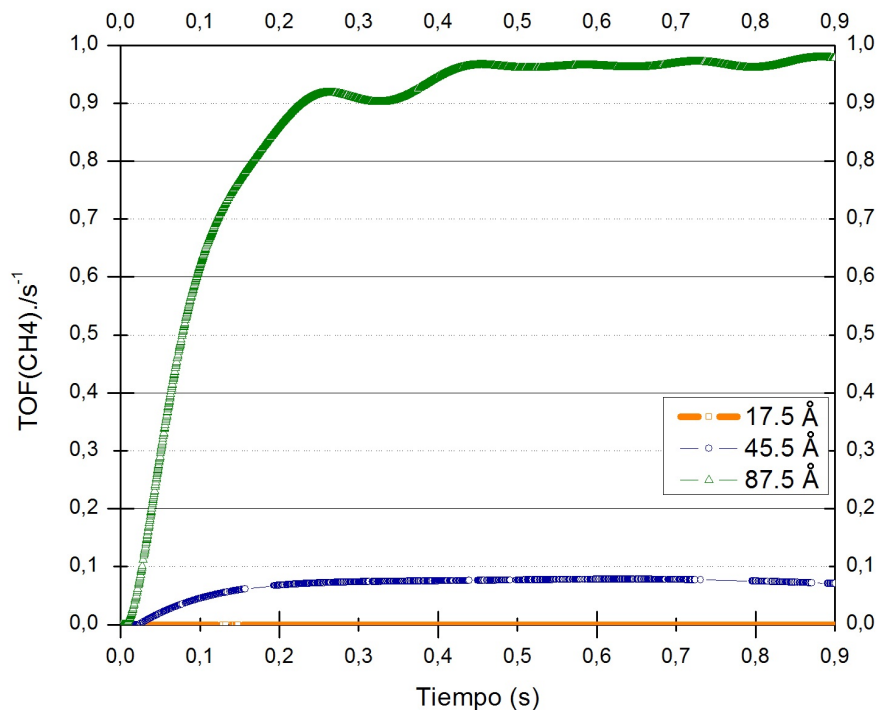


Figura 3.9: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a 250°C mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

El mecanismo de disociación asistida por H muestra, al igual que en el caso a 200°C, una menor diferencia con respecto a los cristalitos mediano y más grande, es más hay un entrecruzamiento de las curvas de 250°C y 300°C entre los segundos de simulación 0,2 y 0,3.

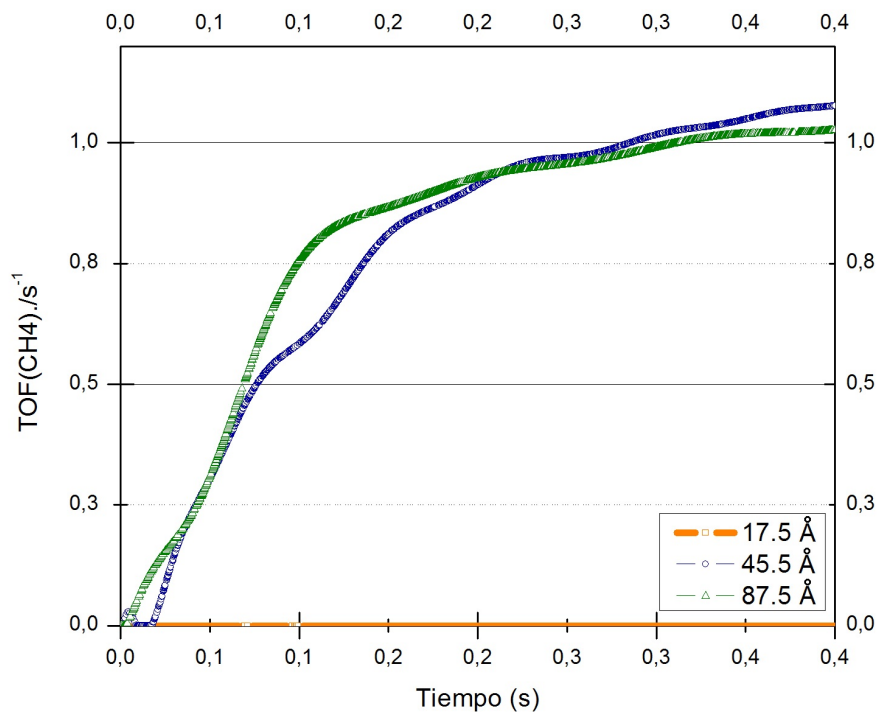


Figura 3.10: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitas a $250^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

Temperatura igual a $300^\circ C$

Al igual que en los casos a temperaturas menores la tendencia es similar en cuanto a forma de las curvas, se tiene que el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ tiene una mayor velocidad de generación de metano en comparación al mediano, sin embargo ambos valores son más altos que en las evaluaciones a temperaturas menores. El comportamiento del cristalito más pequeño es invariable al principio de la reacción para las tres temperaturas.

Para el mecanismo de disociación de CO asistida por H el comportamiento del cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ es igual que en el caso de temperatura a $250^\circ C$ en el sentido de presencia de entrecruzamiento de curvas.

En los últimos dos casos de disociación asistida por hidrógeno el valor de $TOF(CH_4)$ es mayor para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ en comparación al de $87,5 \text{ \AA}$ y el cristalito más pequeño se comporta invariable e igual a cero al comienzo de la reacción.

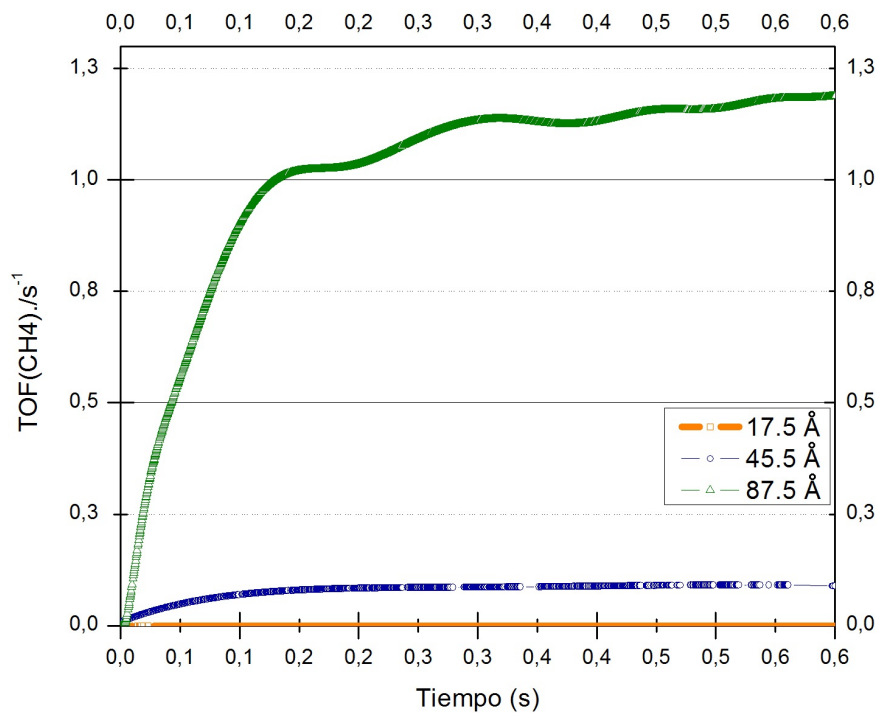


Figura 3.11: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

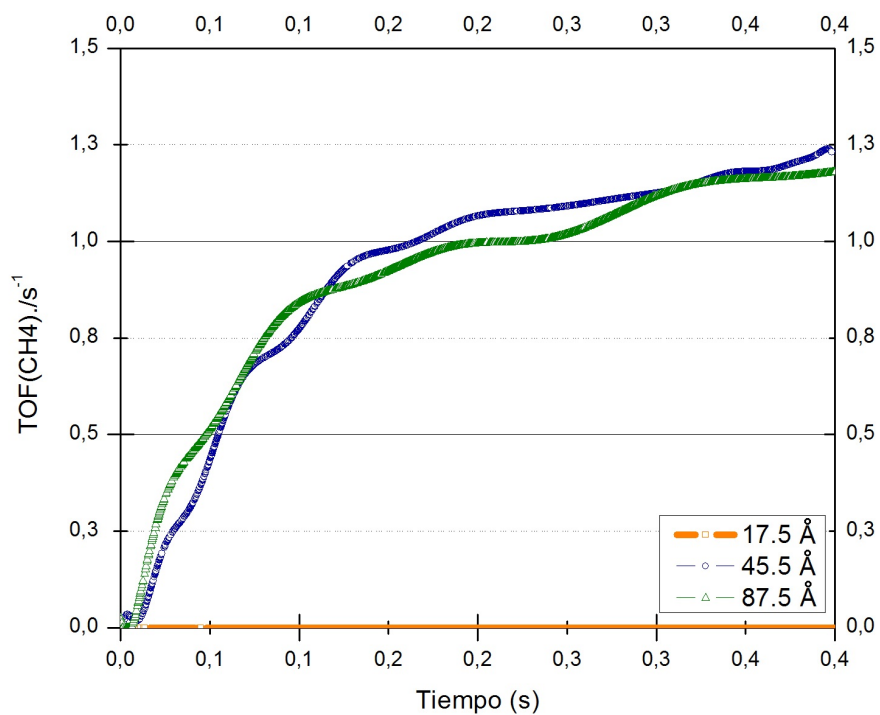


Figura 3.12: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

Capítulo 4

Discusiones: Parte I

Es importante destacar que los resultados obtenidos muestran el transcurso de la solución hasta llegar a un estado estacionario de Mote Carlo; reflejan el comportamiento del algoritmo hasta alcanzar valores pseudo-estacionarios denotando algunas oscilaciones como características de la estabilidad dentro de las condiciones propuestas para el algoritmo. Con respecto a los dos mecanismos evaluados, los resultados presentes a través de la simulación son evidentemente diferentes en cuanto al $TOF(CH_4)$ siendo la evaluación del mecanismo de la disociación directa de CO menor (en valores de velocidad de reacción normalizada TOF) si se compara una misma temperatura y un mismo tamaño de cristalito. Para el caso de la variación de tamaños se observa que para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ (ver Figura 3.2 y 3.1) existe una velocidad de formación mayor, en el caso de la metanación con las mismas presiones parciales al inicio de la simulación para el mecanismo de disociación directa de CO a 300°C . Ésto presume una activación temprana del cristalito en comparación a los otros tamaños, debido principalmente a la participación de la constante cinética en cada una de las reacciones evaluadas. Es más, en todos los casos predomina la tendencia de una mayor $TOF(CH_4)$ para los casos con mayor temperatura. El comportamiento del cristalito del mismo tamaño ($17,5 \text{ \AA}$) evaluado con el mecanismo de disociación asistida por H , es diferente en cuanto a las formas de las curvas, es decir en la manera de llegar al estado estacionario de Monte Carlo. A diferencia del comportamiento con disociación directa de CO , el mecanismo con disociación asistida por H no presenta un pick inicial y los valores finales alcanzados son relativamente iguales dentro del mismo orden de magnitud. Una de las diferencias significativas es que para el caso de 300°C se alcanza un $TOF(CH_4)$ de $5,98 \cdot 10^{-04} [s^{-1}]$, levemente menor que el caso de 250°C para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$.

En el caso de disociación de CO asistida por hidrógeno con el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ se tiene en primer lugar valores un orden de magnitud más alto, lo que quiere decir que pese a la barrera cristalográfica, en el sentido de la necesidad de sitios vecinos de un elemento adsorbido para poder reaccionar, el mecanismo de disociación de CO asistida por H puede comportarse de mejor manera en el sentido de $TOF(CH_4)$. Éste hecho reflejado en las ecuaciones de metanación utilizadas, puede deberse a que al momento en el que la disociación directa logra superar la barrera energética de disociación de CO , se procede a la hidrogenación directa del C^* , por otro lado en la disociación asistida por H , luego de la separación del primer oxígeno del CO_2 se tiene una hidrogenación formando CHO^* , por lo que dentro del algoritmo

propuesto de Monte Carlo es necesario la existencia del evento de formación de CHO^* que difiere en la velocidad del de formación de C^* . Numéricamente se tiene que el factor pre exponencial para hidrogenar un CHO^* es de $2,70 \cdot 10^{12} [s^{-1}]$ (Ver Tabla 2.7) y para hidrogenar un C^* es de $1,40 \cdot 10^{14} [s^{-1}]$ (Ver Tabla 2.6) , sin embargo existen diferentes valores para la ocurrencia de un evento de formación de CHO^* y de C^* por lo que es importante verificar si la hidrogenación es el factor limitante en la reacción, aunque hay que tomar en cuenta que existen otros factores que influyen, tales como la energía de activación , la velocidad de reacción inversa y los sitios vecinos en una iteración de Monte Carlo determinada.

En el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ los valores obtenidos son muy pequeños con órdenes de magnitud de $10^{-05} [s^{-1}]$ para el mecanismo de disociación directa de CO y $10^{-04} [s^{-1}]$ para el mecanismo de disociación asistida por H . Si se evalúa la configuración en la creación del cristalito, se observa, dada las características de las reacciones, la necesidad de tener suficiente espacio para poder reaccionar. En el mecanismo de disociación directa de CO se requieren dos sitios activos para la adsorción del CO_2 y al menos cuatro sitios vecinos que contengan hidrógeno y eso sin contar los hidrógenos utilizados para la formación de agua como subproducto. De ésto se desprende que dado un evento de adsorción de CO_2 la probabilidad de que se generen las condiciones de metanación para este tipo de cristalitos, es realmente baja. Por otro lado existe la desorción del CO_2 , por lo que la probabilidad disminuye aún más tomando en cuenta que el coeficiente de sticking para éste elemento es de $2,79 \cdot 10^{-1}$. Similar es el caso para la metanación vía disociación asistida por H para éste tamaño de cristalito. Se podría deducir que los valores pequeños se deben al poco espacio que limita la probabilidad de que se generen un evento, éste problema se incrementa aún más para los casos de los sitios que están en ubicaciones basales ya que aquí existen menos vecinos que el las caras (1 1 1) por ejemplo.

Siguiendo con el análisis del tamaño de cristalito, se presentan los casos del cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ (Ver Figura 3.3 y 3.4), aquí el comportamiento es un poco más estable si se toma en cuenta la forma de las curvas en estado transiente hasta llegar al estado estacionario de Monte Carlo para ambos mecanismos , debido a que poseen una mayor cantidad de sitios activos en comparación al cristalito más pequeño, por lo que tienen además valores más altos en términos de la $TOF(CH_4)$ alcanzada. Para el caso del mecanismo de metanación con disociación directa de CO se observa un aumento al inicio de la reacción hasta llegar a una planicie y futuro estado estacionario. El comportamiento de la simulación mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por hidrógeno muestra menor estabilidad en sus curvas pero al fin de cuentas llega a un nivel de estabilidad. Como se observa en los resultados presentados en la Figura 3.4 y Figura 3.3, los valores son concordantes con lo esperado, ya que en todo momento se tiene que a mayor temperatura mayor velocidad de producción. La forma de las curvas comparadas en ambos mecanismos hacen pensar que el mecanismo de disociación directa de CO es más estable que el mecanismo de disociación asistida por H , sin embargo la forma en la que las curvas llegan a una solución muestran sólo la convergencia del algoritmo a una solución, no se puede asumir una solución menos buena que la otra. Por otro lado los valores obtenidos para este tamaño ($45,5 \text{ \AA}$) con disociación asistida por hidrógeno son más altos que los obtenidos por disociación directa.

El cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ tiene un comportamiento similar en términos de aumento de velocidad con el aumento de la temperatura. Para el caso del mecanismo con disociación directa

de CO se tiene una mayor diferencia en los valores obtenidos en estado estacionario en comparación al mecanismo de disociación asistida por hidrógeno (Ver Figura 3.5 y 3.6). En éste caso al haber suficientes sitios activos se presenta un elevado $TOF(CH_4)$ en comparación a los tamaños más pequeños, ésto debido a la probabilidad de eventos derivada de los sitios vecinos. Los valores obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo (Ver Tabla ??) para la disociación asistida por hidrógeno proponen que para éste tamaño y mecanismo no hay una variación significativa con respecto a la temperatura, es más, si se comparan los valores obtenidos para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$, se tiene valores relativamente similares con lo que se puede desprender que dado un cierto tamaño mínimo existe una velocidad máxima que no depende fuertemente de la temperatura de reacción, por lo menos en los casos evaluados, en otras palabras, dado un tamaño mayor a $45,5 \text{ \AA}$ se obtienen $TOF(CH_4)$ entre $8,98 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ y $1,24 [s^{-1}]$ independiente de la temperatura.

Claramente la condición de tamaño del cristalito afecta considerablemente el desempeño del catalizador para ambos casos, mejorando su rendimiento a medida que aumenta el tamaño, como se comentó anteriormente puede deberse a la posibilidad de que se efectuó un evento dada la estructura de sitios disponibles. Es evidente que al aumentar el tamaño, aunque se mantenga la cantidad de sitios activos totales (suma de sitios de todos los cristalitos simulados) lo más similar, se obtiene un mejor rendimiento, no obstante, los resultados obtenidos no son directamente proporcionales al tamaño, dado que los tamaños fueron creados de manera que los cristalitos estuviesen en razón 1: 2,6 :5. Ésto no se refleja en los resultados obtenidos, es más, se tiene que los resultados entre el cristalito más grande y el mediano son mas cercanos entre sí, al menos en el estado estacionario.

Con respecto a los resultados de la variación del comportamiento inicial con la temperatura, son tal como se esperan para todos los casos, en el sentido de que un aumento en la temperatura afecta directamente a las constantes cinéticas (Figura 3.7 a 3.12), influyendo así en el comportamiento y la selección de eventos dentro del algoritmo. Cabe destacar que para la disociación asistida por hidrógeno se tiene una mayor cercanía entre las temperaturas de 250°C y 300°C en comparación a la disociación directa de CO y también notar que los cristalitos más pequeños no generan eventos al comienzo debido a que no existe espacio suficiente dentro del cristalito, por lo que se inhibe la formación de elementos de transición entre el CO_2 y el metano. Por lo mismo, el tiempo en el sentido de iteraciones para llegar a producir algún resultado, es evidentemente mayor.

Evaluando finalmente los valores obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo para ambas simulaciones se tiene que con el aumento de la temperatura, en el estado estacionario los valores obtenidos tienen mayor concordancia con lo esperado (en el sentido de mayor velocidad a mayor temperatura) para el comportamiento a través de disociación de CO asistida por hidrógeno. Los valores suben a medida que aumenta la temperatura para casi todos los casos exceptuando el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ entre 250 y 300°C . Además hay una mayor conversión en todos los casos evaluados en comparación al mecanismo de disociación directa de CO . Los resultados obtenidos no son concordantes con lo expuestos por Shetty y colaboradores [70], quienes proponían que la disociación directa de CO sobre la superficie tiene una barrera global inferior que las vías de CO asistida por hidrógeno, ésto debido a los altos pasos endotérmicos necesarios para formar los intermediarios por las vías de hidrogenación, lo que deja entrever la necesidad de evaluar la hidrogenación como etapa limitante en la simulación.

Capítulo 5

Resultados Parte II: Difusión de Hidrógeno

Los resultados de éste capítulo difieren de la Parte I en la hidrogenación al momento de la separación de un CO_2 en un CO^* , en el momento en que ocurre ésta reacción se asumió una difusión superficial del hidrógeno directamente a los sitios vacíos circundantes al CO^* con lo que se procedió a evaluar los dos mecanismos de metanación propuestos en la Parte I, en éstas mismas condiciones. Se dispone el modelo de manera tal de poder dilucidar si efectivamente el tamaño es el factor que limita la reacción o es la hidrogenación el factor limitante. Al igual que en el caso anterior los resultados son presentados divididos en tres sub secciones, la primera es el comportamiento en términos de $TOF(CH_4)$ en el tiempo dependiendo del tamaño del cristalito evaluados mediante el algoritmo de Monte Carlo a tres temperaturas diferentes. La segunda corresponde a dada una temperatura fija, ver cómo se comporta la reacción para distintos tamaños de cristalitos, evaluados también para ambos mecanismos. La tercera sub sección muestra el resultado final en estado estacionario de Monte Carlo para las simulaciones antes descritas. Se utilizó una presión parcial de los gases igual en todas la evaluaciones simulando la entrada de gases de un 30 % de CO_2 , un 12 % de H_2 y el 58 % restante corresponde a inertes. Se evaluó la temperatura a $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ y se utilizaron cristalitos de $17,5 \text{ \AA}$, $45,5 \text{ \AA}$ y $87,5 \text{ \AA}$.

5.1. Variación de tamaños

Cristalito de $17,5 \text{ \AA}$

En las Figura 5.1 y 5.2 se presentan los resultados para la simulación en $TOF(CH_4)$ versus el tiempo de reacción. Se muestra en la Figura 5.1 el cristalito de tamaño de $17,5 \text{ \AA}$ para el mecanismo de disociación directa y en la Figura 5.2 el resultado para la disociación de CO asistida por hidrógeno para el mismo tamaño. Al igual que en la Parte I de los resultados, se muestran las tres curvas equivalentes a tres temperaturas distintas de evaluación: $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$.

Se aprecia para el mecanismo de la disociación directa de CO , para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$, valores menores para la curva de $300^\circ C$ teniendo al inicio un aumento que decae en comparación a las otras dos curvas. Para el caso de la reacción a $200^\circ C$ y $250^\circ C$ se tiene un comportamiento similar subiendo hasta aproximadamente los 1000 segundos y manteniéndose constante en valores cercanos a los $6,00 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$ en términos de $TOF(CH_4)$. Para este mecanismo, los valores obtenidos en el estado estacionario de Monte Carlo equivalen a $5,76 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$, $5,84 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$ y $5,48 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$ para las temperaturas de $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente.

En la Figura 5.2 se muestran las curvas para el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno en donde, a diferencia del caso anterior, se respeta los valores mayores a mayores temperaturas, siendo la curva de $200^\circ C$ la más estable en estado transiente dado que el comportamiento a temperaturas superiores fluctúa hasta llegar al pseudo estado estacionario, con comportamiento similar al inicio - un pick inicial seguido de una baja de velocidad - llegando finalmente a una estabilidad en tiempos superiores a los 2500 segundos. Para este mecanismo, los valores obtenidos en el estado estacionario de Monte Carlo equivalen a $5,97 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$, $5,93 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$ y $7,56 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$ para las temperaturas de $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente.

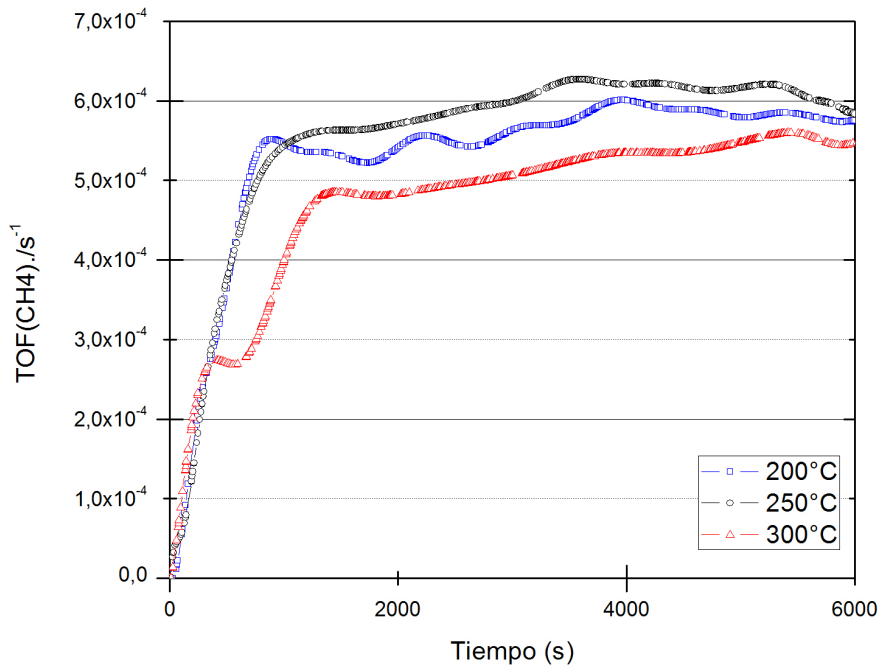


Figura 5.1: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.

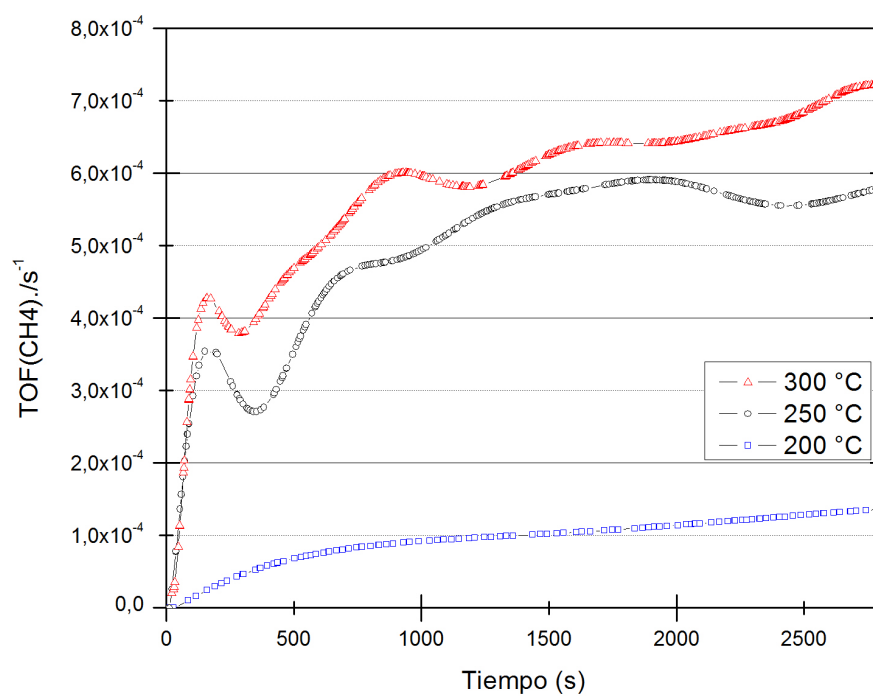


Figura 5.2: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 17,5 Å mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.

Cristalito de 45,5 Å

En la Figura 5.3 y Figura 5.4 se observa el nuevo modelo para el cristalito de 45,5 Å 5.3 para el mecanismo de disociación directa de CO y el de disociación asistida por hidrógeno respectivamente. El primer caso (Figura 5.3) muestra un comportamiento un tanto variado en el estado transiente para la curva de $300^{\circ}C$, la estabilidad se llega aproximadamente sobre los dos segundos de reacción. Se mantiene el comportamiento en estado estacionario de las curvas en el sentido de que a mayor temperatura mayor valores de $TOF(CH_4)$ siendo $300^{\circ}C > 250^{\circ}C > 200^{\circ}C$ con valores de $4,83 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$, $6,50 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ y $7,27 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ para las temperaturas de $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$ respectivamente. Se aprecia además un comportamiento más estable para las curvas de $200^{\circ}C$ y de $250^{\circ}C$ teniendo un pick al inicio de la reacción y manteniéndose estables posteriormente.

Para el mecanismo de la disociación de CO asistida por hidrógeno ocurre un fenómeno particular para la curva de $250^{\circ}C$ en donde en el transiente de la reacción mantiene valores superiores a la curva de $300^{\circ}C$ y luego de los 2,3 segundos aproximadamente se estabiliza alcanzando valores intermedios y respetando la tendencia de $300^{\circ}C > 250^{\circ}C > 200^{\circ}C$ con valores de $3,44 \cdot 10^0 [s^{-1}]$, $3,50 \cdot 10^0 [s^{-1}]$ y $4,18 \cdot 10^0 [s^{-1}]$ para las temperaturas de $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$ respectivamente.

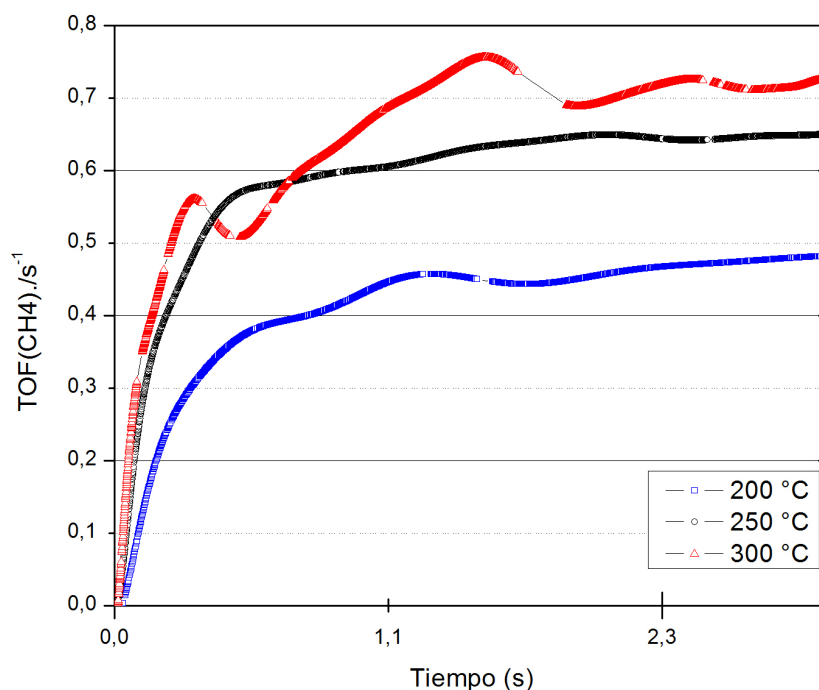


Figura 5.3: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 45,5 Å mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.

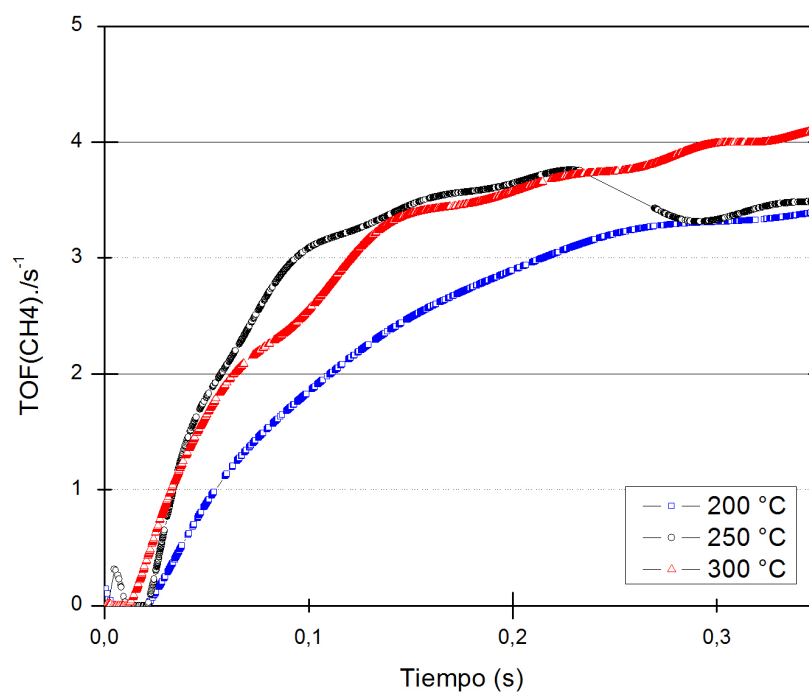


Figura 5.4: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 45,5 Å mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.

Cristalito de 87,5 Å

En la Figura 5.5 y Figura 5.6 se presentan los resultados de la simulación con difusión de hidrógeno para el cristalito de 87,5 Å para los dos mecanismos estudiados. Para el caso del mecanismo de disociación directa de CO se presentan curvas con comportamiento de subida inicial de $TOF(CH_4)$ para luego mantenerse relativamente estables. Al inicio de la simulación la curva de $200^\circ C$ se cruza con la de $250^\circ C$ pero posterior a esto se estabiliza. Se mantiene la tendencia de $300^\circ C > 250^\circ C > 200^\circ C$ con valores de $3,73 \cdot 10^0 [s^{-1}]$, $4,80 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ y $6,51 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ para las temperaturas de $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente. Para el caso de la simulación mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por hidrógeno se observa el mismo comportamiento anterior pero con menos diferencia entre los valores de $TOF(CH_4)$ obtenidos, al inicio de la simulación la curva de $200^\circ C$ se cruza con la de $250^\circ C$ pero posterior a esto se estabiliza. Se mantiene la tendencia en el estado estacionario de Monte Carlo de $300^\circ C > 250^\circ C > 200^\circ C$ con valores de $6,07 \cdot 10^0 [s^{-1}]$, $6,68 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ y $7,71 \cdot 10^{-1} [s^{-1}]$ para las temperaturas de $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $300^\circ C$ respectivamente.

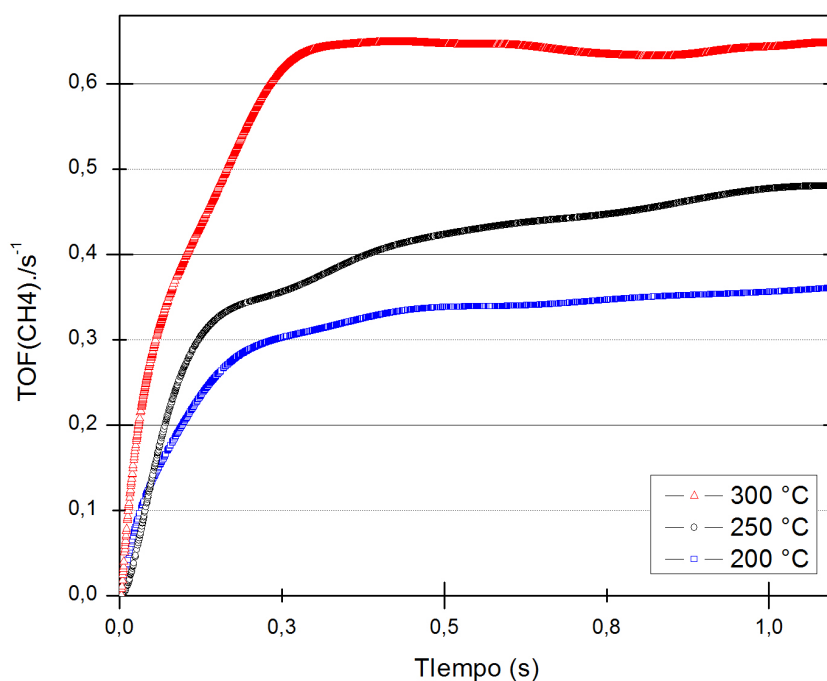


Figura 5.5: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 87,5 Å mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.

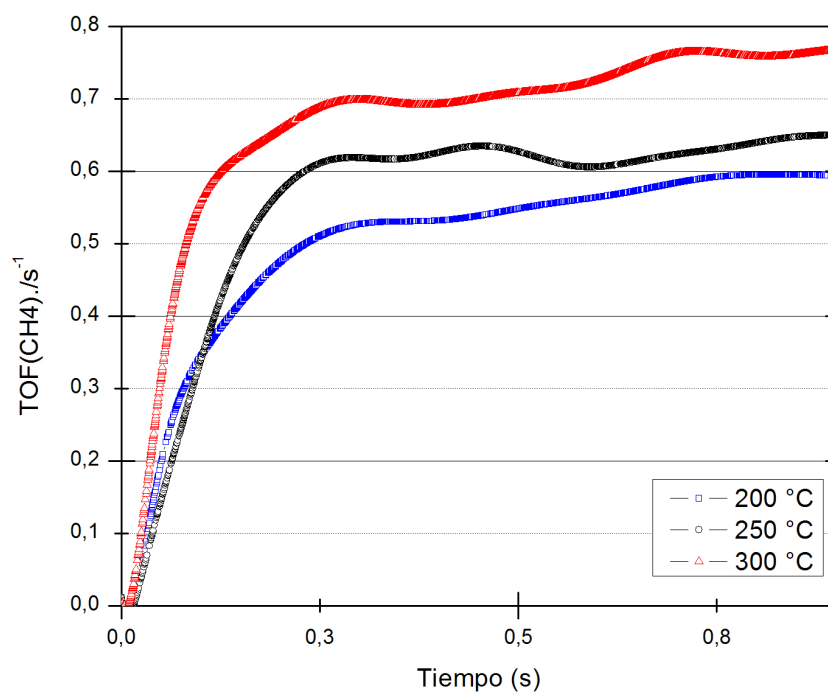


Figura 5.6: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ a tres temperaturas para el cristalito de 87,5 Å mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.

5.2. Variación de la temperatura

Temperatura igual a 200°C

Se evaluó el comportamiento de los cristalitas a diferentes temperaturas fijas para el nuevo modelo con los mecanismos de disociación directa de CO y disociación asistida por H para la metanación de CO_2 . En el caso de la disociación directa se observa en la Figura 5.7 un aumento mayor de producción para el cristalito de 45,5 Å en comparación con los otros dos siendo la tendencia 45,5 Å > 87,5 Å > 17,5 Å. Sin embargo el cristalito de 87,5 Å comienza con una mayor velocidad en comparación al cristalito de 45,5 Å evento que disminuye y es sobrepasado a los 0,4 segundos de simulación aproximadamente. El cristalito más pequeño se mantiene constante e igual a cero durante el inicio de la reacción. Para el caso de la disociación de CO asistida por hidrógeno se observa en la Figura 5.8 un aumento mucho mayor de producción para el cristalito de 87,5 Å en comparación con los otros dos siendo la tendencia 45,5 Å > 87,5 Å > 17,5 Å. Al inicio el cristalito más pequeño no produce metano.

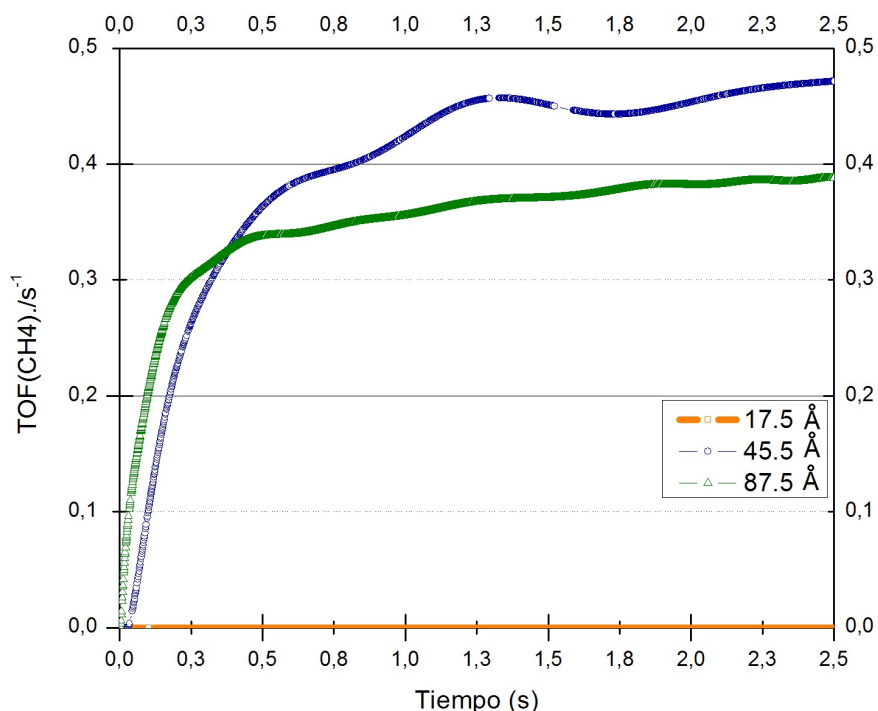


Figura 5.7: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitas a 200°C mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.

Temperatura igual a 250°C

Para la temperatura de 250°C (Figura 5.9) y Figura 5.10) en la disociación directa de CO existe un comportamiento similar para los tamaños de 45,5 Å y 87,5 Å hasta aproxi-

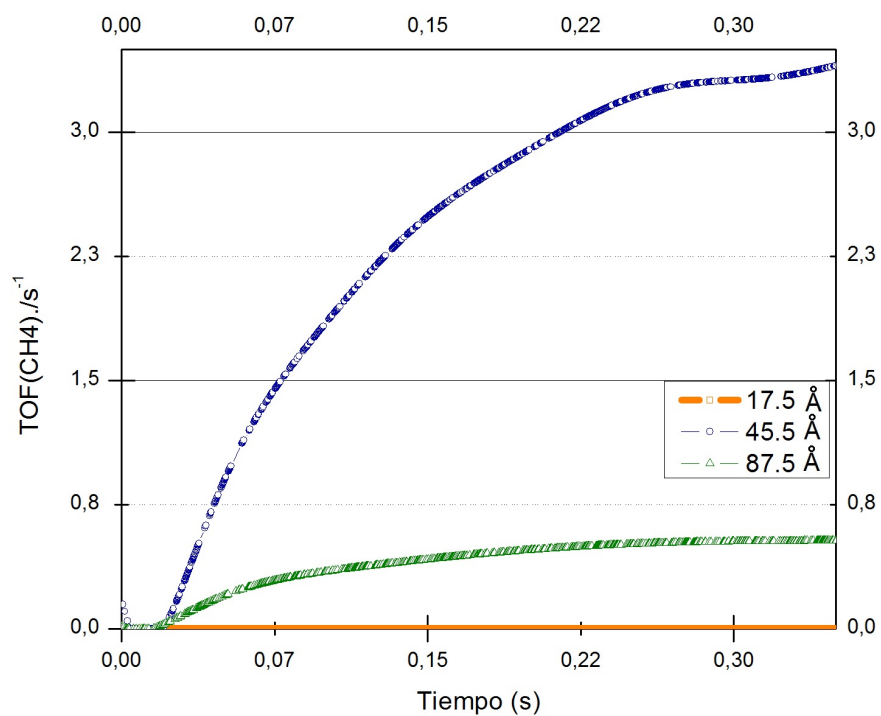


Figura 5.8: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $200^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.

madamente los 0,2 segundos de simulación en donde la tendencia de la curva disminuye en valores para el cristalito más grande, se tiene aquí que el mayor valor alcanzado en términos de $TOF(CH_4)$ al inicio de la reacción es para el cristalito de 45,5 Å. Para el caso de la simulación con disociación asistida por hidrógeno, Figura 5.10, se mantiene la tendencia de 45,5 Å > 87,5 Å > 17,5 con la diferencia de que al inicio existe un pequeño pick para el cristalito de 45,5 Å y los valores obtenidos para este mismo tamaño son mucho mayores que el cristalito más grande.

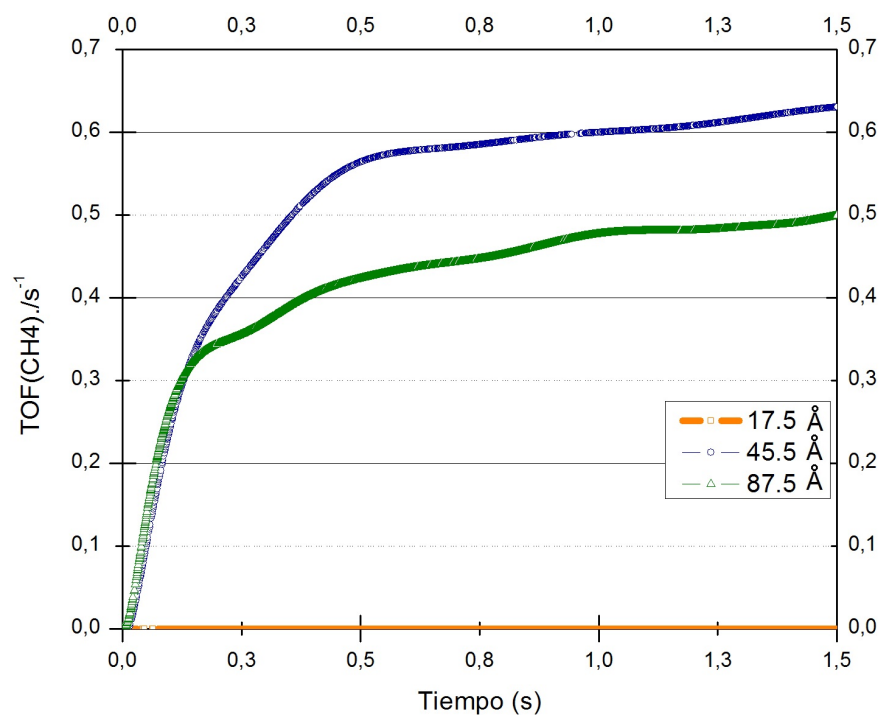


Figura 5.9: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $250^{\circ}C$ mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.

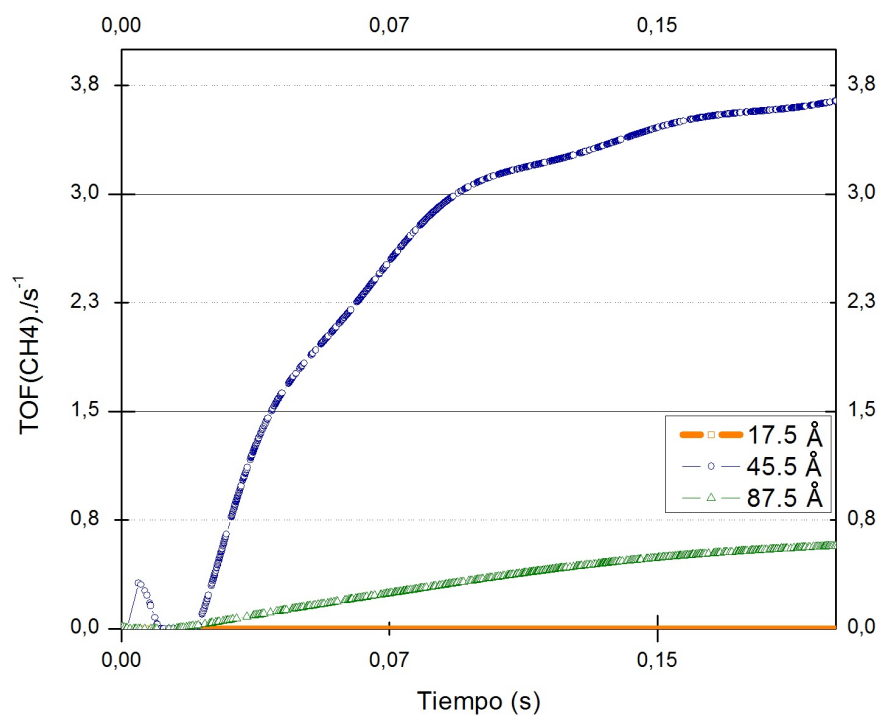


Figura 5.10: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitas a $250^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.

Temperatura igual a 300°C

Para la temperatura de 300°C en la disociación directa de CO existe una mayor producción por parte del cristalito más grande hasta aproximadamente los 0,95 segundos, en donde las curvas del cristalito de 45,5 Å se intersecta con el de 87,5 Å superándolo finalmente. El cristalito de 45,5 Å tiene un comportamiento más errático en el transiente pero termina con valores superiores en $TOF(CH_4)$ para este mecanismo.

Para el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno se observa un comportamiento más estable de las curvas manteniéndose en el tiempo la tendencia de 45,5 Å > 87,5 Å > 17,5 en términos de $TOF(CH_4)$. Para ambos casos no existe producción de metano al inicio de la simulación.

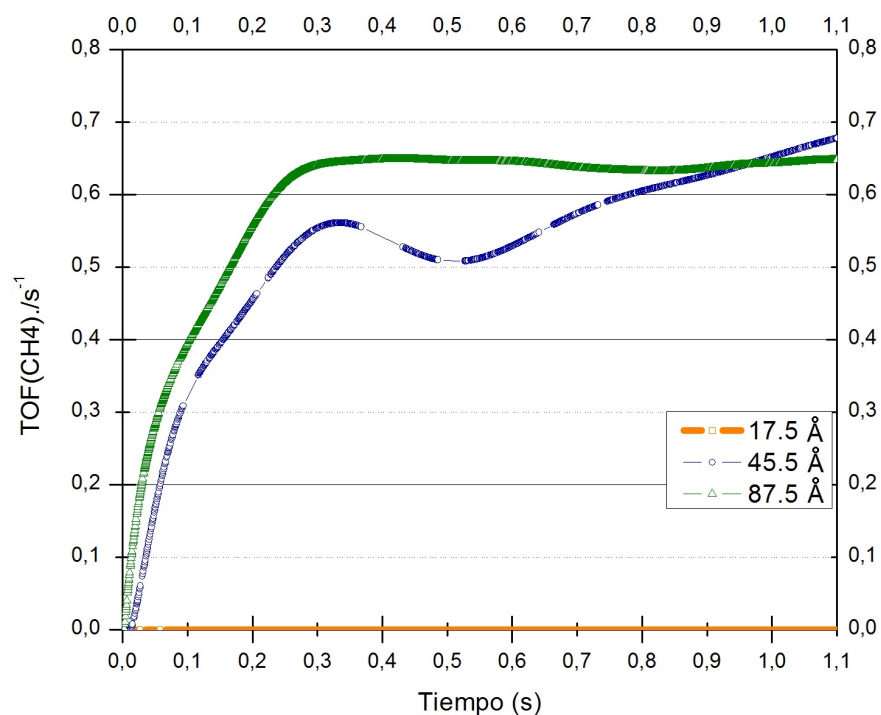


Figura 5.11: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a 300°C mediante el mecanismo de disociación directa de CO con difusión superficial de hidrógeno.

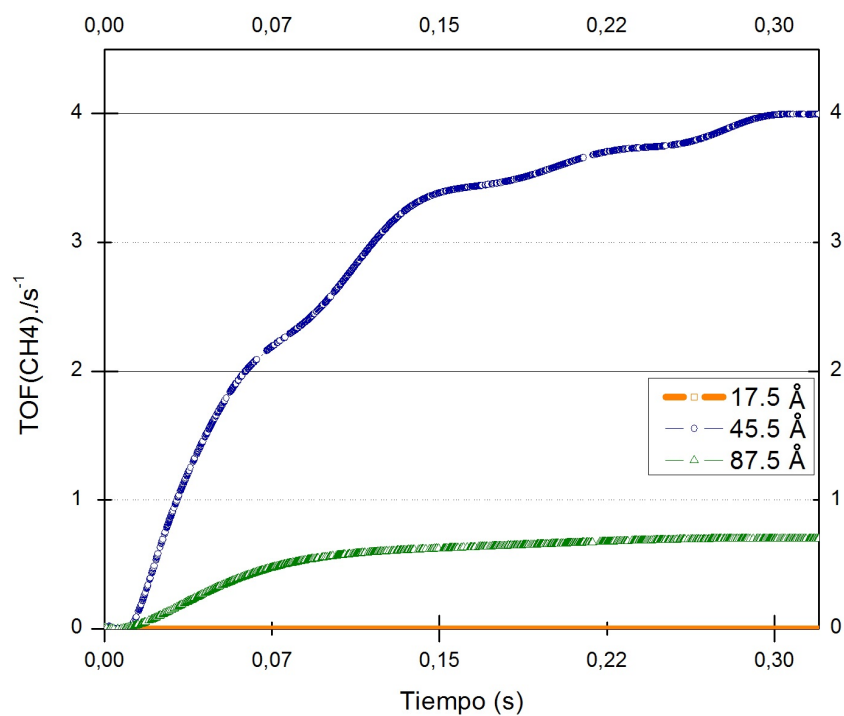


Figura 5.12: Simulación de metanación con resultados de $TOF(CH_4)$ para tres tamaños de cristalitos a $300^\circ C$ mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H con difusión superficial de hidrógeno.

Capítulo 6

Discusiones: Parte II

En este caso, a diferencia de la Parte I de los resultados, se agregó el factor de hidrogenación como una difusión inmediata de hidrógeno a través de la superficie. Esto quiere decir que al momento de la aparición de un CO^* los sitios vecinos desocupados disponibles se llenan de hidrógeno molecular listo para reaccionar, esta suposición se puede realizar debido a la alta velocidad de difusión del hidrógeno en catalizadores de éste tipo [68].

Con respecto de la disociación directa de CO para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ se aprecia un cambio radical en comparación a lo mostrado en la primera parte, se tiene en este nuevo modelo que las temperaturas no influyen en el comportamiento de las curvas, es más, se tiene para las curvas a 300°C valores de $TOF(CH_4)$ menores en el transiente en comparación a las otras dos temperaturas finalmente llegando a valores similares en estado estacionario de Monte Carlo. Por otro lado si se comparan los resultados en términos de $TOF(CH_4)$ con los resultados obtenidos en la primera parte se puede apreciar que con la hidrogenación de sitios vecinos se obtienen valores mayores en un orden de magnitud para todas las temperaturas para el cristalito más pequeño. Para la disociación asistida por hidrógeno se espera que el comportamiento sea mejor dada la población de especies de hidrógeno al momento de la disociación del dióxido de carbono obligadas dada la difusión superficial simulada. Pero cabe destacar que el llenado se realiza una vez, sólo cuando ocurre el evento de disociación del dióxido de carbono, en el caso de que el evento se cumpla difunde, después de hidrogenarse el monóxido de carbono adsorbido no se vuelve a llenar la superficie. Los resultados obtenidos para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ con el mecanismo de disociación asistida son concordantes con las cinéticas en el sentido de que a mayor temperatura mejor $TOF(CH_4)$.

En este punto, dada la configuración del cristalito más pequeño, los valores alcanzados son hasta tres órdenes de magnitud menores que los cristallitos más grandes, sigue existiendo el problema de la necesidad de más sitios activos para reaccionar tal como se expuso en la Parte I de los resultados sin difusión de hidrógeno.

Dado el comportamiento del cristalito más pequeño comparado con los resultados de la Parte I, se puede ver claramente que la variación de los resultados con el nuevo modelo es despreciable para la disociación asistida de hidrógeno y es significativo para la disociación directa de CO , esto se acerca un poco más a lo expuesto por Shetty y colaboradores con

respecto a que la disociación directa de CO sobre la superficie tiene una barrera global inferior que las vías de CO asistida por hidrógeno, ya que en este último caso la influencia de la cinética pone resistencia debido a que las etapas de hidrogenación deben ser cumplidas; para el caso de la disociación directa, mejorando las condiciones aumenta inmediatamente los resultados por lo menos para este tamaño de cristalito. En contra parte se explica el aumento de los valores debido a la obligada acción de difusión, como se planteó en la primera parte la poca cantidad de sitios activos disponibles para el cristalito más pequeño afecta en la probabilidad de ocurrencia de un evento, si ocurre el evento de disociación de CO_2 se obliga por la difusión a obtener las condiciones necesarias de reacción.

Siguiendo con el análisis del cristalito, se observa que para el tamaño de $45,5 \text{ \AA}$ los resultados en estado estacionario de Monte Carlo mantienen la tendencia de que a mayor temperatura mejor $TOF(CH_4)$ sin embargo en el estado transiente se tiene cruces entre las curvas para ambos mecanismos estudiados.

Comparando el resultado para el tamaño de $45,5 \text{ \AA}$ con los resultados obtenidos en la Parte I se tiene un leve aumento de valores de $TOF(CH_4)$ para el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno en todas las temperaturas, por otro lado se tiene que para el mecanismo de disociación directa de CO existe una mejora en un orden de magnitud en comparación a los primeros resultados, por ejemplo, para temperaturas de 200°C se tiene un $TOF(CH_4)$ de $4,70 \cdot 10^{-02} [s^{-1}]$ sin la difusión, y con difusión superficial de hidrógeno se tiene $4,82 \cdot 10^{-01} [s^{-1}]$, resultados similares se tienen para las otras temperaturas. Aquí a diferencia del caso del cristalito de $17,5 \text{ \AA}$ los resultados entre una simulación y otra varían disminuyendo sus valores en un orden de magnitud pero manteniendo lo observado en la primera simulación, donde los valores del mecanismo de disociación asistida por hidrógeno son mayores que los de disociación directa de CO .

Finalmente analizando el cristalito más grande, $87,5 \text{ \AA}$, se observa que en general mantiene un comportamiento de valores mayores al aumentar la temperatura para ambos mecanismos de simulación, exceptuando un cruce a los $0,2$ segundos para el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno. Las curvas del estado transiente son bien definidas en comparación a los tamaños inferiores. Con respecto a la diferencia en resultados entre mecanismos, se tiene una disminución para el caso de la disociación asistida por hidrógeno en un orden de magnitud y una menor disminución para el caso de la disociación directa de CO .

En general se tiene que para la disociación de CO asistida por hidrógeno y para la disociación directa de CO - comparando ambos resultados- existe una relación en términos de fluctuaciones de resultados. Para el cristalito de $17,5 \text{ \AA}$, la hidrogenación de los sitios vacíos de un CO^* no afecta en casi nada los resultados, estos no varían debido al impedimento de la generación de eventos por la estructura del cristalito, tal como se comentó en la primera parte, la poca existencia de sitios necesario para la formación de metano afecta negativamente en la reacción dada la cinética necesaria para la generación de un evento. Para el caso del cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ se tiene un aumento con la hidrogenación de sitios vecinos para ambos mecanismos, superando incluso los valores $TOF(CH_4)$ obtenidos en el caso del cristalito más bajo, el cual disminuyó su velocidad para ambos mecanismos con la hidrogenación en comparación a los resultados obtenidos en la primera parte. Esto puede sugerir que existe un tamaño ideal para la metanación con las condiciones otorgadas, dado que al aumentar el tamaño y disminuir

la cantidad de cristalitos para la simulación, disminuyen además las singularidades presentes en el cristalito, bordes, vértices, sitios activos basales, etc. lugares en los que muchos autores afirman que ocurren las reacciones catalíticas principalmente. Los resultados presentes indican que para tamaños muy grandes y muy pequeños las reacciones de metanación son desfavorables y tiene concordancia con lo expuesto por Vargas y colaboradores [77] donde en sus resultados , utilizando una distribución de partículas monodispersas, observaban que para un níquel de tres nanómetros la conversión era mucho más alta que para un níquel de cuarenta nanómetros.

Capítulo 7

Resultados Parte III: Difusión Basal de Hidrógeno

Los resultados de éste capítulo difieren de la Parte II en que la hidrogenación al momento de la separación de un CO_2 en un CO^* se realiza sólo en aquellos sitios activos basales del cristalito, al igual que en el caso anterior, en el momento en que ocurre ésta reacción se asumió una difusión superficial del hidrógeno directamente a los sitios vacíos circundantes al CO^* evaluando los dos mecanismos en éstas mismas condiciones. Los resultados se muestran para las reacciones isotermas a $300^\circ C$ para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ y $87,5 \text{ \AA}$.

Se utilizó una presión parcial de los gases igual en todas las evaluaciones simulando la entrada de gases de un 30 % de CO_2 , un 12 % de H_2 y el 58 % restante corresponde a inertes.

En la Figura 7.1 se muestra la simulación para el mecanismo de metanación por disociación directa de CO . Para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ se tiene un $TOF(CH_4)$ a $300^\circ C$ con una curva de leve crecimiento hasta llegar a el estado estacionario de Monte Carlo alcanzando valores de $1,68 \cdot 10^{-01} [s^{-1}]$. Para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ los valores de $TOF(CH_4)$ son menores durante todo el transcurso de la reacción llegando a un $TOF(CH_4)$ de $1,12 \cdot 10^0 [s^{-1}]$ luego de una subida paulatina y estable.

Para el mecanismo de metanación con disociación de CO asistida por hidrógeno al igual que en el caso anterior los valores son menores para el caso del cristalito de $87,5 \text{ \AA}$ sin embargo éste tamaño presenta más estabilidad en el estado transiente. Los valores de $TOF(CH_4)$ obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo son de $1,92 \cdot 10^0 [s^{-1}]$ y $1,11 \cdot 10^0 [s^{-1}]$ para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ y $87,5 \text{ \AA}$ respectivamente.

Se presentan a continuación los valores obtenidos en estado estacionario de Monte Carlo y la comparación del método con difusión de hidrógeno basal y sin difusión (Resultados Parte I) para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ y $87,5 \text{ \AA}$.

Finalmente se entregan una comparación de los resultados con difusión de hidrógeno en los sitios basales y sin difusión de hidrógeno además de la comparación de los resultados sin difusión y la con difusión para todos los sitios activos donde ocurra la separación de CO^*

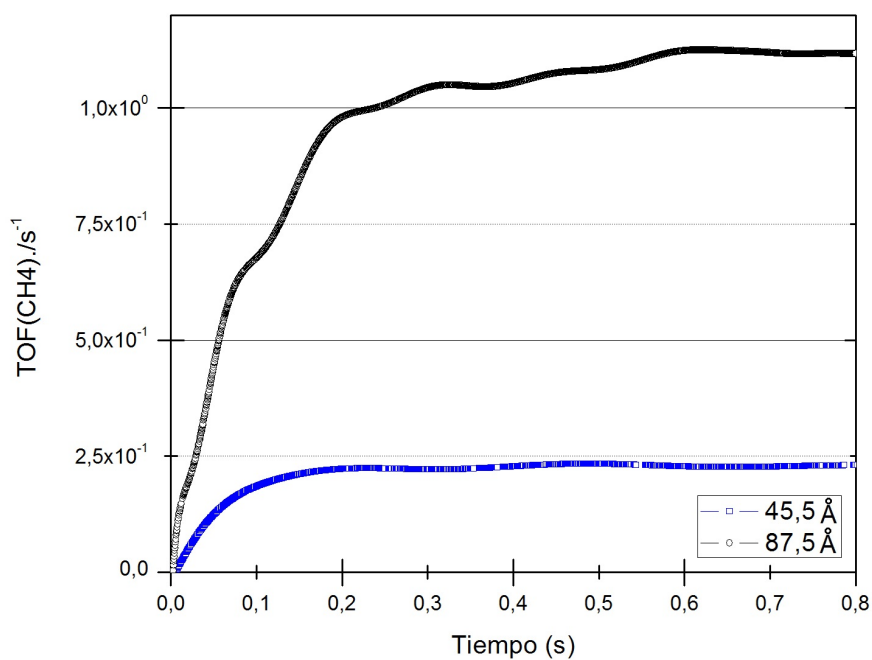


Figura 7.1: Simulación de $TOF(CH_4)$ 300°C mediante el mecanismo de disociación directa de CO .

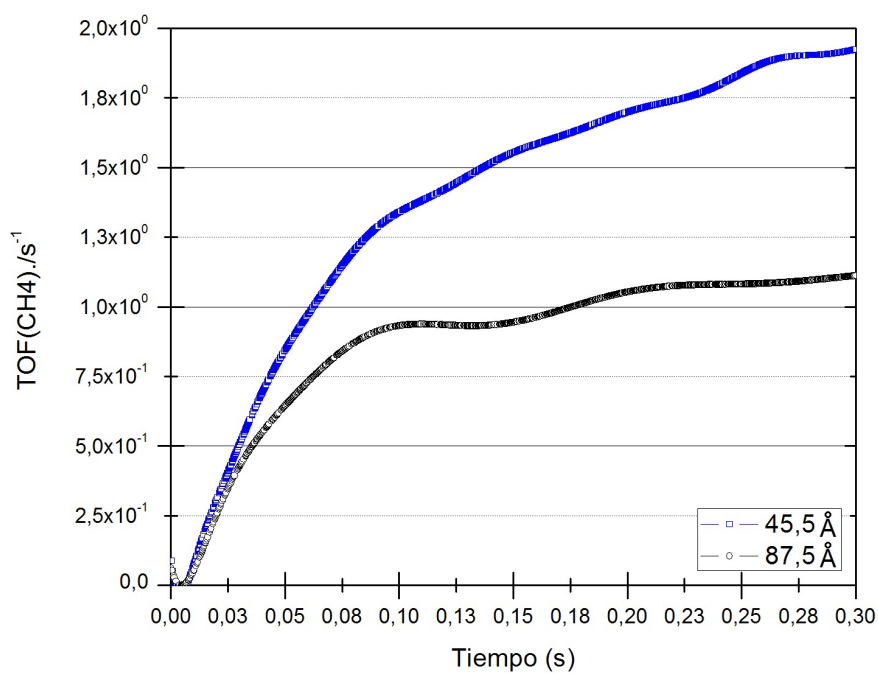


Figura 7.2: Simulación de $TOF(CH_4)$ 300°C mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H .

Tabla 7.1: Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 45,5 Å

45.5 Å	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}]	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] con difusión de H
Disociación directa de CO	$9,10 \cdot 10^{-02}$	$1,68 \cdot 10^{-01}$
Disociación de CO asistida por H	$1,18 \cdot 10^0$	$1,92 \cdot 10^0$

Tabla 7.2: Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 87,5 Å

87.5 Å	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}]	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] con difusión de H
Disociación directa de CO	$1,19 \cdot 10^0$	$1,12 \cdot 10^0$
Disociación de CO asistida por H	$1,24 \cdot 10^0$	$1,11 \cdot 10^0$

acompañados del porcentaje de aumento o disminución según corresponda.

Tabla 7.3: Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 45,5 Å a 300°C

45.5 Å	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados I	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados II	Aumento/disminución [%]
Disociación directa de CO	$9,10 \cdot 10^{-02}$	$7,24 \cdot 10^{-01}$	695.60
Disociación de CO asistida por H	$1,18 \cdot 10^0$	$4,18 \cdot 10^0$	254.24

Tabla 7.4: Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 45,5 Å a 300°C

45.5 Å	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados I	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados III	Aumento/disminución [%]
Disociación directa de CO	$9,10 \cdot 10^{-02}$	$1,68 \cdot 10^{-01}$	84.21
Disociación de CO asistida por H	$1,18 \cdot 10^0$	$1,92 \cdot 10^0$	63.03

Tabla 7.5: Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 87,5 Å a 300°C

87.5 Å	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados I	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados II	Aumento/disminución [%]
Disociación directa de CO	$1,19 \cdot 10^0$	$6,51 \cdot 10^{-01}$	-45.29
Disociación de CO asistida por H	$1,24 \cdot 10^0$	$7,71 \cdot 10^{-01}$	-37.82

Se obtuvieron las velocidades de reacción para cada una de las etapas elementales presentadas en la Tabla 2.9 para los casos estudiados en esta sección. Los resultados muestran la evaluación de las velocidades de 1 de los 11 cristalitos para el caso del cristalito de 45.5 Å (Figura 7.3) y 1 de los 3 cristalitos para el caso del cristalito de 87.5 Å (Figura 7.4). Para el caso del cristalito de 45.5 Å las reacciones que predominan en orden de mayor a menor son:

- $R8 = CHO * + * \rightarrow CO * + H *$
- $R2 = CO_2 * \rightarrow CO_2 + *$
- $R1 = CO_2 + * \rightarrow CO_2 *$
- $R16 = OH * + * \rightarrow O * + H *$
- $R10 = CH_2O * + * \rightarrow CHO * + H *$
- $R11 = CH_2O * + * \rightarrow CH_2 * + O *$
- $R3 = CO_2 * + * \rightarrow CO * + O *$
- $R13 = CH_3 * + * \rightarrow CH_2 * + H *$

Las demás reacciones no obtuvieron valores distintos de cero tal como se aprecia en la Figura 7.3.

Tabla 7.6: Resultado de simulación en estado estacionario para el cristalito de 87,5 Å a 300°C

87.5 Å	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados I	$TOF(CH_4)$ a 300°C [s^{-1}] Resultados III	Aumento/disminución [%]
Disociación directa de CO	$1,19 \cdot 10^0$	$1,12 \cdot 10^0$	-6.09
Disociación de CO asistida por H	$1,24 \cdot 10^0$	$1,11 \cdot 10^0$	-10.37

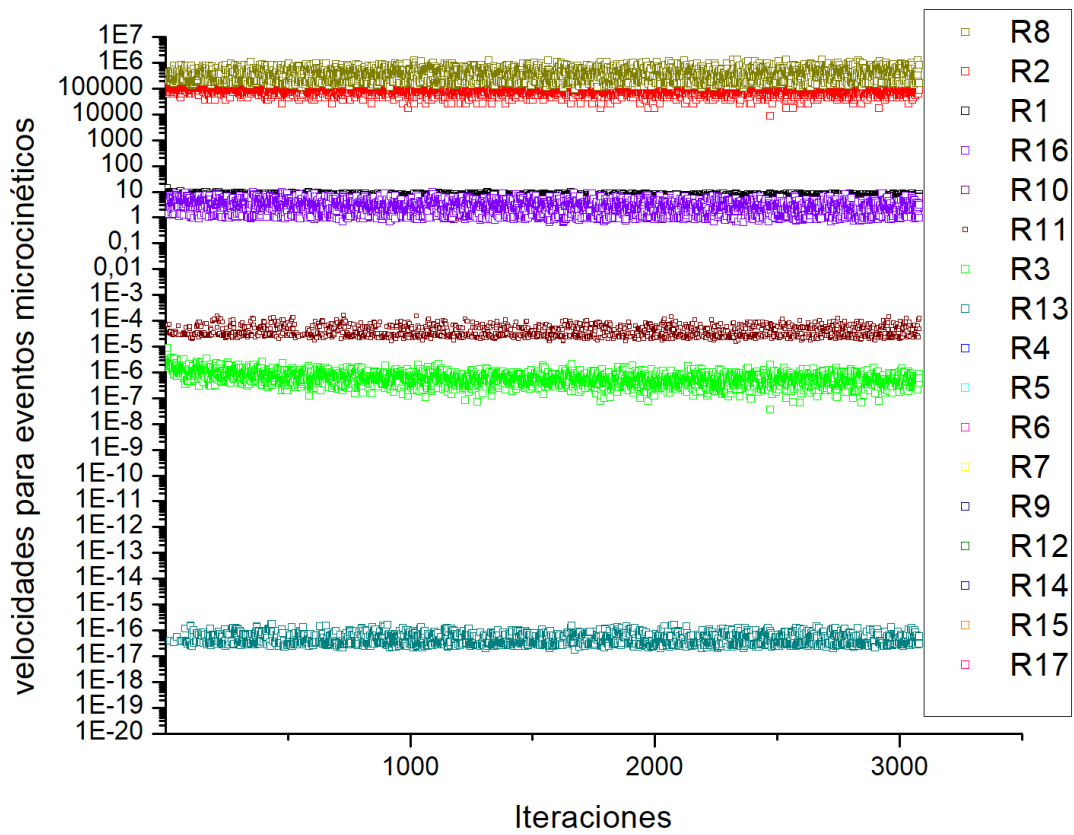


Figura 7.3: Velocidades por iteración de Monte Carlo para la metanación por el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno a 300°C para el cristalito de 45.5 \AA .

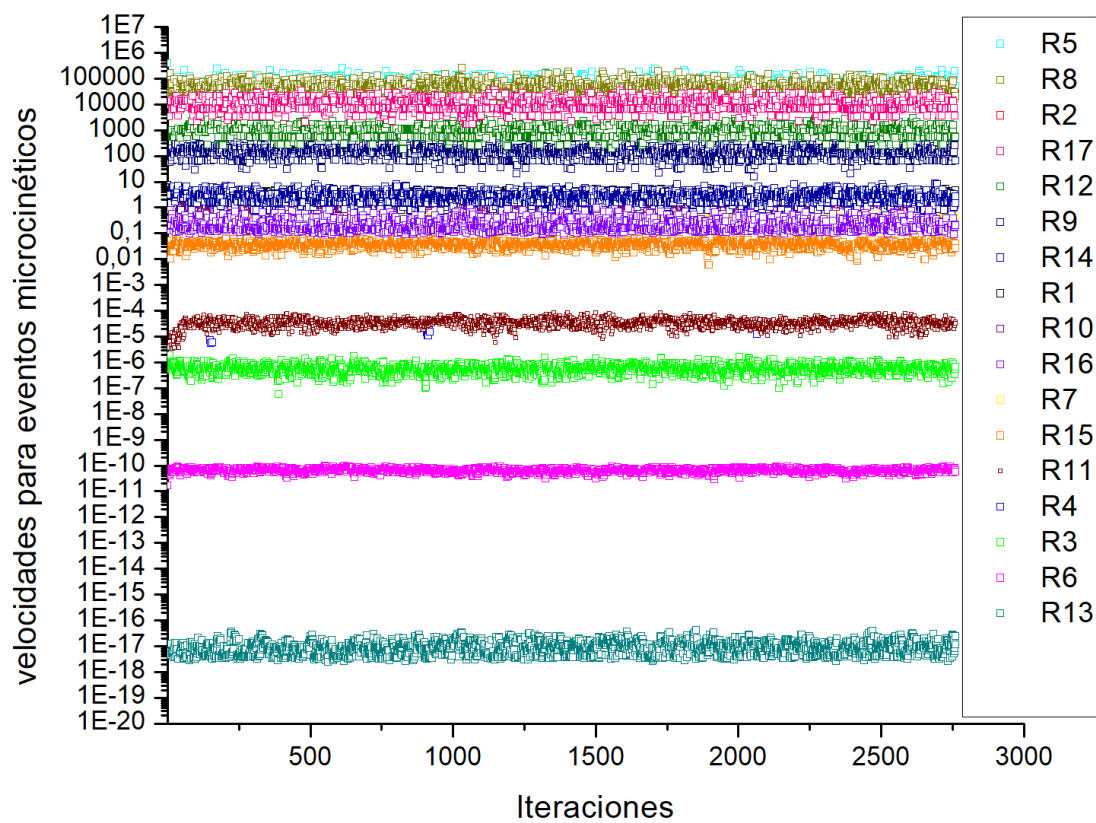


Figura 7.4: Velocidades por iteración de Monte Carlo para la metanación por el mecanismo de disociación asistida por hidrógeno a 300°C para el cristalito de 87.5 \AA .

Para el caso del cristalito de 87.5 Å, las reacciones que predominan en orden de mayor a menor son:

- $R5 = H_2 + 2* \rightarrow 2H*$
- $R8 = CHO* + * \rightarrow CO* + H*$
- $R2 = CO_2* \rightarrow CO_2 + *$
- $R17 = OH* + H* \rightarrow H_2O + 2*$
- $R12 = CH_2* + H* \rightarrow CH_3* + *$
- $R9 = CHO* + H* \rightarrow CH_2O* + *$
- $R14 = CH_3* + H* \rightarrow CH_4 + 2*$
- $R1 = CO_2 + * \rightarrow CO_2*$
- $R10 = CH_2O* + * \rightarrow CHO* + H*$
- $R16 = OH* + * \rightarrow O* + H*$
- $R7 = CO* + H* \rightarrow CHO* + *$
- $R15 = O* + H* \rightarrow OH* + *$
- $R11 = CH_2O* + * \rightarrow CH_2* + O*$
- $R4 = CO* + O* \rightarrow CO_2* + *$
- $R3 = CO_2* + * \rightarrow CO* + O*$
- $R6 = 2H* \rightarrow H_2 + 2*$
- $R13 = CH_3* + * \rightarrow CH_2* + H*$

Capítulo 8

Discusiones: Parte III

A diferencia de la Parte II de los resultados la difusión de hidrogenación se realizó exclusivamente en los sitios basales para evidenciar el comportamiento del catalizador en esta situación específica.

Comparando cuantitativamente los resultados se puede generar un ejercicio que evidencia la influencia de los sitios basales dentro del catalizador, para efectos positivos o negativos: En el caso de la disociación de CO asistida por hidrógeno para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$ se evidencia que para los resultados obtenidos en la Parte I en comparación a la Parte II, en donde se llenan con hidrógeno los sitios en donde ocurre disociación en un CO^* , existe un aumento en el $TOF(CH_4)$ de $254,24 \%$ y en comparación a la Parte III -Difusión sólo en sitios basales- de un $63,03 \%$ (Tabla 7.3 y 7.4). Estos resultados muestran una influencia cuantitativa con respecto a cuanto afectan los sitios basales dentro de la simulación. Para éste caso en particular se observa una dependencia del $24,79 \%$ calculado como el porcentaje de aumento con difusión en todo el cristalito como un 100% y a cuánto equivale la hidrogenación sólo en casos basales ($\frac{254,24 \cdot 100}{63,03}$). Realizando este procedimiento para cada uno de los resultados presentados, se tiene:

Tabla 8.1: Influencia de los sitios basales para el cristalito de $45,5 \text{ \AA}$

45.5 \AA	Influencia de los sitios basales [%]
Disociación directa de CO	12,11
Disociación de CO asistida por H	24,79

Tabla 8.2: Influencia de los sitios basales para el cristalito de $87,5 \text{ \AA}$

87.5 \AA	Influencia de los sitios basales [%]
Disociación directa de CO	13,44
Disociación de CO asistida por H	27,41

Recordando ahora que la construcción del cristalito otorga un porcentaje comparable con respecto a cada tipo de sitio (Ver Figura 2.4), siendo el porcentaje de sitios basales de

17,24% y 10,48% para el cristalito de 45.5 Å y 87.5 Å respectivamente , se puede observar que para casi todos los casos la influencia real, en el sentido de lo que debieran aportar los sitios activos basales dada la configuración de los cristalitos, es menor a la percibida dada la cinética y el método de Monte Carlo, exceptuando el caso de la disociación directa de CO para el cristalito de 45.5 Å en donde existen valores menores.

Luego de esto es importante dividir la influencia por el número de sitios activos analizados, para el caso del cristalito de 45,5 Å son 1914 y para el cristalito de 87,5 Å son 1896 sitios activos, para así obtener la influencia real por sitio activo.

Tabla 8.3: Influencia de los sitios basales para el cristalito de 45,5 Å por sitio activo.

45.5 Å	Influencia de los sitios basales [%]
Disociación directa de CO	$6,33 \cdot 10^{-03}$
Disociación de CO asistida por H	$1,30 \cdot 10^{-02}$

Tabla 8.4: Influencia de los sitios basales para el cristalito de 87,5 Å por sitio activo.

87.5 Å	Influencia de los sitios basales [%]
Disociación directa de CO	$7,09 \cdot 10^{-03}$
Disociación de CO asistida por H	$1,45 \cdot 10^{-02}$

En donde para cada sitio activo el valor de influencia dependiendo del tamaño debe ser $9,01 \cdot 10^{-03}$ para el cristalito de 45.5 Å y de $5,53 \cdot 10^{-03}$ para el cristalito de 87.5 Å valores obtenidos por dividir el porcentaje de sitios basales por la cantidad de sitios activos evaluados . Aquí se comprueba que la influencia cinética calculada es mayor además por cada uno de los sitios activos individuales.

Siguiendo la misma línea de análisis, evaluando por tipo de mecanismo utilizado se puede apreciar que la disociación de CO asistida por hidrógeno es altamente influenciada por la cinética más que la estructura siendo más del doble para el caso del cristalito de 87.5 Å ($5,53 \cdot 10^{-03}$ % vs. $1,45 \cdot 10^{-02}$ %), esto puede sugerir que en los sitios basales existan mayores cantidades de eventos , lo que en la práctica significaría que hay una tendencia latente de catalizar en los sitios de este tipo o en la interfaz soporte-catalizador y es favorable para este tipo de mecanismo. Para el caso de la disociación directa de CO se asemeja este efecto solo para el cristalito de 87.5 Å en donde el resultado de influencia cinético simulado es mayor al estructural.

Esto sugiere que los sitios basales cumplen un rol más importante que el resto de los sitios. Según recientes estudios realizadas por Vargas y colaboradores [77] en nanopartículas de níquel mono-dispersas utilizando ZrO_2 como soporte, muestran que la influencia del soporte es clave en la metanación, es más, es la interfase soporte catalizador la que determina la actividad cuando el soporte interviene en la catálisis , en el caso estudiado al no ser un soporte de ZrO_2 los resultados no muestran valores de actividad o no actividad sin embargo si lo hacen como una mayor influencia de los sitios basales dentro de la reacción. Por otro lado los resultados de Vargas muestran que un cristal muy grande no siente el efecto del soporte,

igual como la simulación sugiere, es más, para el cristalito 87.5 Å se tiene que disminuye el $TOF(CH_4)$ en vez de aumentar y el caso contrario ocurre efectivamente para el cristalito de 45.5 Å.

Con los resultados obtenidos en la Parte III se puede verificar la influencia de la interfase soporte-catalizador dentro de la catálisis con las condiciones de reacción con las que se trabajaron en un principio, aunque no sea exclusiva la reacción en los sitios basales, existe una mayor influencia dada la cinética y estructura del catalizador según el modelo planteado. Por otro lado el tamaño del cristalito desfavorece la reacción al aumentar de 45.5 Å a 87.5 Å, esto debido a la estructura del cristalito más grande en donde disminuye la cantidad de sitios basales.

Por otro lado, de los resultados obtenidos de las velocidades de reacción para el cristalito de 45.5 Å y 87.5 Å para uno de los cristallitos evaluados al final de una iteración de Monte Carlo, se puede observar que para el cristalito de 45.5 Å no se evidencian valores para cierto tipos de reacciones. No es coincidencia que las reacciones cuyos valores no aparecen sean las expresadas con cubrimiento condicional. Es importante aclarar que la no evidencia de valores no implica que las velocidades sean iguales a cero durante la reacción, dado que el valor obtenido es de 1 cristalito y no de la totalidad y además es calculado después de al menos 174 iteraciones (para el caso del cristalito de 45.5 Å) por lo que dentro de los datos no observados hay cambios en los valores de las velocidades debido a que existe generación de metano (reacción 14, Tabla 2.9) pero se mantiene igual a cero de todas formas en los casos observados. No obstante debido a que el cálculo del cubrimiento fraccional es el que mayormente desaparece, dadas las ecuaciones de generación de este cálculo se necesita una cantidad de especies adsorbidas y sitios con elementos superficiales y vecinos que puedan ser capaces de dar un valor distinto de cero, además dado el algoritmo con cálculo de probabilidades logarítmicos, las probabilidades que son iguales a cero, numéricamente, igual pueden ocurrir, con esto se puede deducir que para el cristalito de 45.5 Å sigue habiendo un impedimento estérico dada la necesidad de sitios que la cinética de reacciones requiere. Se observa que para el cristalito de 87.5 Å existen valores para todas las micro cinéticas de reacción, se puede decir entonces que es un tamaño "suficiente" para poder expresar el modelo con mayor influencia cinética. Con esto se puede evidenciar también el por qué afecta menos la hidrogenación basal y la hidrogenación general al cristalito más grande, esto debido a que éste último está completamente influenciado por las 17 reacciones y al alterar la superficie, sólo cambian algunos valores a favor de la metanación, sin embargo para el caso de las reacciones micro cinéticas del cristalito de 45.5 Å, el efecto de tener un elemento inmediato repercute directamente en la probabilidad de tener un cubrimiento condicional distinto de cero.

Capítulo 9

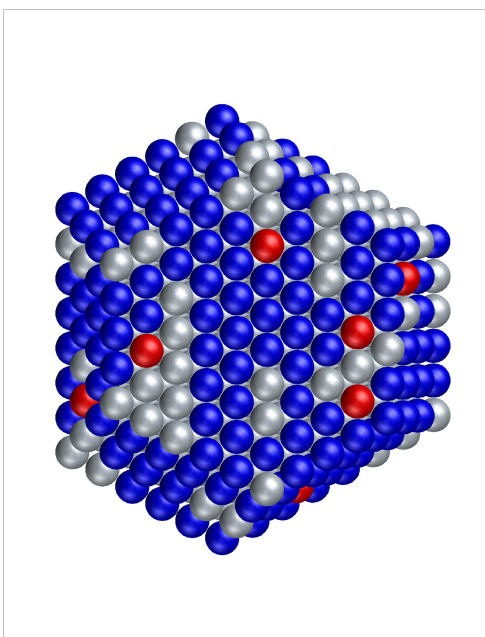
Simulación gráfica

Durante la simulación se presentaron resultados tales que mostraran el comportamiento de los cubrimientos superficiales. Se muestra a continuación el resultado representativo para el cristalito de 45.5 Å a 300°C.

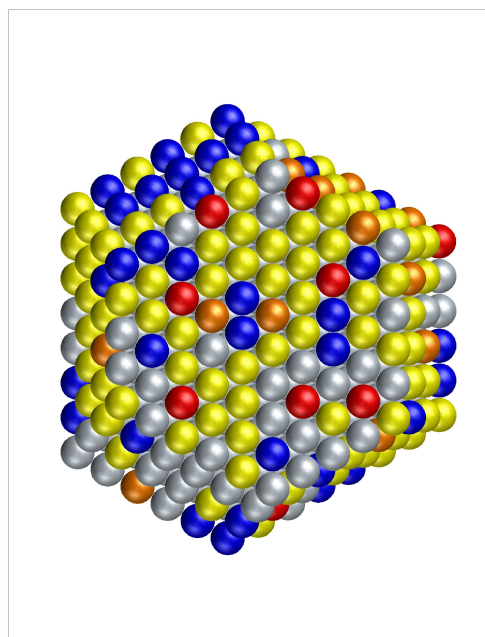
Al inicio de la simulación existe un aumento en la hidrogenación superficial, se destaca dentro de la Figura 9.1 la hidrogenación del cristalito por el color azul, en gris están aquellos sitios vacíos, en rojo los que contiene CO_2 adsorbido y en amarillo aquellos en estado de transición. Al continuar la simulación en la superficie empiezan aparecer átomos de CH_4 denotados por el color naranja, al cabo de un periodo de tiempo, aumenta su presencia hasta llegar a un estado estacionario. Cabe destacar que la presencia de intermediarios puede considerarse elementos del tipo CH_X , el agua como subproducto y también aquellas disociaciones a partir del CO_2 como C^* y O^* , dependiendo del mecanismo que se evalúe, en éste caso a modo de ejemplo se muestra el de disociación directa de CO .

Para representar el resultado por iteración de Monte Carlo se desarrolló un programa en Visual Basic .Net en donde se muestra para cada temperatura el cubrimiento superficial pudiéndose seleccionar el elemento que se desea mostrar en pantalla tal como muestra la Figura 9.2.

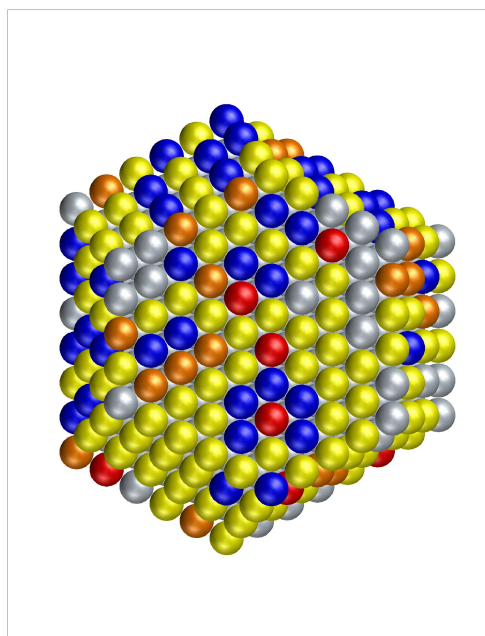
Dentro de los resultados de simulación de Monte Carlo se puede apreciar cómo el cubrimiento de la superficie comienza en todos los casos con el aumento del H superficial y a medida que el evento de adsorción de hidrógeno está presente comienza el proceso de formación de intermediarios hasta llegar a un pseudo estado estacionario. En la medida que se disminuye la temperatura, disminuye además la posibilidad de adsorber un CO_2 en la superficie. En general la simulación refleja lo que se espera derivado de las ecuaciones elementales de los mecanismos evaluados.



(a) Inicio de la simulación.



(b) Tiempo intermedio de la simulación.



(c) Tiempo final de la simulación.

Figura 9.1: Simulación de metanación de CO_2 para un cristalito de 45.5 \AA a 300° C .

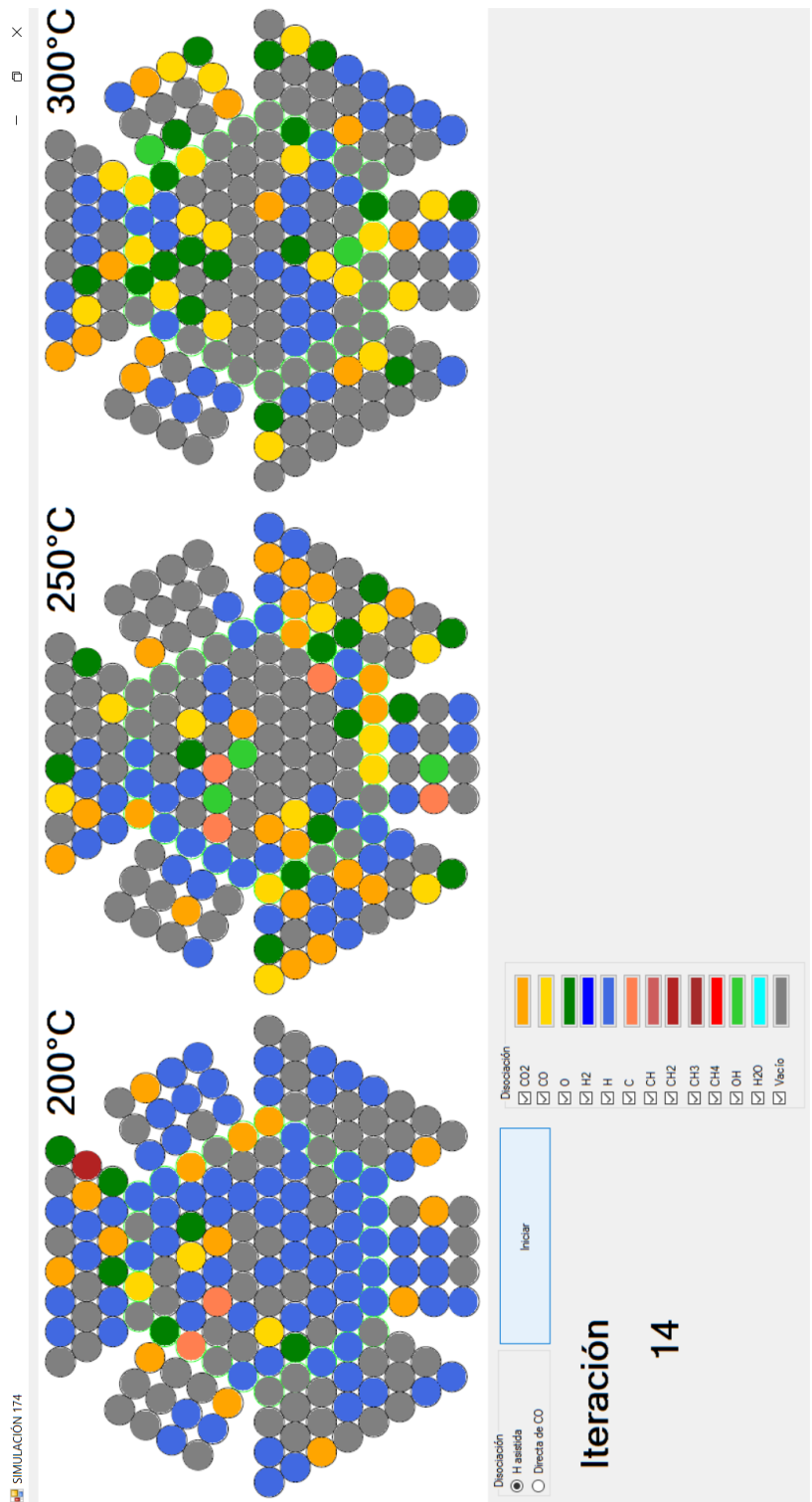


Figura 9.2: Simulación a tres temperaturas de cristalito de 45.5 Å por iteración de Monte Carlo

Conclusión

En base a lo expuesto anteriormente se puede concluir lo siguiente con respecto a la simulación de metanación de CO_2 mediante el método de Monte Carlo:

- Se generó el algoritmo que permite representar los mecanismos de metanación de CO_2 compuesto por 17 pasos elementales y simular los resultados para verificar el comportamiento superficial del catalizador a nivel microscópico.
- Se logró llegar a resultados de estado estacionario para las simulaciones manteniendo el concepto de dos mecanismos de metanación, el primero mediante la disociación directa de CO y el segundo mediante la disociación asistida por H .
- Se obtuvo el valor del $TOF(CH_4)$ con respecto al tiempo ajustado a la realidad dado el resultado de una iteración Monte Carlo para ambos mecanismos.
- Los resultados del comportamiento dado el cambio de los tamaños de los cristalitas y manteniendo la cantidad de sitios activos, muestran un desempeño más estable para la metanación de CO_2 mediante la disociación de CO asistida por hidrógeno además de lograr una mayor velocidad medida como $TOF(CH_4)$ para la mayoría de los casos en comparación al mecanismo de disociación directa de CO .
- Ambos mecanismos convergieron a su respectiva solución, en la comparación de variación de temperatura para los tres tamaños de cristalitas evaluados. Se observó que para los casos en los que se utilizaba el mecanismo de disociación de CO asistida por H se mostraba más uniforme la variación del $TOF(CH_4)$ con respecto a la temperatura, respetándose en general la predicción de $200^\circ C < 250^\circ C < 300^\circ C$.
- El comportamiento a una temperatura fija con variación de tamaños muestra una muy baja producción para los tamaños más pequeños. En el caso del mecanismo de disociación directa de CO al inicio de la reacción siempre se observó una subida rápida para el cristalito más grande de $87,5 \text{ \AA}$. En el caso del mecanismo de disociación asistida el cristalito mediano y el más grande se acercan en relación a la evolución inicial en el estado transiente.
- Se considera que el tamaño del cristalito impide la producción en los casos de cristalitas más pequeños debido a la necesidad de tener suficientes sitios vecinos para poder reaccionar. Al aumentar los tamaños, también aumentan el porcentaje de caras (1 1 1) las que pueden contener hasta 6 sitios vecinos, por lo que sea cual sea el mecanismo elegido, los cristalitas más chicos tiene una producción mas reducida y más demorada.
- La actividad de los cristalitas de $87,5 \text{ \AA}$ son menores a la de $45,5 \text{ \AA}$ debido a una mayor cantidad de eventos involucrados dentro de las reacciones micro cinéticas en los mecanismos de reacción y una menor influencia de los sitios basales.

- Los resultados muestran que los sitios basales del cristalito tienen un papel más importante que el resto de los sitios, por lo que se sugiere que la actividad dependerá de la interacción soporte-catalizador.

9.1. Recomendaciones

Como recomendaciones para un trabajo futuro e investigaciones en el tema, es interesante tomar los casos en los que se le asignen valores de coeficientes de sticking diferentes para cada tipo de sitio, es decir en los casos de que exista una adsorción en un sitio basal o un sitio vértice del cristalito se podría aumentar el valor del coeficiente de sticking, con la idea de diferenciar el comportamiento dependiendo del tipo de sitio a evaluar. Investigaciones recientes han demostrado que algunas reacciones se efectúan sólo en el límite entre el catalizador el soporte [77], por lo que al cambiar los coeficiente se puede tratar de simular éstas interacciones. Junto con ésto se puede cambiar las presiones parciales de los gases para evaluar el comportamiento del catalizador simulado a diferentes concentraciones de reactantes. Es importante también enfocarse en el soporte, para evaluar los casos en los que éste tome juego en la reacción, se imponga que la reacción ocurre en sitios de éste tipo o simular un comportamiento análogo que prediga el comportamiento superficial tanto en los cristalitos como en soporte. Por otro lado es importante poner en contexto el tema de la difusión superficial, en particular es interesante ver qué sucede con la difusión superficial del hidrógeno y ver cómo afecta una rápida difusión en los resultados de metanación. Utilizando un modelo en donde se replique la dinámica del hidrógeno dentro de la difusión se puede lograr de mejor manera éste objetivo. Otro aspecto destacable son los impedimentos estéricos y repulsiones que se puedan generar en la superficie del catalizador, por ejemplo dado que existe en un grupo de sitios activos en presencia de un oxígeno, evitar que se dividan más CO en las vecindades.

Se puede además investigar qué pasa en el estado transiente de temperatura con el modelo actual ya que en el trabajo realizado se consideró únicamente temperaturas isotermas, pudiéndose evaluar el comportamiento a través del tiempo al aumentar progresiva la temperatura.

El trabajo con la simulación de Monte Carlo tiene muchísimo potencial y posibilidades, se puede agregar envenenamiento de un sitio, síntesis por temperatura e inclusive como trabajos posteriores se recomienda acoplar el método utilizado a simulaciones de reactores catalíticos. Ésto puede ser posible ya que al obtener la $TOF(CH_4)$ se tiene una cuantificación aplicable a reacciones macroscópicas.

Bibliografía

- [1] ABDEL-MAGEED, A. M., ECKLE, S., ANFANG, H., AND BEHM, R. Selective co methanation in co 2-rich h 2 atmospheres over a ru/zeolite catalyst: The influence of catalyst calcination. *Journal of catalysis* 298 (2013), 148–160.
- [2] AKAMARU, S., SHIMAZAKI, T., KUBO, M., AND ABE, T. Density functional theory analysis of methanation reaction of co 2 on ru nanoparticle supported on tio 2 (101). *Applied Catalysis A: General* 470 (2014), 405–411.
- [3] ALDANA, P. U., OCAMPO, F., KOBL, K., LOUIS, B., THIBAUT-STARZYK, F., DATTURI, M., BAZIN, P., THOMAS, S., AND ROGER, A. Catalytic co 2 valorization into ch 4 on ni-based ceria-zirconia. reaction mechanism by operando ir spectroscopy. *Catalysis today* 215 (2013), 201–207.
- [4] ANDERSON, J. R., AND BOUDART, M. *Catalysis: science and technology*, vol. 11. Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] ANDERSSON, M., ABILD-PEDERSEN, F., REMEDIAKIS, I., BLIGAARD, T., JONES, G., ENGBÆK, J., LYTKEN, O., HORCH, S., NIELSEN, J. H., SEHESTED, J., ET AL. Structure sensitivity of the methanation reaction: H 2-induced co dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis* 255, 1 (2008), 6–19.
- [6] BASOLO, F., AND PEARSON, R. G. Mechanisms of inorganic reactions: a study of metal complexes in solution.
- [7] BEAUMONT, S. K., ALAYOGLU, S., SPECHT, C., KRUSE, N., AND SOMORJAI, G. A. A nanoscale demonstration of hydrogen atom spillover and surface diffusion across silica using the kinetics of co2 methanation catalyzed on spatially separate pt and co nanoparticles. *Nano letters* 14, 8 (2014), 4792–4796.
- [8] BEAUMONT, S. K., ALAYOGLU, S., SPECHT, C., MICHALAK, W. D., PUSHKAREV, V. V., GUO, J., KRUSE, N., AND SOMORJAI, G. A. Combining in situ nexafs spectroscopy and co2 methanation kinetics to study pt and co nanoparticle catalysts reveals key insights into the role of platinum in promoted cobalt catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 136, 28 (2014), 9898–9901.
- [9] BEULS, A., SWALUS, C., JACQUEMIN, M., HEYEN, G., KARELOVIC, A., AND RUIZ, P. Methanation of co 2: further insight into the mechanism over rh/ γ -al 2 o 3 catalyst.

Applied Catalysis B: Environmental 113 (2012), 2–10.

- [10] BIRD, G. Approach to translational equilibrium in a rigid sphere gas. *Physics of Fluids (1958-1988)* 6, 10 (1963), 1518–1519.
- [11] BLIGAARD, T., NØRSKOV, J., DAHL, S., MATTHIESEN, J., CHRISTENSEN, C., AND SEHESTED, J. The brønsted–evans–polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* 224, 1 (2004), 206–217.
- [12] BORODKO, Y., AND SOMORJAI, G. Catalytic hydrogenation of carbon oxides—a 10-year perspective. *Applied Catalysis A: General* 186, 1 (1999), 355–362.
- [13] CHORKENDORFF, I., AND NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. John Wiley & Sons, 2006.
- [14] DAI, J., AND ZHANG, J. Z. Steric effect in dissociative chemisorption of hydrogen on cu. *Surface science* 319, 1-2 (1994), 193–198.
- [15] DALEY, S., UTZ, A., TRAUTMAN, T., AND CEYER, S. Ethylene hydrogenation on ni (111) by bulk hydrogen. *Journal of the American Chemical Society* 116, 13 (1994), 6001–6002.
- [16] DARBY, M. R. The price of oil and world inflation and recession. *The American Economic Review* 72, 4 (1982), 738–751.
- [17] DARLING, G. R., AND HOLLOWAY, S. The dissociation of diatomic molecules at surfaces. *Reports on Progress in Physics* 58, 12 (1995), 1595.
- [18] DULUB, O., HEBENSTREIT, W., AND DIEBOLD, U. Imaging cluster surfaces with atomic resolution: the strong metal-support interaction state of pt supported on tio₂ (110). *Physical Review Letters* 84, 16 (2000), 3646.
- [19] ECKLE, S., ANFANG, H.-G., AND BEHM, R. J. Reaction intermediates and side products in the methanation of co and co₂ over supported ru catalysts in h₂-rich reformat gases†. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 4 (2010), 1361–1367.
- [20] ECKLE, S., DENKWITZ, Y., AND BEHM, R. Activity, selectivity, and adsorbed reaction intermediates/reaction side products in the selective methanation of co in reformat gases on supported ru catalysts. *Journal of Catalysis* 269, 2 (2010), 255–268.
- [21] ELAHIFARD, M. R., JIGATO, M. P., AND NIEMANTSVERDRIET, J. Direct versus hydrogen-assisted co dissociation on the fe (100) surface: a dft study. *ChemPhysChem* 13, 1 (2012), 89–91.
- [22] FAN, M.-T., MIAO, K.-P., LIN, J.-D., ZHANG, H.-B., AND LIAO, D.-W. Mg-al oxide supported ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas. *Applied Surface Science* 307 (2014), 682–688.
- [23] FICHTHORN, K. A., AND WEINBERG, W. H. Theoretical foundations of dynamical

- monte carlo simulations. *The Journal of chemical physics* 95, 2 (1991), 1090–1096.
- [24] FOGLER, H. S., ET AL. Elements of chemical reaction engineering.
- [25] FUJITA, S.-I., AND TAKEZAWA, N. Difference in the selectivity of co and co 2 methanation reactions. *Chemical Engineering Journal* 68, 1 (1997), 63–68.
- [26] GARBARINO, G., RIANI, P., MAGISTRI, L., AND BUSCA, G. A study of the methanation of carbon dioxide on ni/al 2 o 3 catalysts at atmospheric pressure. *international journal of hydrogen energy* 39, 22 (2014), 11557–11565.
- [27] GRACIA, F., AND WOLF, E. E. Monte carlo simulations of the effect of crystallite size on the activity of a supported catalyst. *Chemical Engineering Journal* 82, 1 (2001), 291–301.
- [28] GRACIA, F. J., AND WOLF, E. E. Non-isothermal dynamic monte carlo simulations of co oxidation on pt supported catalysts. *Chemical engineering science* 59, 22 (2004), 4723–4729.
- [29] GUERRERO, S., AND WOLF, E. Monte carlo simulation of stiff systems of catalytic reactions by sampling normally distributed rate probabilities. *AIChE journal* 55, 11 (2009), 3022–3025.
- [30] GUERRERO, S., AND WOLF, E. Kinetic monte carlo simulation of the preferential oxidation of co using normally distributed rate probabilities. *Chemical engineering science* 66, 20 (2011), 4477–4487.
- [31] GUO, M., AND LU, G. The effect of impregnation strategy on structural characters and co 2 methanation properties over mgo modified ni/sio 2 catalysts. *Catalysis Communications* 54 (2014), 55–60.
- [32] HARRIS, J., AND ANDERSSON, S. H 2 dissociation at metal surfaces. *Physical review letters* 55, 15 (1985), 1583.
- [33] HU, D., GAO, J., PING, Y., JIA, L., GUNAWAN, P., ZHONG, Z., XU, G., GU, F., AND SU, F. Enhanced investigation of co methanation over ni/al₂o₃ catalysts for synthetic natural gas production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 13 (2012), 4875–4886.
- [34] IBRAEVA, Z., NEKRASOV, N., GUDKOV, B., YAKERSON, V., BEISEMBAEVA, Z., GOLOSMAN, E., AND KIPERMAN, S. Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry* 26, 5 (1991), 584–588.
- [35] JACQUEMIN, M., BEULS, A., AND RUIZ, P. Catalytic production of methane from co 2 and h 2 at low temperature: insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today* 157, 1 (2010), 462–466.
- [36] JOHNSON, A., DALEY, S., UTZ, A., AND CEYER, S. The chemistry of bulk hydrogen: reaction of hydrogen embedded in nickel with adsorbed ch₃. *Science* 257, 5067 (1992),

- [37] KARELOVIC, A., AND RUIZ, P. Mechanistic study of low temperature co₂ methanation over rh/tio₂ catalysts. *Journal of catalysis* 301 (2013), 141–153.
- [38] KELVIN, L. I. nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 2, 7 (1901), 1–40.
- [39] KIM, H. Y., LEE, H. M., AND PARK, J.-N. Bifunctional mechanism of co₂ methanation on pd-mgo/sio₂ catalyst: independent roles of mgo and pd on co₂ methanation. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 15 (2010), 7128–7131.
- [40] KOPYSCINSKI, J., SCHILDHAUER, T. J., AND BIOLLAZ, S. M. Production of synthetic natural gas (sng) from coal and dry biomass—a technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89, 8 (2010), 1763–1783.
- [41] LEVENSPIEL, O., AND BARREIRO, G. T. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté, 2002.
- [42] LEVIN, I., AND BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society* 81, 8 (1998), 1995–2012.
- [43] LIU, J., YU, J., SU, F., AND XU, G. Intercorrelation of structure and performance of ni-mg/al₂o₃ catalysts prepared with different methods for syngas methanation. *Catalysis Science & Technology* 4, 2 (2014), 472–481.
- [44] LU, B., AND KAWAMOTO, K. Transition metal-rich mesoporous silicas and their enhanced catalytic properties. *Catalysis Science & Technology* 4, 12 (2014), 4313–4321.
- [45] LUKKIEN, J., SEGERS, J., HILBERS, P., GELTEN, R., AND JANSEN, A. Efficient monte carlo methods for the simulation of catalytic surface reactions. *Physical Review E* 58, 2 (1998), 2598.
- [46] MARWOOD, M., DOEPPER, R., AND RENKEN, A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions the catalytic hydrogenation of co₂. *Applied Catalysis A: General* 151, 1 (1997), 223–246.
- [47] MHADESHWAR, A., AND VLACHOS, D. Microkinetic modeling for water-promoted co oxidation, water-gas shift, and preferential oxidation of co on pt. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 39 (2004), 15246–15258.
- [48] MILLS, G. A., AND STEFFGEN, F. W. Catalytic methanation. *Catalysis Reviews* 8, 1 (1974), 159–210.
- [49] MORI, Y., MORI, T., MIYAMOTO, A., TAKAHASHI, N., HATTORI, T., AND MURAKAMI, Y. Support effect on surface reaction rates in carbon monoxide hydrogenation over supported rhodium catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* 93, 5 (1989), 2039–2043.

- [50] NØRSKOV, J. K., BLIGAARD, T., LOGADOTTIR, A., BAHN, S., HANSEN, L. B., BOLLINGER, M., BENGGAARD, H., HAMMER, B., SLJIVANCANIN, Z., MAVRIKAKIS, M., ET AL. Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* 209, 2 (2002), 275–278.
- [51] OJEDA, M., NABAR, R., NILEKAR, A. U., ISHIKAWA, A., MAVRIKAKIS, M., AND IGLESIA, E. Co activation pathways and the mechanism of fischer–tropsch synthesis. *Journal of Catalysis* 272, 2 (2010), 287–297.
- [52] OUTLOOK, A. E., ET AL. Energy information administration. *Department of Energy* (2010).
- [53] PAN, Q., PENG, J., SUN, T., WANG, S., AND WANG, S. Insight into the reaction route of co 2 methanation: Promotion effect of medium basic sites. *Catalysis Communications* 45 (2014), 74–78.
- [54] PAN, Q., PENG, J., WANG, S., AND WANG, S. In situ ftir spectroscopic study of the co 2 methanation mechanism on ni/ce 0.5 zr 0.5 o 2. *Catalysis Science & Technology* 4, 2 (2014), 502–509.
- [55] PANAGIOTOPOULOU, P., KONDARIDES, D. I., AND VERYKIOS, X. E. Mechanistic study of the selective methanation of co over ru/tio2 catalyst: Identification of active surface species and reaction pathways†. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 4 (2010), 1220–1230.
- [56] PARK, J.-N., AND MCFARLAND, E. W. A highly dispersed pd–mg/sio 2 catalyst active for methanation of co 2. *Journal of Catalysis* 266, 1 (2009), 92–97.
- [57] PHAM, T. H., DUAN, X., QIAN, G., ZHOU, X., AND CHEN, D. Co activation pathways of fischer–tropsch synthesis on χ -fe5c2 (510): direct versus hydrogen-assisted co dissociation. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 19 (2014), 10170–10176.
- [58] PIERSALL, S. D., AND ANDERSON, J. B. Direct monte carlo simulation of chemical reaction systems: Simple bimolecular reactions. *The Journal of chemical physics* 95, 2 (1991), 971–978.
- [59] PRAIRIE, M. R., RENKEN, A., HIGHFIELD, J. G., THAMPI, K. R., AND GRÄTZEL, M. A fourier transform infrared spectroscopic study of c02 methanation on supported ruthenium. *Journal of Catalysis* 129, 1 (1991), 130–144.
- [60] RAHMANI, S., REZAEI, M., AND MESHKANI, F. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -al 2 o 3 for co 2 methanation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 4 (2014), 1346–1352.
- [61] REESE, J., RAIMONDEAU, S., AND VLACHOS, D. Monte carlo algorithms for complex surface reaction mechanisms: efficiency and accuracy. *Journal of Computational Physics* 173, 1 (2001), 302–321.
- [62] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Syngas in perspective. *Catalysis today* 71, 3 (2002), 243–247.

- [63] ROTHAEDEL, M., ZANTHOFF, H., AND BAERNS, M. Formation of cho during interaction of co and h₂ on alumina-supported pd catalysts. *Catalysis letters* 28, 2-4 (1994), 321–328.
- [64] SABATIER, P., AND SENDERENS, J.-B. New synthesis of methane. *CR Acad. Sci. Paris* 134 (1902), 514–516.
- [65] SALMERON, M., GALE, R., AND SOMORJAI, G. Molecular beam study of the h₂–d₂ exchange reaction on stepped platinum crystal surfaces: Dependence on reactant angle of incidence. *The Journal of Chemical Physics* 67, 11 (1977), 5324–5334.
- [66] SALMERÓN, M., GALE, R., AND SOMORJAI, G. A modulated molecular beam study of the mechanism of the h₂–d₂ exchange reaction on pt (111) and pt (332) crystal surfaces. *The Journal of Chemical Physics* 70, 6 (1979), 2807–2818.
- [67] SCHILD, C., WOKAUN, A., AND BAIKER, A. Surface species in co₂ methanation over amorphous palladium/zirconia catalysts. *Journal of molecular catalysis* 69, 3 (1991), 347–357.
- [68] SERMON, P. A., AND BOND, G. C. Studies of hydrogen spillover. part 1.—study of the rate, extent and products of hydrogen spillover from platinum to the trioxides of tungsten and molybdenum. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 72 (1976), 730–744.
- [69] SHEN, W.-J., OKUMURA, M., MATSUMURA, Y., AND HARUTA, M. The influence of the support on the activity and selectivity of pd in co hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 213, 2 (2001), 225–232.
- [70] SHETTY, S., JANSEN, A. P., AND VAN SANTEN, R. A. Direct versus hydrogen-assisted co dissociation. *Journal of the American Chemical Society* 131, 36 (2009), 12874–12875.
- [71] SMITH, J. M., AND GÓMEZ, A. E. *Ingeniería de la cinética química*. Compañía Editorial Continental, 1968.
- [72] STOLTZE, P. Introduction to heterogeneous catalysis. *Concepts and Calculations, online* (2000).
- [73] STORSÆTER, S., CHEN, D., AND HOLMEN, A. Microkinetic modelling of the formation of c₁ and c₂ products in the fischer–tropsch synthesis over cobalt catalysts. *Surface Science* 600, 10 (2006), 2051–2063.
- [74] VAN DER LAAN, G. P., AND BEENACKERS, A. Kinetics and selectivity of the fischer–tropsch synthesis: a literature review. *Catalysis Reviews* 41, 3-4 (1999), 255–318.
- [75] VANNICE, M. The catalytic synthesis of hydrocarbons from h₂co mixtures over the group viii metals: Ii. the kinetics of the methanation reaction over supported metals. *Journal of Catalysis* 37, 3 (1975), 462–473.
- [76] VANNICE, M. A., AND JOYCE, W. H. *Kinetics of catalytic reactions*, vol. 134. Springer,

2005.

- [77] VARGAS, E., ROMERO-SÁEZ, M., DENARDIN, J., AND GRACIA, F. The ultrasound-assisted synthesis of effective monodisperse nickel nanoparticles: magnetic characterization and its catalytic activity in co₂ methanation. *New Journal of Chemistry* 40, 9 (2016), 7307–7310.
- [78] VLACHOS, D. Stochastic modeling of chemical microreactors with detailed kinetics—induction times and ignitions of h₂ in air. *Chemical engineering science* 53, 1 (1998), 157–168.
- [79] VOTER, A. F. Introduction to the kinetic monte carlo method. In *Radiation Effects in Solids*. Springer, 2007, pp. 1–23.
- [80] WANG, B., DING, G., SHANG, Y., LV, J., WANG, H., WANG, E., LI, Z., MA, X., QIN, S., AND SUN, Q. Effects of moo₃ loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst moo₃/γ-al₂o₃. *Applied Catalysis A: General* 431 (2012), 144–150.
- [81] WENTRCEK, P. R., WOOD, B. J., AND WISE, H. The role of surface carbon in catalytic methanation. *Journal of catalysis* 43, 1 (1976), 363–366.
- [82] ZHANG, G., SUN, T., PENG, J., WANG, S., AND WANG, S. A comparison of ni/sic and ni/al₂o₃ catalyzed total methanation for production of synthetic natural gas. *Applied Catalysis A: General* 462 (2013), 75–81.

Anexos

Anexos A

Anexo I: Ejemplo de código

A.1. Algoritmo Monte Carlo

Se presenta el programa principal para el uso del algoritmo. A modo de ejemplo se muestra el caso de simulación de tres cristalitas de 630 sitios activos cada uno para una temperatura de $573,15^{\circ}K$. Se requiere tener las matrices de trabajo ya inicializadas para proceder con la simulación.

```
1 %% Montecarlo sin repeticion
2 clear all
3 %limpio los datos
4 load matriz0pc
5 %cargo la matriz de trabajo de 10 cristales a 0% prellenado
6 MATRIX=matriz;
7 %% Parametros
8 T=300+273.15;           %K
9
10 % Inicializo los ratios
11 R1=0;
12 R2=0;
13 R3=0;
14 R4=0;
15 R5=0;
16 R6=0;
17 R7=0;
18 R8=0;
19 R9=0;
20 R10=0;
21 R11=0;
22 R12=0;
23 R13=0;
24 R14=0;
25 R15=0;
26 R16=0;
27 R17=0;
28
```

```

29 %% Montecarlo
30 ss=0;
31 %Booleano
32 %...


---


33 % CO2 1
34 % CO 2
35 % O 3
36 % H2 4
37 % H 5
38 % C 6
39 % CH 7
40 % CH2 8
41 % CH3 9
42 % CH4 10
43 % OH 11
44 % H2O 12
45 % ninguno 13
46 %...


---


47 n_crist=3;
48 NElementos=13; %N de elementos a considerar
49 nsitios=630; %N de sitios en un cristal
50 Montecarlos=1000; %N de iteraciones a asignar
51 MMonte=zeros(Montecarlos,2); %Aqui se guardan los resultados
52 % MMonte=(MolCH4,tiempo)
53
54 %% Inicializamos parametros
55 iteracion=0;
56 tiempo=0;
57 MCH4=0;
58
59 %% Parametros para graficar
60 %...


---


61 x=1:1:31;
62 y=x;
63 PLOT=ones(31,31);
64 PLOT=PLOT*-1;
65 %...


---


66
67 aviobj = avifile('T300v1.avi','compression','None');
68
69
70 while ss==0
71
72 PCO2=(0.3)*101325; % Pa
73 PH2=(0.12)*101325; % Pa
74 %...


---



```

```

75 % seleccionar cristalito aleatoriamente
76 OrdCrist=randomsr(1,n_crist,n_crist);
77 %...


---


78 % visitar los sitios aleatoriamente
79 OrdSit=randomsr(1,length(MATRIX(1, :, 1)),length(MATRIX(1, :, 1)));
80 %...


---


81 for i=1:n_crist
82
83 for j=1:nsitios
84 % S es un sitio para el orden "j" dentro del cristal y para el cristal "i...
85 S=MATRIX(:,OrdSit(j),OrdCrist(i));
86
87 %% Ejemplo matriz
88 %
89 % IdParticula  posx    posy    Tipo    estado  Elemento    n ...
90 %           1      9      1      0      7      7      3
91 %
92
93 %% Ejemplo rel
94 %
95
96 % IdParticula  relacionado relacionado relacionado relacionado ...
97 %           1      0      2      10      9      0      0 ...
98 %
99
100 [R1 R2 R3 R4 R5 R6 R7 R8 R9 R10 R11 R12 R13 R14 R15 R16 R17]=calcR(T,...
101 MATRIX,OrdCrist,PCO2,PH2,rel);
102 PP=calcProb([R1 R2 R3 R4 R5 R6 R7 R8 R9 R10 R11 R12 R13 R14 R15 R16 R17...
103 ]);
104 RR=[R1 R2 R3 R4 R5 R6 R7 R8 R9 R10 R11 R12 R13 R14 R15 R16 R17];
105 event=calcevent(PP);
106 total=sum(RR);
107 if total==0
108 else
109     if EO(S)==1
110 %% Sitio lleno
111 switch event
112     % elements
113 %% Calculos de sitios
114 %...


---


114 % CO2      1
115 % CO      2
116 % O      3
117 % H2     4
118 % H      5

```

```

119 % C          6 -----
120 % CH         7 -----
121 % CH2        8
122 % CH3        9
123 % CH4       10
124 % OH        11
125 % H2O       12
126 % ninguno   13
127 % CHO       6
128 % CH2O      7
129 %...

130
131 %events
132 % 1 : CO_2+S ?CO_2?S
133 % 2 : CO_2?S?CO_2+S
134 % 3 : CO_2?S+S ?CO?S+OS
135 % 4 : CO?S+OS?CO_2?S+S
136 % 5 : H_2+2S?2H?S
137 % 6 : 2H?S?H_2+2S
138 % 7 : CO?S+H?S ?CHO?S+S
139 % 8 : CHO?S+S ?CO?S+H?S
140 % 9 : CHO?S+H?S?CH_2 O?S+S
141 % 10: CH_2 O?S+S?CHO?S+H?S
142 % 11: CH_2 O?S+S?CH_2?S+O?S
143 % 12: CH_2?S+H?S?CH_3?S+S
144 % 13: CH_3?S+S ?CH_2?S+H?S
145 % 14: CH_3?S+H?S?CH_4+2S
146 % 15: O?S+H?S ?OH?S+S
147 % 16: OH?S+S?O?S+H?S
148 % 17: OH?S+H?S?H_2 O+2S
149
150 case 1
151     % 1 : CO_2+S ?CO_2?S
152     %sitio lleno -> no hay absorcion
153 case 2
154     % 2 : CO_2?S?CO_2+S
155     % si es un co2 puede desorber
156     if S(4)==1
157         MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
158         tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
159     end
160 case 3
161     % 3 : CO_2?S+S ?CO?S+OS
162     % si es co2 y hay un sitio vacio entonces ocurre
163     if S(4)==1
164         c=0;
165         for k=2:S(6)+1
166             if c==0
167                 id=S(1);
168                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
169                 if bool ==13
170                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=2;
171                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=3;
172                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));

```

```

173         c=1;
174     end
175         end
176
177     end
178     end
179 case 4
180     % 4 : CO?S+OS?CO_2?S+S
181     % si es CO o es O veo si esta el otro
182     switch S(4)
183     case 2 %co
184         c=0;
185         for k=2:S(6)+1
186             if c==0
187                 id=S(1);
188                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
189                 if bool ==3
190                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=1;
191                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
192                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
193                     c=1;
194                 end
195             end
196
197         end
198
199     case 3 %o
200         c=0;
201         for k=2:S(6)+1
202             if c==0
203                 id=S(1);
204                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
205                 if bool ==2
206                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
207                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=1;
208                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
209                     c=1;
210                 end
211             end
212
213         end
214
215     end
216
217
218 case 5
219 % 5 : H_2+2S?2H?S
220 % sitio lleno, no pasa nada
221 case 6
222 % 6 : 2H?S?H_2+2S
223 % si es un H y hay otro H desorbe
224     if S(4)==5
225         c=0;
226         for k=2:S(6)+1
227             if c==0
228                 id=S(1);

```



```

229         bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
230     if bool ==5
231         MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
232         MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
233         tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
234         c=1;
235     end
236     end
237
238     end
239 end
240
241 case 7
242 % 7 : CO?S+H?S ?CHO?S+S
243 % si es Co o H ocurre
244     switch S(4)
245     case 2 %co
246         c=0;
247         for k=2:S(6)+1
248             if c==0
249                 id=S(1);
250                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
251                 if bool ==5
252                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=6;
253                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
254                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
255                     c=1;
256                 end
257             end
258
259         end
260
261     case 5 %H
262         c=0;
263         for k=2:S(6)+1
264             if c==0
265                 id=S(1);
266                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
267                 if bool ==2
268                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
269                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=6;
270                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
271                     c=1;
272                 end
273             end
274
275         end
276
277     end
278
279 case 8
280 % 8 : CHO?S+S ?CO?S+H?S
281 % si es CHO y hay un sitio, ocurre
282
283     if S(4)==6
284         c=0;

```

```

285     for k=2:S(6)+1
286         if c==0
287             id=S(1);
288             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
289         if bool ==13
290             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=2;
291             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=5;
292             tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
293             c=1;
294         end
295     end
296
297     end
298     end
299
300 case 9
301 % 9 : CHO?S+H?S?CH_2 O?S+S
302 % si es cho o un H veo
303 switch S(4)
304     case 6 %cho
305         c=0;
306         for k=2:S(6)+1
307             if c==0
308                 id=S(1);
309                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
310             if bool ==5
311                 MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=7;
312                 MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
313                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
314                 c=1;
315             end
316         end
317
318     end
319
320 case 5 %H
321     c=0;
322     for k=2:S(6)+1
323         if c==0
324             id=S(1);
325             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
326         if bool ==6
327             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
328             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=7;
329             tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
330             c=1;
331         end
332     end
333
334     end
335
336     end
337
338 case 10
339 % 10: CH_2 O?S+S?CHO?S+H?S
340 % si es ch2o y hay un vacio ocurre

```

```

341         if S(4)==7
342             c=0;
343         for k=2:S(6)+1
344             if c==0
345                 id=S(1);
346                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
347                 if bool ==13
348                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=6;
349                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=5;
350                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
351                 c=1;
352             end
353         end
354
355     end
356 end
357
358 case 11
359     % 11: CH2 O?S+S?CH2?S+O?S
360     %si es ch2o pasa
361 if S(4)==7
362     c=0;
363     for k=2:S(6)+1
364         if c==0
365             id=S(1);
366             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
367             if bool ==13
368                 MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=8;
369                 MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=3;
370             tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
371             c=1;
372         end
373     end
374
375     end
376 end
377
378 case 12
379     % 12: CH2?S+H?S?CH3?S+S
380     % si es CH2 o H pasa 8/5
381     switch S(4)
382     case 8 %ch
383         c=0;
384         for k=2:S(6)+1
385             if c==0
386                 id=S(1);
387                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
388                 if bool ==5
389                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=9;
390                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
391                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
392                 c=1;
393             end
394         end
395
396     end

```

```

397
398     case 5 %h
399         c=0;
400     for k=2:S(6)+1
401         if c==0
402             id=S(1);
403             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
404         if bool ==8
405             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
406             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=9;
407         tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
408         c=1;
409     end
410     end
411
412     end
413
414     end
415
416
417 case 13
418     % 13: CH_3?S+S ?CH_2?S+H?S
419     % si es Ch3 + vacio pasa
420     if S(4)==9
421         c=0;
422     for k=2:S(6)+1
423         if c==0
424             id=S(1);
425             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
426         if bool ==13
427             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=8;
428             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=5;
429         tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
430         c=1;
431     end
432     end
433
434     end
435     end
436
437 case 14
438     % 14: CH_3?S+H?S?CH_4+2S
439     % si es CH3 o H pasa 9/5
440     switch S(4)
441     case 9 %ch3
442         c=0;
443     for k=2:S(6)+1
444         if c==0
445             id=S(1);
446             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
447         if bool ==5
448             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
449             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
450         tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
451         MCH4=MCH4+1;
452         c=1;

```

```

453         end
454             end
455
456     end
457
458     case 5 %h
459         c=0;
460     for k=2:S(6)+1
461         if c==0
462             id=S(1);
463             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
464         if bool ==9
465             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
466             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
467             tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
468             MCH4=MCH4+1;
469             c=1;
470         end
471             end
472
473     end
474
475     end
476
477     case 15
478         % 15: O?S+H?S ?OH?S+S
479         % si es O o H ocurre 3/5
480         switch S(4)
481             case 3 %O
482                 c=0;
483             for k=2:S(6)+1
484                 if c==0
485                     id=S(1);
486                     bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
487                 if bool ==5
488                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=11;
489                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
490                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
491                     c=1;
492                 end
493                     end
494
495             end
496
497             case 5 %h
498                 c=0;
499             for k=2:S(6)+1
500                 if c==0
501                     id=S(1);
502                     bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
503                 if bool ==3
504                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
505                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=11;
506                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
507                     c=1;
508                 end

```

```

509         end
510
511     end
512
513     end
514
515 case 16
516     % 16: OH?S+S?O?S+H?S
517     % si es oh + vacio pasa
518     if S(4)==11
519         c=0;
520         for k=2:S(6)+1
521             if c==0
522                 id=S(1);
523                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
524                 if bool ==13
525                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=3;
526                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=5;
527                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
528                     c=1;
529                 end
530             end
531         end
532     end
533     end
534
535 case 17
536     % 17: OH?S+H?S?H_2O+2S
537     % si es OH o H ocurre 11/5
538     switch S(4)
539     case 11 %OH
540         c=0;
541         for k=2:S(6)+1
542             if c==0
543                 id=S(1);
544                 bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
545                 if bool ==5
546                     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
547                     MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
548                     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
549                     c=1;
550                 end
551             end
552         end
553     end
554
555 case 5 %h
556     c=0;
557     for k=2:S(6)+1
558         if c==0
559             id=S(1);
560             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
561             if bool ==11
562                 MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=13;
563                 MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=13;
564                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));

```

```

565             c=1;
566             end
567             end
568
569         end
570
571     end
572
573 end
574 else
575 %% Sitio vacio
576 % elements
577 %...

```

```

578 % CO2      1
579 % CO       2
580 % O        3
581 % H2       4
582 % H        5
583 % C        6 ——
584 % CH       7 ——
585 % CH2      8
586 % CH3      9
587 % CH4     10
588 % OH      11
589 % H2O     12
590 % ninguno 13
591 % CHO      6
592 % CH2O    7
593 %...

```

```

594
595 %events
596 % 1 : CO_2+S ?CO_2?S
597 % 2 : CO_2?S?CO_2+S
598 % 3 : CO_2?S+S ?CO?S+OS
599 % 4 : CO?S+OS?CO_2?S+S
600 % 5 : H_2+2S?2H?S
601 % 6 : 2H?S?H_2+2S
602 % 7 : CO?S+H?S ?CHO?S+S
603 % 8 : CHO?S+S ?CO?S+H?S
604 % 9 : CHO?S+H?S?CH_2 O?S+S
605 % 10: CH_2 O?S+S?CHO?S+H?S
606 % 11: CH_2 O?S+S?CH_2?S+O?S
607 % 12: CH_2?S+H?S?CH_3?S+S
608 % 13: CH_3?S+S ?CH_2?S+H?S
609 % 14: CH_3?S+H?S?CH_4+2S
610 % 15: O?S+H?S ?OH?S+S
611 % 16: OH?S+S?O?S+H?S
612 % 17: OH?S+H?S?H_2 O+2S
613
614 switch event
615     case 1
616         % 1 : CO_2+S ?CO_2?S

```

```

617     % esta vacio por lo tanto absorcion
618     MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=1;
619     tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
620
621 case 2
622     % 2 : CO_2+S?CO_2+S
623     %esta vacio... no pasa
624
625 case 3
626     % 3 : CO_2+S+S ?CO?S+OS
627     % si hay un CO2 ocurre
628     c=0;
629     for k=2:S(6)+1
630         if c==0
631             id=S(1);
632             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
633             if bool ==1
634                 MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=3;
635                 MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=2;
636                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
637                 c=1;
638             end
639         end
640
641     end
642
643 case 4
644     % 4 : CO?S+OS?CO_2?S+S
645     %esta vacio... no pasa
646
647 case 5
648     % 5 : H_2+2S?2H?S
649     % si hay otro sitio vacio, ocurre
650     c=0;
651     for k=2:S(6)+1
652         if c==0
653             id=S(1);
654             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
655             if bool ==13
656                 MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=5;
657                 MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=5;
658                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
659                 c=1;
660             end
661         end
662
663     end
664
665 case 6
666     % 6 : 2H?S?H_2+2S
667     %esta vacio... no pasa
668
669 case 7
670     % 7 : CO?S+H?S ?CHO?S+S
671     %esta vacio... no pasa
672

```



```

673
674 case 8
675 % 8 : CHO?S+S ?CO?S+H?S
676 % si hay un CHO ocurre
677 c=0;
678 for k=2:S(6)+1
679     if c==0
680         id=S(1);
681         bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
682         if bool ==6
683             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=5;
684             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=2;
685             tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
686             c=1;
687         end
688     end
689
690 end
691
692 case 9
693 % 9 : CHO?S+H?S?CH_2 O?S+S
694 %esta vacio... no pasa
695
696 case 10
697 % 10: CH_2 O?S+S?CHO?S+H?S
698 % si hay un CH2O ocurre
699 c=0;
700 for k=2:S(6)+1
701     if c==0
702         id=S(1);
703         bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
704         if bool ==7
705             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=5;
706             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=6;
707             tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
708             c=1;
709         end
710     end
711
712 end
713
714 case 11
715 % 11: CH_2 O?S+S?CH_2?S+O?S
716 % si hay un CH2O ocurre
717 c=0;
718 for k=2:S(6)+1
719     if c==0
720         id=S(1);
721         bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
722         if bool ==7
723             MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=3;
724             MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=8;
725             tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
726             c=1;
727         end
728     end

```

```

729
730     end
731
732
733 case 12
734     % 12: CH2?S+H?S?CH3?S+S
735     %esta vacio... no pasa
736
737 case 13
738     % 13: CH3?S+S ?CH2?S+H?S
739     % si hay un CH3 ocurre
740     c=0;
741     for k=2:S(6)+1
742         if c==0
743             id=S(1);
744             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
745             if bool ==9
746                 MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=5;
747                 MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=8;
748                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
749                 c=1;
750             end
751         end
752     end
753
754
755
756 case 14
757     % 14: CH3?S+H?S?CH4+2S
758     %esta vacio... no pasa
759
760 case 15
761     % 15: O?S+H?S ?OH?S+S
762     %esta vacio... no pasa
763
764 case 16
765     % 16: OH?S+S?O?S+H?S
766     % si hay un OH ocurre
767     c=0;
768     for k=2:S(6)+1
769         if c==0
770             id=S(1);
771             bool=MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i));
772             if bool ==11
773                 MATRIX(4,S(1),OrdCrist(i))=5;
774                 MATRIX(4,rel(k,id,OrdCrist(i)),OrdCrist(i))=3;
775                 tiempo=tiempo-log(rand(1))/(sum(RR)*S(6));
776                 c=1;
777             end
778         end
779     end
780
781
782 case 17
783     % 18: OH?S+H?S?H2 O+2S
784     %esta vacio... no pasa

```

```

785
786 end
787     end
788
789
790 end
791
792 end
793
794 end
795
796
797 iteracion=iteracion+1;
798 MMonte(iteracion,1)=MMonte(iteracion,1)+MCH4 ;
799 MMonte(iteracion,2)=MMonte(iteracion,2)+tiempo ;
800
801
802 display(iteracion)
803
804 if iteracion==1
805     % M1
806     colormap(jet)
807     subplot(2,2,1)
808     for k=1:630
809         x1=MATRIX(2,k,1);
810         y1=MATRIX(3,k,1);
811         vall=MATRIX(4,k,1);
812         PLOT(x1,y1)=vall;
813     end
814     p=surf(x,y,PLOT);
815     colorbar;
816     view ( 2 )
817
818     % M2
819     subplot(2,2,2)
820     for k=1:630
821         x1=MATRIX(2,k,2);
822         y1=MATRIX(3,k,2);
823         vall=MATRIX(4,k,2);
824         PLOT(x1,y1)=vall;
825     end
826     p2=surf(x,y,PLOT);
827     colorbar;
828     view ( 2 )
829
830     % M3
831     subplot(2,2,3)
832     for k=1:630
833         x1=MATRIX(2,k,3);
834         y1=MATRIX(3,k,3);
835         vall=MATRIX(4,k,3);
836         PLOT(x1,y1)=vall;
837     end
838     p3=surf(x,y,PLOT);
839     colorbar;
840     view ( 2 )

```

```

841
842 else
843     for k=1:630
844         x1=MATRIX(2,k,1);
845         y1=MATRIX(3,k,1);
846         val1=MATRIX(4,k,1);
847         PLOT(x1,y1)=val1;
848     end
849 set(p,'Zdata',PLOT);
850     for k=1:630
851         x1=MATRIX(2,k,2);
852         y1=MATRIX(3,k,2);
853         val1=MATRIX(4,k,2);
854         PLOT(x1,y1)=val1;
855     end
856 set(p2,'Zdata',PLOT);
857     for k=1:630
858         x1=MATRIX(2,k,3);
859         y1=MATRIX(3,k,3);
860         val1=MATRIX(4,k,3);
861         PLOT(x1,y1)=val1;
862     end
863 set(p3,'Zdata',PLOT);
864 end
865 pause(0.0000001)
866
867 aviobj = addframe(aviobj,gcf);
868 drawnow
869
870
871
872     if iteracion==Montecarlos
873         ss=1;
874         viobj = close(aviobj);
875     end
876 end
877
878 save 630CRIST1000MC300Tv1
879
880 %% Grafico TOF
881
882 figure
883 p=plot(MMonte(:,2),MMonte(:,1)./(n_crist*MMonte(:,2)));
884
885 xlswrite('tiempo.xls',MMonte(:,2),'datos','A1:A1001');
886
887 xlswrite('CH4.xls',MMonte(:,1),'datos','A1:A1001');

```

A.1.1. Cálculo de eventos

La siguiente función se utiliza para realizar el cálculo de el evento que va a ocurrir dada la comparación con un número aleatorio y las probabilidades logarítmicas que se entregan como un arreglo de valores (PP) .

```

1 function ev=calcevent(PP)
2 %events
3 % 1 : CO_2+S ?CO_2?S
4 % 2 : CO_2?S?CO_2+S
5 % 3 : CO_2?S+S ?CO?S+OS
6 % 4 : CO?S+OS?CO_2?S+S
7 % 5 : H_2+2S?2H?S
8 % 6 : 2H?S?H_2+2S
9 % 7 : CO?S+H?S ?CHO?S+S
10 % 8 : CHO?S+S ?CO?S+H?S
11 % 9 : CHO?S+H?S?CH_2 O?S+S
12 % 10: CH_2 O?S+S?CHO?S+H?S
13 % 11: CH_2 O?S+S?CH_2?S+O?S
14 % 12: CH_2?S+H?S?CH_3?S+S
15 % 13: CH_3?S+S ?CH_2?S+H?S
16 % 14: CH_3?S+H?S?CH_4+2S
17 % 15: O?S+H?S ?OH?S+S
18 % 16: OH?S+S?O?S+H?S
19 % 17: OH?S+H?S?H_2 O+2S
20 total=sum(PP);
21 random1=rand(1);
22 ev=0;
23 if random1<PP(1)/total
24     ev=1;
25 elseif random1<(PP(1)+PP(2))/total
26     ev=2;
27 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3))/total
28     ev=3;
29 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4))/total
30     ev=4;
31 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5))/total
32     ev=5;
33 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6))/total
34     ev=6;
35 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7))/total
36     ev=7;
37 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8))/total
38     ev=8;
39 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9))/...
40     total
41     ev=9;
42 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
43     (10))/total
44     ev=10;
45 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
46     (10)+PP(11))/total
47     ev=11;
48 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
49     (10)+PP(11)+PP(12))/total
50     ev=12;
51 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
52     (10)+PP(11)+PP(12)+PP(13))/total
53     ev=13;
54 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
55     (10)+PP(11)+PP(12)+PP(13)+PP(14))/total
56     ev=14;

```

```

51 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
    (10)+PP(11)+PP(12)+PP(13)+PP(14)+PP(15))/total
52     ev=15;
53 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
    (10)+PP(11)+PP(12)+PP(13)+PP(14)+PP(15)+PP(16))/total
54     ev=16;
55 elseif random1<(PP(1)+PP(2)+PP(3)+PP(4)+PP(5)+PP(6)+PP(7)+PP(8)+PP(9)+PP...
    (10)+PP(11)+PP(12)+PP(13)+PP(14)+PP(15)+PP(16)+PP(17))/total
56     ev=17;
57
58 end
59
60 end

```

A.1.2. Cálculo de probabilidades

En esta función se calculan las probabilidades según la transformada logarítmica. Como parámetro de entrada se le entrega un arreglo (RR) con los valores de las velocidades para un mecanismo determinado.

```

1 function PP=calcProb(RR)
2 e=0;
3 P1=-0.1;
4 P2=-0.1;
5 P3=-0.1;
6 P4=-0.1;
7 P5=-0.1;
8 P6=-0.1;
9 P7=-0.1;
10 P8=-0.1;
11 P9=-0.1;
12 P10=-0.1;
13 P11=-0.1;
14 P12=-0.1;
15 P13=-0.1;
16 P14=-0.1;
17 P15=-0.1;
18 P16=-0.1;
19 P17=-0.1;
20 PP=[P1 P2 P3 P4 P5 P6 P7 P8 P9 P10 P11 P12 P13 P14 P15 P16 P17];
21 while sum(PP>0)<17
22     e=e+1;
23 for i=1:17
24 PP(i)=log(RR(i)+e)/(sum(log(RR+e)));
25 end
26 end
27
28
29
30
31 end

```

A.1.3. Cálculo de velocidades

Esta función tiene como variable de entrada la temperatura de reacción(T), la matriz de trabajo del cristalito ($MATRIX$), la que tiene profundidad de acuerdo al número de cristalitos a evaluar. Se entrega el número de cristalitos en el que se está trabajando ($cris$). Se debe ingresar además las presiones parciales de los gases a reaccionar (PCO_2 , PH_2) y la matriz relacional (rel) que indica los Id de los vecinos para un sitio determinado.

```
1 function [R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10,R11,R12,R13,R14,R15,R16,R17]=...
   calcR(T,MATRIX,cris,PCO2,PH2,rel)
2
3 %% Parametros
4 NS=2*10^(-9);           %sites/m2
5 kb=1.3806488*10^(-23); %J/(K*Atomo)
6 R=8.314472;            %J/(mol*k)
7 AV=6.022*10^23;       % atom/mol
8 STKCo2=1.95*10^-1;    %sticking co2
9 STKH2=1.29*10^-1 ;    %stiking h2
10
11
12 %% Calculos de sitios
13 %...
14 %   CO2           1
15 %   CO            2
16 %   O             3
17 %   H2            4
18 %   H             5
19 %   C             6 -----
20 %   CH            7 -----
21 %   CH2           8
22 %   CH3           9
23 %   CH4          10
24 %   OH           11
25 %   H2O          12
26 %   ninguno     13
27 %   CHO          6
28 %   CH2O        7
29 %...
30 %% Condicionados
31 tos_cos=tcond(3,2,MATRIX,cris,rel);
32 tcos_os=tcond(2,3,MATRIX,cris,rel);
33 ts_s=tcond(13,13,MATRIX,cris,rel);
34 ths_hs=tcond(5,5,MATRIX,cris,rel);
35 ths_chos=tcond(5,6,MATRIX,cris,rel);
36 tchos_hs=tcond(6,5,MATRIX,cris,rel);
37 ths_ch2s=tcond(5,8,MATRIX,cris,rel);
38 ths_ch3s=tcond(5,9,MATRIX,cris,rel);
39 tch3s_hs=tcond(9,5,MATRIX,cris,rel);
40 tch2s_hs=tcond(8,5,MATRIX,cris,rel);
41 ths_os=tcond(5,3,MATRIX,cris,rel);
```

```

42 tos_hs=tcond(3,5,MATRIX,crist,rel);
43 ths_ohs=tcond(5,11,MATRIX,crist,rel);
44 tohs_hs=tcond(11,5,MATRIX,crist,rel);
45 ths_cos=tcond(5,2,MATRIX,crist,rel);
46 tcos_hs=tcond(2,5,MATRIX,crist,rel);
47
48 %% Calculos de sitios
49 %...

```

```

50 % CO2      1
51 % CO       2
52 % O        3
53 % H2       4
54 % H        5
55 % C        6
56 % CH       7
57 % CH2      8
58 % CH3     9
59 % CH4     10
60 % OH      11
61 % H2O     12
62 % ninguno 13
63 % CHO     6
64 % CH2O    7
65 %...

```

```

66 %% Simples
67 ts=tsimple(13,MATRIX,crist);
68 tco2s=tsimple(1,MATRIX,crist);
69 tcos=tsimple(2,MATRIX,crist);
70 tos=tsimple(3,MATRIX,crist);
71 tchos=tsimple(6,MATRIX,crist);
72 ths=tsimple(5,MATRIX,crist);
73 tch2os=tsimple(7,MATRIX,crist);
74 tch2s=tsimple(8,MATRIX,crist);
75 tch3s=tsimple(9,MATRIX,crist);
76 tohs=tsimple(11,MATRIX,crist);
77
78 %% Constantes
79
80 k1=STKCo2*2.79*10^(-1)/10000/sqrt(2*pi*kb*44.01/(1000*AV)*T)/(NS*AV);
81 k2=3.63*10^(12)*exp(-1000*(15.1)/(R*T));
82 k3=2.39*10^(11)*exp(-1000*(110.2+25.3*tcos+48.8*tos)/(R*T));
83 k4=2.39*10^(11)*exp(-1000*(86)/(R*T));
84 k5=STKH2*1.3*10^(5)/10000/sqrt(2*pi*kb*2.01/(1000*AV)*T)/(NS*AV);
85 k6=4.4*10^(3)*exp(-1000*(89.1)/(R*T));
86
87 k7=1.7*10^(14)*exp(-1000*(101.1)/(R*T));
88 k8=1.0*10^(13)*exp(-1000*(0)/(R*T));
89 k9=2.7*10^(12)*exp(-1000*(51.9)/(R*T));
90 k10=1.0*10^(13)*exp(-1000*(56.3)/(R*T));
91 k11=1.0*10^(13)*exp(-1000*(107.6)/(R*T));
92
93 k12=3.2*10^(10)*exp(-1000*(20.7)/(R*T));

```



```

94 k13=1.6*10^(1)*exp(-1000*(109.1)/(R*T));
95 k14=7.7*10^(8)*exp(-1000*(30.8)/(R*T));
96 k15=1.1*10^(14)*exp(-1000*(108.4)/(R*T));
97 k16=1.0*10^(13)*exp(-1000*(57.1)/(R*T));
98 k17=1.1*10^(13)*exp(-1000*(36.5)/(R*T));
99
100 %% calculo de R's
101
102 R1=10^(-5)*k1*PCO2*ts;
103 R2=10^(-5)*k2*tco2s;
104 R3=10^(-5)*k3*tco2s*ts;
105 R4=10^(-5)*k4*(tcos*tos_cos+tos*tcos_os);
106 R5=10^(-5)*k5*PH2*ts_s;
107 R6=10^(-5)*k6*(ths_hs)^2;
108
109 R7=10^(-5)*k7*(tcos*ths_cos+ths*tcos_hs);
110 R8=10^(-5)*k8*tchos*ts;
111 R9=10^(-5)*k9*(tchos*ths_chos+ths*tchos_hs);
112 R10=10^(-5)*k10*tch2os*ts;
113 R11=10^(-5)*k11*tch2os*ts;
114
115 R12=10^(-5)*k12*(tch2s*ths_ch2s+ths*tch2s_hs);
116 R13=10^(-5)*k13*tch3s*ts;
117 R14=10^(-5)*k14*(tch3s*ths_ch3s+ths*tch3s_hs);
118 R15=10^(-5)*k15*(tos*ths_os+ths*tos_hs);
119 R16=10^(-5)*k16*tohs*ts;
120 R17=10^(-5)*k17*(tohs*ths_ohs+ths*tohs_hs);
121 end

```

A.1.4. Inicialización de matrices

La función *CI* otorga las condiciones iniciales a la matriz creada, se ingresa la matriz base, el número de cristalitos, el porcentaje de cubrimiento que se desea y el elemento con el que se va a cubrir la superficie (H_2 por ejemplo) siendo los parámetros de entrada *matriz*, *Ncrist*, *porc* y *elemento* respectivamente.

```

1 function A=CI(matriz,Ncrist,porc,elemento)
2 %...
3 % CO2 1
4 % CO 2
5 % O 3
6 % H2 4
7 % H 5
8 % C 6
9 % CH 7
10 % CH2 8
11 % CH3 9
12 % CH4 10
13 % OH 11
14 % H2O 12

```

```

15 % ninguno      13
16 %...
-----
17
18 if porc>100 || porc<0
19     fprintf(' Error:excede el rango\n');
20     A = NaN;
21 return
22 end
23 largo=length(matriz(1, :, 1));
24 N=round((porc/100)*largo);
25
26 % verifico que sea par la distribucion del H2
27 if elemento ==4
28     if rem(N,2)==0
29     else
30         N=N+1;
31         if N>largo
32             N=N-2;
33         end
34     end
35 end
36
37 for j=1:Ncrist
38     arr=randomsr(1,largo,N);
39     % Lleno el elemento
40     for i=1:N
41     matriz(4,arr(i),j)=elemento;
42     end
43     end
44
45 A=matriz;
46
47 end

```

A.1.5. Sitio: ¿ Ocupado o vacío ?

Función simple que muestra si un sitio S está ocupado o vacío.

```

1 function A=EO(S)
2 %...
-----
3 % CO2      1
4 % CO      2
5 % O       3
6 % H2      4
7 % H       5
8 % C       6
9 % CH      7
10 % CH2     8

```

```

11 %   CH3           9
12 %   CH4          10
13 %   OH           11
14 %   H2O          12
15 %   ninguno     13
16 %...

17 if S(4) ≠ 13
18 A=1;
19 else
20 A=0;
21 end
22 end

```

A.1.6. Llenado de matriz inicial desde excel

El siguiente código principal llena una matriz creada en un archivo tipo ".xlsx" con una inicialización de parámetros, además genera un gráfico del resultado del llenado. El ejemplo es para una matriz de 174 sitios activos.

```

1 %% Main
2 clear all
3 %% Parametros a fijar
4 n_crist=11; % 1-70 cristalitos
5 T=300; % temperatura
6
7 %% Estructura del Catalizador
8 matriz=zeros(6,174,n_crist);
9 rel=zeros(7,174,n_crist);
10 excell=xlsread('matriz','Hojal','A2:F175');
11 excel2=xlsread('matriz','Hojal','H2:N175');
12
13
14
15 for i=1:n_crist
16     matriz(:,:,i)=excell(:,:,i)';
17     rel(:,:,i)=excel2(:,:,i)';
18 end
19
20 %% Le damos condiciones iniciales a las matrices
21 % llenado de 90% H2
22
23 matriz=CI(matriz,n_crist,0,5);
24 save matriz0pc
25
26
27 % cubrimiento
28 PLOT=ones(17,17);
29 PLOT=PLOT*-1;
30 PLOT2=PLOT;
31 cristal=1;

```

```

32
33 for i=1:174
34     x1=matriz(2,i,cristal);
35     y1=matriz(3,i,cristal);
36     val1=matriz(6,i,cristal);
37     val2=matriz(4,i,cristal);
38     PLOT(x1,y1)=val1;
39     PLOT2(x1,y1)=val2;
40 end
41
42 x=1:1:17;
43 y=x;
44 surf(x,y,PLOT)
45 colorbar()
46 colormap(hot)
47 %shading interp
48 view(2)
49 axis tight
50
51 figure
52
53     surf(x,y,PLOT2)
54     colorbar()
55     colormap(hot)
56     %shading interp
57     view(2)
58     axis tight

```

A.1.7. Funciones de aleatoriedad

```

1 function [m] = randomsr(imin,imax,K)
2 % Retorna um arreglo de K valores sin repeticion entre imin e imax
3
4 if (imax-imin +1< K)
5 fprintf(' Error:excede el rango\n');
6 m = NaN;
7 return
8 end
9
10
11
12 n = 0; % contador de # aleatorios
13 m = imin-1;
14 while (n < K)
15 a = randi([imin,imax],1);
16 if ((a == m) == 0)
17 m = [m, round(a)];
18 n = n+1;
19 end
20 end
21 m = m(:,2:end);
22 end

```

```

1 function A=random(ini,fin)
2 %entrega numeros enteros random entre [ini,fin]
3 A=ini+round(rand*(fin-ini));
4
5
6 end

```

A.1.8. Cálculo de cubrimiento fraccional simple

Esta función realiza el cálculo de $\theta_{X^*} = \frac{N_{X^*}}{N_T}$. Donde θ_{X^*} es el cubrimiento fraccional de una especie X , N_{X^*} representa el número de especies X^* adsorbidas, contadas en una iteración dada y N_T es el número total de sitios catalíticos en el cristalito (pudiendo ser 24, 174 y 630).

```

1 function t=tsimple(A,matrix,crist)
2 cont=0;
3 for i=1:174
4 S=matrix(:,i,crist);
5 if S(4)==A
6     cont=cont+1;
7 end
8 end
9 t=cont/174;
10 end

```

A.1.9. Cálculo de cubrimiento fraccional condicionado

Ésta función realiza el cálculo de $\theta_{X^*/Y^*} = \frac{\sum_{n=1}^6 n C_{XY}^n}{6N_{Y^*}}$. Donde C_{XY}^n denota una especie adsorbida Y^* teniendo n inmediatos vecinos cercanos del tipo X^* . N_{Y^*} corresponde al número total de sitios que contienen una especie Y .

```

1 function t=tcond(A,B,matrix,crist,rel)
2
3 resp=zeros(6,1);
4 NsitA=0;
5 for i=1:174
6 S=matrix(:,i,crist);
7 contador=0;
8 if S(4)==A
9     NsitA=NsitA+1;
10    contador=0;
11    for k=2:S(6)+1
12        id=S(1);
13        bool=matrix(4,rel(k,id,crist),crist);
14        if bool == B
15            contador=contador+1;

```

```

16     end
17
18 end
19
20 end
21
22 switch contador
23     case 1
24         resp(1)=resp(1)+1;
25     case 2
26         resp(2)=resp(2)+1;
27     case 3
28         resp(3)=resp(3)+1;
29     case 4
30         resp(4)=resp(4)+1;
31     case 5
32         resp(5)=resp(5)+1;
33     case 6
34         resp(6)=resp(6)+1;
35 end
36
37 end
38 if NsitA>0
39 t=(1*resp(1)+2*resp(2)+3*resp(3)+4*resp(4)+5*resp(5)+6*resp(6))/(6*NsitA...
40     );
41 elseif NsitA==0
42 t=0;
43 end
44 end

```

A.1.10. Simulación Visual Basic .NET

Se presenta a continuación el código correspondiente a la simulación en visual basic para los cristallitos de 174 sitios activos a tres temperaturas eligiendo el elemento que se desea mostrar en pantalla. Se requieren archivos excel en forma de matrices para la carga de los elementos y la correcta simulación.

```

1 Imports Excel = Microsoft.Office.Interop.Excel
2 Imports Microsoft.Office.Interop.Excel
3 Imports System.Drawing
4 Public Class Form1
5     ' numero de excel entregados como base de simulacion
6     Dim Nexcels As Integer = 3000
7     'numero de sitios activos
8     Dim Nsitios As Integer = 174
9     'Ubicacion de carpeta donde estan los archivos
10    Dim stringBaseHasisted As String = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL\174...
11    _300"
12    'ubicacion de imagen base para dibujar
13    Dim stringfoto As String = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL"

```

```

13 Private Sub Form1_Load(sender As Object, e As EventArgs) Handles ...
    MyBase.Load
14 'llenado de picturebox
15     PictureBox1.Image = Image.FromFile(stringfoto + "\F5.png")
16     PictureBox2.Image = Image.FromFile(stringfoto + "\F5.png")
17     PictureBox3.Image = Image.FromFile(stringfoto + "\F5.png")
18
19 End Sub
20
21
22
23 Private Sub Button1_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles ...
    Button1.Click
24
25     dibujarbase()
26
27 End Sub
28
29
30 Function dibujarbase()
31 'itero para cada excel y pinto
32     For i As Integer = 1 To Nexcels
33         Label2.Text = i.ToString
34         Dim xlApp As Excel.Application
35         Dim xlWorkBook As Excel.Workbook
36         Dim xlWorkSheet As Excel.Worksheet
37         For k = 1 To 3
38             If RadioButton1.Checked = True Then
39                 If k = 1 Then
40                     stringBaseHasisted = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL...
41                                     \174_200H"
42                 ElseIf k = 2 Then
43                     stringBaseHasisted = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL...
44                                     \174_250H"
45                 ElseIf k = 3 Then
46                     stringBaseHasisted = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL...
47                                     \174_300H"
48                 End If
49             Else
50                 If k = 1 Then
51                     stringBaseHasisted = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL...
52                                     \174_200C"
53                 ElseIf k = 2 Then
54                     stringBaseHasisted = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL...
55                                     \174_250C"
56                 ElseIf k = 3 Then
57                     stringBaseHasisted = "C:\Users\JOk\Desktop\SIMUL...
58                                     \174_300C"
59                 End If
60             End If
61
62             xlApp = New ApplicationClass
63             xlWorkBook = xlApp.Workbooks.Open(stringBaseHasisted + ...
64                 "\" + i.ToString + ".xls")
65             xlWorkSheet = xlWorkBook.Worksheets("datos")
66             'display the cells value B2

```

```

60 Dim colorsh As Color
61
62 For j = 1 To Nsitios
63     Select Case xlWorkSheet.Cells(j, 4).value
64         Case 1
65             If CheckBox1.Checked = False Then
66                 Continue For
67             End If
68             colorsh = Color.Orange
69         Case 2
70             If CheckBox2.Checked = False Then
71                 Continue For
72             End If
73             colorsh = Color.Gold
74         Case 3
75             If CheckBox3.Checked = False Then
76                 Continue For
77             End If
78             colorsh = Color.Green
79         Case 4
80             If CheckBox4.Checked = False Then
81                 Continue For
82             End If
83             colorsh = Color.Blue
84         Case 5
85             If CheckBox5.Checked = False Then
86                 Continue For
87             End If
88             colorsh = Color.RoyalBlue
89         Case 6
90             If CheckBox6.Checked = False Then
91                 Continue For
92             End If
93             colorsh = Color.Coral
94         Case 7
95             If CheckBox7.Checked = False Then
96                 Continue For
97             End If
98             colorsh = Color.IndianRed
99         Case 8
100            If CheckBox8.Checked = False Then
101                Continue For
102            End If
103            colorsh = Color.Firebrick
104         Case 9
105             If CheckBox9.Checked = False Then
106                 Continue For
107             End If
108             colorsh = Color.Brown
109         Case 10
110            If CheckBox10.Checked = False Then
111                Continue For
112            End If
113            colorsh = Color.Red
114         Case 11
115            If CheckBox11.Checked = False Then

```



```

116         Continue For
117     End If
118     colorsh = Color.LimeGreen
119 Case 12
120     If CheckBox12.Checked = False Then
121         Continue For
122     End If
123     colorsh = Color.Cyan
124 Case 13
125     If CheckBox13.Checked = False Then
126         Continue For
127     End If
128     colorsh = Color.Gray
129 Case 2
130
131 End Select
132
133 Select Case j
134     Case 1
135
136         pintar174(519.25, 221, colorsh, k) ...
137                                     '1
138     Case 2
139         pintar174(503.25, 247.5, colorsh, k) ...
140                                     '2
141     Case 3
142         pintar174(488.25, 275, colorsh, k) ...
143                                     '3
144     Case 4
145         pintar174(473.25, 302.5, colorsh, k) ...
146                                     '4
147     Case 5
148         pintar174(457.25, 328.5, colorsh, k) ...
149                                     '5
150     Case 6
151         pintar174(441.75, 355, colorsh, k) ...
152                                     '6
153     Case 7
154         pintar174(426.75, 381.5, colorsh, k) ...
155                                     '7
156     Case 8
157         pintar174(410.75, 408, colorsh, k) ...
158                                     '8
159     Case 9
160         pintar174(491.5, 147.5, colorsh, k) ...
161                                     '9
162     Case 10
163         pintar174(487.75, 221, colorsh, k) ...
164                                     '10
165     Case 11
166         pintar174(472.75, 247.5, colorsh, k) ...
167                                     '11
168     Case 12
169         pintar174(457.75, 275, colorsh, k) ...
170                                     '12
171     Case 13

```

```
160         pintar174(441.75, 302.5, colorsh, k) ...
161             '13
162 Case 14
163     pintar174(425.75, 328.5, colorsh, k) ...
164         '14
165 Case 15
166     pintar174(411.25, 355, colorsh, k) ...
167         '15
168 Case 16
169     pintar174(395.25, 381.5, colorsh, k) ...
170         '16
171 Case 17
172     pintar174(476, 121, colorsh, k) ...
173         '17
174 Case 18
175     pintar174(464.75, 163, colorsh, k) ...
176         '18
177 Case 19
178     pintar174(457.25, 221, colorsh, k) ...
179         '19
180 Case 20
181     pintar174(441.25, 247.5, colorsh, k) ...
182         '20
183 Case 21
184     pintar174(427.25, 275, colorsh, k) ...
185         '21
186 Case 22
187     pintar174(411.25, 302.5, colorsh, k) ...
188         '22
189 Case 23
190     pintar174(395.25, 328.5, colorsh, k) ...
191         '23
192 Case 24
193     pintar174(379.75, 355, colorsh, k) ...
194         '24
195 Case 25
196     pintar174(460.5, 94.5, colorsh, k) ...
            '25
185 Case 26
186     pintar174(448.75, 136.5, colorsh, k) ...
            '26
187 Case 27
188     pintar174(438.25, 178.5, colorsh, k) ...
            '27
189 Case 28
190     pintar174(425.75, 221, colorsh, k) ...
            '28
191 Case 29
192     pintar174(409.75, 247.5, colorsh, k) ...
            '29
193 Case 30
194     pintar174(395.75, 275, colorsh, k) ...
            '30
195 Case 31
196     pintar174(379.75, 302.5, colorsh, k) ...
            '31
```

```
197 Case 32
198     pintar174(363.75, 328.5, colorsh, k) ...
199         '32
200 Case 33
201     pintar174(445, 68, colorsh, k) ...
202         '33
203 Case 34
204     pintar174(433.75, 110, colorsh, k) ...
205         '34
206 Case 35
207     pintar174(422.25, 152, colorsh, k) ...
208         '35
209 Case 36
210     pintar174(409.75, 194, colorsh, k) ...
211         '36
212 Case 37
213     pintar174(395.25, 221, colorsh, k) ...
214         '37
215 Case 38
216     pintar174(381.25, 247.5, colorsh, k) ...
217         '38
218 Case 39
219     pintar174(365.25, 275, colorsh, k) ...
220         '39
221 Case 40
222     pintar174(349.25, 302.5, colorsh, k) ...
223         '40
224 Case 41
225     pintar174(333.25, 328.5, colorsh, k) ...
226         '41
227 Case 42
228     pintar174(333.75, 359, colorsh, k) ...
229         '42
230 Case 43
231     pintar174(333.75, 389.5, colorsh, k) ...
232         '43
233 Case 44
234     pintar174(333.75, 420, colorsh, k) ...
        '44
Case 45
    pintar174(396, 7, colorsh, k) ...
        '45
Case 46
    pintar174(417.75, 83.5, colorsh, k) ...
        '46
Case 47
    pintar174(407.25, 125.5, colorsh, k) ...
        '47
Case 48
    pintar174(394.75, 167.5, colorsh, k) ...
        '48
Case 49
    pintar174(380.25, 194, colorsh, k) ...
        '49
Case 50
    pintar174(363.75, 221, colorsh, k) ...
```

```

235                                     '50
236 Case 51
236     pintar174(348.75, 247.5, colorsh, k) ...
237                                     '51
237 Case 52
238     pintar174(333.75, 275, colorsh, k) ...
239                                     '52
239 Case 53
240     pintar174(317.75, 302.5, colorsh, k) ...
241                                     '53
241 Case 54
242     pintar174(301.75, 328.5, colorsh, k) ...
243                                     '54
243 Case 55
244     pintar174(302.75, 359, colorsh, k) ...
245                                     '55
245 Case 56
246     pintar174(302.75, 389.5, colorsh, k) ...
247                                     '56
247 Case 57
248     pintar174(302.75, 420, colorsh, k) ...
249                                     '57
249 Case 58
250     pintar174(381, 33.5, colorsh, k) ...
251                                     '58
251 Case 59
252     pintar174(391.25, 99, colorsh, k) ...
253                                     '59
253 Case 60
254     pintar174(378.75, 141, colorsh, k) ...
255                                     '60
255 Case 61
256     pintar174(364.25, 167.5, colorsh, k) ...
257                                     '61
257 Case 62
258     pintar174(348.75, 194, colorsh, k) ...
259                                     '62
259 Case 63
260     pintar174(333.25, 221, colorsh, k) ...
261                                     '63
261 Case 64
262     pintar174(318.25, 247.5, colorsh, k) ...
263                                     '64
263 Case 65
264     pintar174(303.25, 275, colorsh, k) ...
265                                     '65
265 Case 66
266     pintar174(287.25, 302.5, colorsh, k) ...
267                                     '66
267 Case 67
268     pintar174(271.25, 328.5, colorsh, k) ...
269                                     '67
269 Case 68
270     pintar174(271.75, 359, colorsh, k) ...
271                                     '68
Case 69
```

```

272         pintar174(271.75, 389.5, colorsh, k) ...
                '69
273 Case 70
274     pintar174(271.75, 420, colorsh, k) ...
                '70
275 Case 71
276     pintar174(364.25, 61, colorsh, k) ...
                '71
277 Case 72
278     pintar174(363.75, 114.5, colorsh, k) ...
                '72
279 Case 73
280     pintar174(349.25, 141, colorsh, k) ...
                '73
281 Case 74
282     pintar174(333.75, 167.5, colorsh, k) ...
                '74
283 Case 75
284     pintar174(318.25, 194, colorsh, k) ...
                '75
285 Case 76
286     pintar174(302.75, 221, colorsh, k) ...
                '76
287 Case 77
288     pintar174(287.75, 247.5, colorsh, k) ...
                '77
289 Case 78
290     pintar174(271.75, 275, colorsh, k) ...
                '78
291 Case 79
292     pintar174(255.75, 302.5, colorsh, k) ...
                '79
293 Case 80
294     pintar174(240.75, 328.5, colorsh, k) ...
                '80
295 Case 81
296     pintar174(240.75, 359, colorsh, k) ...
                '81
297 Case 82
298     pintar174(240.75, 389.5, colorsh, k) ...
                '82
299 Case 83
300     pintar174(240.75, 420, colorsh, k) ...
                '83
301 Case 84
302     pintar174(349.25, 88.5, colorsh, k) ...
                '84
303 Case 85
304     pintar174(333.25, 114.5, colorsh, k) ...
                '85
305 Case 86
306     pintar174(317.75, 141, colorsh, k) ...
                '86
307 Case 87
308     pintar174(303.25, 167.5, colorsh, k) ...
                '87

```

```
309 Case 88
310 pintar174(286.75, 194, colorsh, k) ...
311 '88
312 Case 89
313 pintar174(272.25, 221, colorsh, k) ...
314 '89
315 Case 90
316 pintar174(257.25, 247.5, colorsh, k) ...
317 '90
318 Case 91
319 pintar174(241.25, 275, colorsh, k) ...
320 '91
321 Case 92
322 pintar174(225.25, 302.5, colorsh, k) ...
323 '92
324 Case 93
325 pintar174(210.25, 328.5, colorsh, k) ...
326 '93
327 Case 94
328 pintar174(194.25, 355, colorsh, k) ...
329 '94
330 Case 95
331 pintar174(179.25, 381.5, colorsh, k) ...
332 '95
333 Case 96
334 pintar174(164.25, 408, colorsh, k) ...
335 '96
336 Case 97
337 pintar174(365, 7, colorsh, k) ...
338 '97
339 Case 98
340 pintar174(350, 33.5, colorsh, k) ...
341 '98
342 Case 99
343 pintar174(333.5, 61, colorsh, k) ...
344 '99
345 Case 100
346 pintar174(318.5, 88.5, colorsh, k) ...
'100
Case 101
pintar174(302.75, 114.5, colorsh, k) ...
'101
Case 102
pintar174(287.25, 141, colorsh, k) ...
'102
Case 103
pintar174(271.75, 167.5, colorsh, k) ...
'103
Case 104
pintar174(256.25, 194, colorsh, k) ...
'104
Case 105
pintar174(240.75, 221, colorsh, k) ...
'105
Case 106
pintar174(224.75, 247.5, colorsh, k) ...
```

```

347                                     '106
348 Case 107
349     pintar174(209.75, 275, colorsh, k) ...
350                                     '107
351 Case 108
352     pintar174(194.75, 302.5, colorsh, k) ...
353                                     '108
354 Case 109
355     pintar174(178.75, 328.5, colorsh, k) ...
356                                     '109
357 Case 110
358     pintar174(163.75, 355, colorsh, k) ...
359                                     '110
360 Case 111
361     pintar174(148.75, 381.5, colorsh, k) ...
362                                     '111
363 Case 112
364     pintar174(334, 7, colorsh, k) ...
365                                     '112
366 Case 113
367     pintar174(319, 33.5, colorsh, k) ...
368                                     '113
369 Case 114
370     pintar174(302.75, 61, colorsh, k) ...
371                                     '114
372 Case 115
373     pintar174(287.75, 88.5, colorsh, k) ...
374                                     '115
375 Case 116
376     pintar174(272.25, 114.5, colorsh, k) ...
377                                     '116
378 Case 117
379     pintar174(256.75, 141, colorsh, k) ...
380                                     '117
381 Case 118
382     pintar174(241.25, 167.5, colorsh, k) ...
383                                     '118
384 Case 119
385     pintar174(225.75, 194, colorsh, k) ...
386                                     '119
387 Case 120
388     pintar174(210.25, 221, colorsh, k) ...
389                                     '120
390 Case 121
391     pintar174(194.25, 247.5, colorsh, k) ...
392                                     '121
393 Case 122
394     pintar174(179.25, 275, colorsh, k) ...
395                                     '122
396 Case 123
397     pintar174(164.25, 302.5, colorsh, k) ...
398                                     '123
399 Case 124
400     pintar174(148.25, 328.5, colorsh, k) ...
401                                     '124
402 Case 125
```

```

384         pintar174(133.25, 355, colorsh, k) ...
385             '125
386 Case 126
387     pintar174(303, 7, colorsh, k) ...
388         '126
389 Case 127
390     pintar174(288, 33.5, colorsh, k) ...
391         '127
392 Case 128
393     pintar174(272, 61, colorsh, k) ...
394         '128
395 Case 129
396     pintar174(257, 88.5, colorsh, k) ...
397         '129
398 Case 130
399     pintar174(241.75, 114.5, colorsh, k) ...
400         '130
401 Case 131
402     pintar174(226.25, 141, colorsh, k) ...
403         '131
404 Case 132
405     pintar174(210.75, 167.5, colorsh, k) ...
406         '132
407 Case 133
408     pintar174(195.25, 194, colorsh, k) ...
409         '133
410 Case 134
411     pintar174(179.75, 221, colorsh, k) ...
412         '134
413 Case 135
414     pintar174(162.75, 247.5, colorsh, k) ...
415         '135
416 Case 136
417     pintar174(147.75, 275, colorsh, k) ...
418         '136
419 Case 137
420     pintar174(132.75, 302.5, colorsh, k) ...
         '137
Case 138
    pintar174(117.75, 328.5, colorsh, k) ...
        '138
Case 139
    pintar174(272, 7, colorsh, k) ...
        '139
Case 140
    pintar174(257, 33.5, colorsh, k) ...
        '140
Case 141
    pintar174(241.25, 61, colorsh, k) ...
        '141
Case 142
    pintar174(226.25, 88.5, colorsh, k) ...
        '142
Case 143
    pintar174(211.25, 114.5, colorsh, k) ...
        '143

```



```
421 Case 144
422     pintar174(195.75, 141, colorsh, k) ...
423         '144
424 Case 145
425     pintar174(180.25, 167.5, colorsh, k) ...
426         '145
427 Case 146
428     pintar174(164.75, 194, colorsh, k) ...
429         '146
430 Case 147
431     pintar174(149.25, 221, colorsh, k) ...
432         '147
433 Case 148
434     pintar174(133.25, 247.5, colorsh, k) ...
435         '148
436 Case 149
437     pintar174(117.25, 275, colorsh, k) ...
438         '149
439 Case 150
440     pintar174(102.25, 302.5, colorsh, k) ...
441         '150
442 Case 151
443     pintar174(241, 7, colorsh, k) ...
444         '151
445 Case 152
446     pintar174(226, 33.5, colorsh, k) ...
447         '152
448 Case 153
449     pintar174(210.5, 61, colorsh, k) ...
450         '153
451 Case 154
452     pintar174(183.75, 99, colorsh, k) ...
453         '154
454 Case 155
455     pintar174(168.25, 125.5, colorsh, k) ...
456         '155
457 Case 156
458     pintar174(152.75, 152, colorsh, k) ...
         '156
Case 157
    pintar174(137.25, 178.5, colorsh, k) ...
        '157
Case 158
    pintar174(116.75, 221, colorsh, k) ...
        '158
Case 159
    pintar174(101.75, 247.5, colorsh, k) ...
        '159
Case 160
    pintar174(86.75, 275, colorsh, k) ...
        '160
Case 161
    pintar174(210, 7, colorsh, k) ...
        '161
Case 162
    pintar174(195, 33.5, colorsh, k) ...
```

```

459                                     '162
460 Case 163
461     pintar174(157.25, 83.5, colorsh, k) ...
462                                     '163
463 Case 164
464     pintar174(141.75, 110, colorsh, k) ...
465                                     '164
466 Case 165
467     pintar174(126.25, 136.5, colorsh, k) ...
468                                     '165
469 Case 166
470     pintar174(110.75, 163, colorsh, k) ...
471                                     '166
472 Case 167
473     pintar174(87.25, 221, colorsh, k) ...
474                                     '167
475 Case 168
476     pintar174(71.25, 247.5, colorsh, k) ...
477                                     '168
478 Case 169
479     pintar174(179, 7, colorsh, k) ...
480                                     '169
481 Case 170
482     pintar174(129.75, 68, colorsh, k) ...
483                                     '170
484 Case 171
485     pintar174(114.25, 94.5, colorsh, k) ...
486                                     '171
487 Case 172
488     pintar174(98.75, 121, colorsh, k) ...
489                                     '172
490 Case 173
491     pintar174(83.25, 147.5, colorsh, k) ...
492                                     '173
493 Case 174
494     pintar174(55.75, 221, colorsh, k) ...
495                                     '174
496
497
498
499
500
501
End Select

Next

xlWorkbook.Close()
xlApp.Quit()

releaseObject(xlApp)
releaseObject(xlWorkbook)
releaseObject(xlWorksheet)

```

```

502
503     Next
504
505     ' de ser necesario se puede aumentar el tiempo de ejecucion
506     ' System.Threading.Thread.Sleep(1000)
507 Next
508 End Function
509
510 Private Sub releaseObject(ByVal obj As Object)
511     Try
512         System.Runtime.InteropServices.Marshal.ReleaseComObject(obj)
513         obj = Nothing
514     Catch ex As Exception
515         obj = Nothing
516     Finally
517         GC.Collect()
518     End Try
519 End Sub
520
521 Function pintar174(x As Integer, y As Integer, color As Color, k As ...
Integer)
522     Dim g As System.Drawing.Graphics
523     Select Case k
524         Case 1
525             g = PictureBox1.CreateGraphics
526         Case 2
527             g = PictureBox3.CreateGraphics
528         Case 3
529             g = PictureBox2.CreateGraphics
530     End Select
531
532     Dim myBrush As New System.Drawing.SolidBrush(color)
533     g.FillEllipse(myBrush, New System.Drawing.Rectangle(x, y, 30, ...
30))
534 End Function
535 End Class

```