

Estudio cinético de la reacción del CO con el O₂ sobre un catalizador de Pd en alto vacío

INTRODUCCION

La oxidación del monóxido de carbono con el oxígeno sobre una banda de Paladio policristalino bajo condiciones de estado estacionario se investigó con la ayuda de un espectrómetro de masas y con la utilización de monóxido de carbono marcado isotópicamente ¹³CO. A temperaturas entre 500 y 750 K se varía la proporción de las presiones parciales de los reactivos entre los límites 0,01 hasta 100, y la presión total en el reactor está siempre por debajo de 10⁻³ mbar. Los resultados experimentales se describen usando una secuencia de pasos elementales que incluye la adsorción y desorción molecular de los reactivos, y la reacción de las dos especies adsorbidas para formar CO₂, siendo este último el paso controlante de la reacción. El modelo considera dos clases diferentes de sitios activos. Los cálculos basados sobre valores de los parámetros tomados de la literatura muestran un ajuste aproximado con los datos experimentales.

La catalisis heterogénea juega un papel clave no solamente en la industria de los procesos químicos y de conversión de Energía, sino que en los últimos años también lo hace en los procesos de control de la contaminación ambiental.

La contaminación producida por las emisiones gaseosas de los vehículos automotores ha causado graves problemas y mucha preocupación en los países desarrollados, los cuales han venido trabajando e investigando este asunto con bastante intensidad desde hace unos diez años. Las altas concentraciones de gases reactivos como el CO y el NO pueden ser letales. Lo que es más indeterminable es el riesgo exacto para los seres humanos, los animales y las plantas en presencia de concentraciones bajas de estos gases por períodos prolongados.

La magnitud del problema se manifiesta por el siguiente estimativo de las emisiones anuales de un carro típico: 750 Kg. de CO, 250 Kg. de Hidrocarburos (HC), y 40 Kg. de NO_x (NO + NO₂). Se adquirió conciencia de los peligros de la contaminación a partir de la máquina de combustión interna cuando se estableció que era la culpable del "smog fotoquímico", el cual estaba causando problemas en ciudades grandes como Los Angeles y Tokio. Este es formado por una serie de reacciones complejas entre los hidrocarburos, los óxidos de Nitrógeno y el oxígeno, catalizadas por la luz del sol. Se ha establecido que el smog fotoquímico afecta el crecimiento de las plantas, y que a bajas concentraciones (~0.1 p.p.m.) es irritante a los ojos, mientras que a altas concentraciones (> 0.6 p.p.m.) afecta las funciones pulmonares.

La utilización de catalizadores soportados, en la línea del exosto de los automotores y que son llamados convertidores catalíticos, se ha hecho indispensable para completar la Oxidación del CO y de los hidrocarburos remanentes y la eliminación de los Oxidos de Nitrógeno (NO_x). Algunas de las principales características que deben poseer estos catalizadores se presentan a continuación:

LUIS M. CARBALLO SUAREZ
Ingeniero Químico M.Sc., Ph.D.
Profesor Asociado, Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional

a) Se requiere que promueva la oxidación selectiva del CO con NO en presencia de O₂. Las reacciones en consideración para el problema que aquí tratamos son:

Hay suficiente agente reductor (CO) para eliminar el NO, excepto cuando la relación aire a combustible está por encima de la relación estequiométrica (ver Fig. 1).

El exceso de CO y de HC no quemados deben ser Oxidados a CO₂ y H₂O.

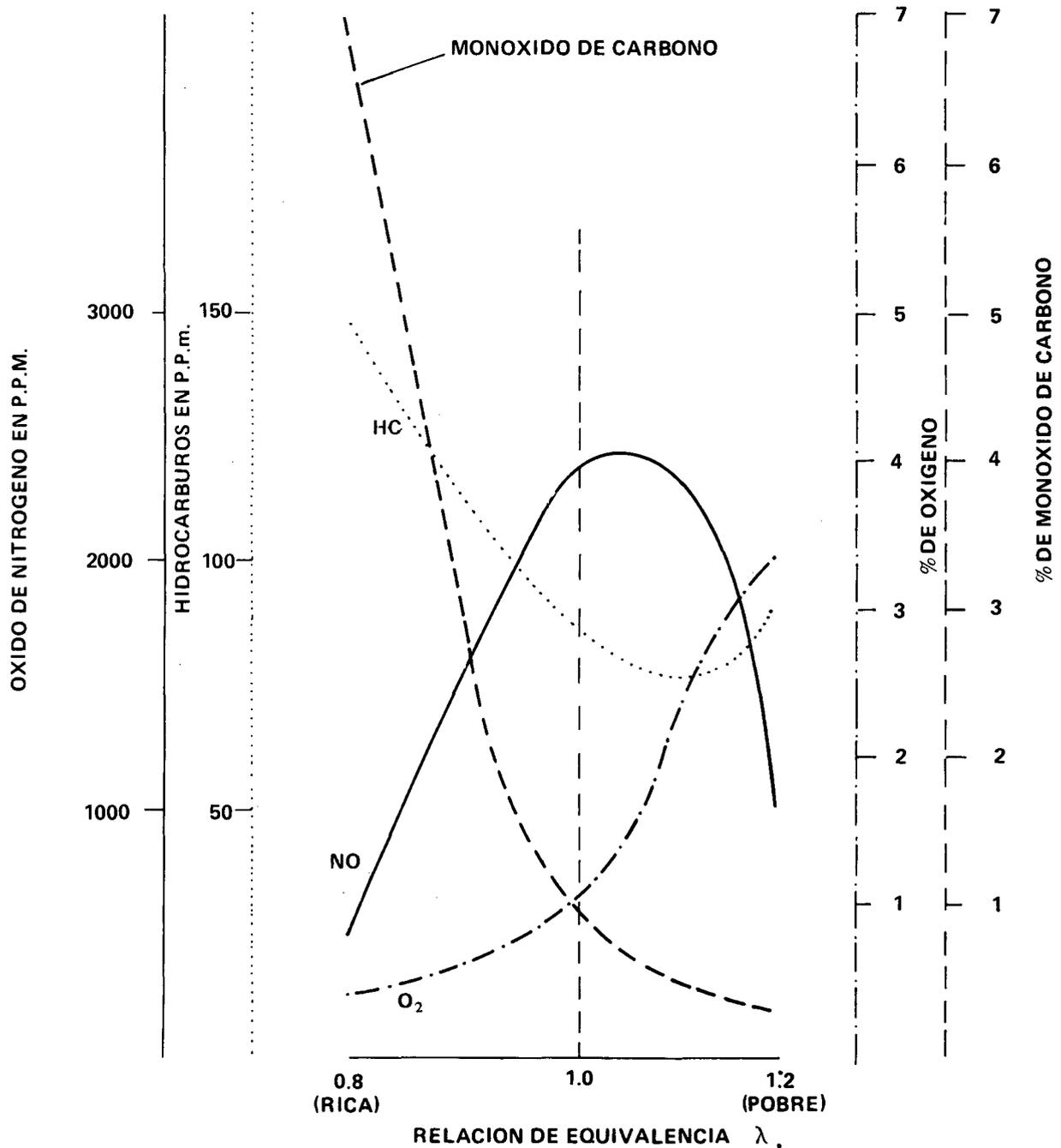
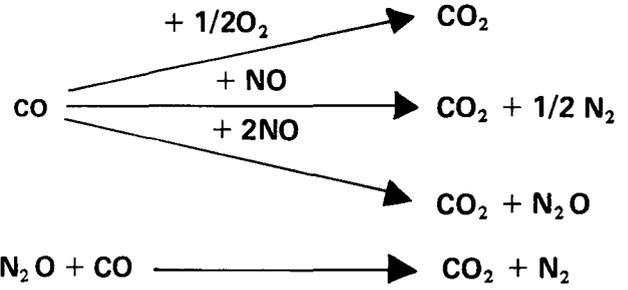


FIG. 1 Composición de las sustancias contaminantes y del oxígeno en función de la relación aire a combustible alimentada a la máquina de combustión interna.

- b) El catalizador deberá empezar a operar a temperaturas bajas, puesto que las emisiones son altas durante los primeros pocos segundos de funcionamiento de la máquina, y deberá también ser efectivo a temperaturas normales de operación (300 a 500°C), y ser capaz de resistir por períodos cortos las temperaturas mucho más altas (alrededor de 1000°C) que pueden ocurrir durante un mal funcionamiento de la máquina de Combustión interna.
- c) El catalizador debe trabajar apropiadamente durante la mayor parte de la vida útil del motor. (En los Estados Unidos son 80.000 Kms. o cinco años).
- c) El catalizador debe ser lo suficientemente activo de tal manera que produzca las conversiones deseadas a velocidades espaciales hasta de 150.000 hr⁻¹.

Algunos vehículos tienen ahora convertidores catalíticos sencillos de tres rutas, que sirven simultáneamente para la reducción del NO con el CO (agente activo es Rh), y para la oxidación del CO y de los hidrocarburos remanentes con Oxígeno (Agentes activos son el Pt y el Pd), mientras que otros tienen convertidores catalíticos de doble lecho. El primero de estos lechos de todas maneras opera como convertidor de tres rutas, y se alimenta aire antes del segundo lecho el cual contiene un catalizador de Oxidación. Los soportes de los catalizadores son por lo general unidades monolíticas de Cerámica cubiertas con Alúmina, como también pastillas (Pellets) de Alúmina (1)

En esta conexión se presentan los resultados de la investigación, llevada a cabo en la Universidad de Karlsruhe en Alemania Federal a través del programa Seminario Internacional, sobre la Cinética elemental de la Oxidación del CO con oxígeno y con NO sobre Paladio policristalino. La primera parte de este trabajo, la cual se presenta en este artículo, se refiere a la reacción de Oxidación del CO con O₂. Esta reacción ha sido estudiada con algún detalle en vacío alto y ultra alto (2), sin embargo hacen falta investigaciones más amplias del comportamiento de la reacción en sistemas abiertos bajo condiciones de estado estacionario. Esto es válido, en una medida todavía mucho mayor, para la Oxidación del CO con el NO (3), la cual se tratará en un segundo artículo junto con los resultados de las medidas experimentales de la selectividad de la reacción del CO con NO en presencia del O₂. En la literatura técnica no se menciona ningún trabajo que se haya realizado hasta el momento sobre este tipo de selectividad sobre un catalizador de Paladio en alto vacío.

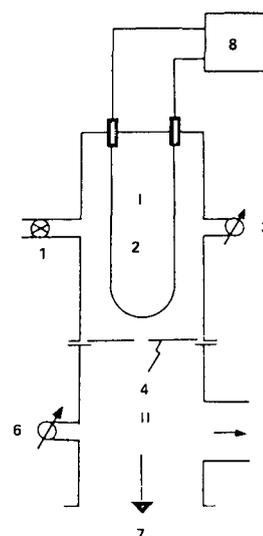
Bajo condiciones Knudsen, debido al alto vacío, los fenómenos de transferencia, de calor y masa, en la fase gaseosa no juegan ningún papel, permitiendo la determinación de la Cinética intrínseca de las reacciones estudiadas.

Para la comprensión del comportamiento de la reacción y su mejor manipulación es esencial el conocimiento de la Cinética elemental.

PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas cinéticas se llevaron a cabo en un sistema abierto, libre de gradientes, en estado estacionario y bajo condiciones Knudsen. Las reacciones se estudiaron en un amplio intervalo de temperatura (300 ≤ T ≤ 1100 K), y en un intervalo de presión entre 10⁻⁷ y 10⁻⁴ mbar.

Los datos experimentales se obtuvieron con ayuda de un equipo, cuya sección de alto vacío está hecha de acero inoxidable y funciona con una bomba turbomolecular (Leybold-Heraeus). La representación esquemática del equipo se muestra en la Fig. 2.



Representación esquemática del equipo (I Cámara de reacción: 1 Válvula para vacío, 2 Banda de Paladio, 3 Medida de presión total; II Cámara del espectrómetro de masas; 4 diafragma, 5 Espectrómetro, 6 Manómetro de ionización, 7 Bomba turbomolecular, 8 Suministro de corriente y determinación de la temperatura)

Los reactantes, que se almacenan en balones de vidrio, se conducen al reactor a través de dos válvulas dosificadoras para ultravacío y que se operan manualmente. Dentro del reactor se encuentra el catalizador de Paladio policristalino, que tiene la forma de una banda y que mide 15.7 cms. de largo, 3 mm. de ancho y 0.05 mm. de espesor. Esta se sostiene por medio de dos contactos eléctricos y cuelga libre en el reactor. La banda se calienta con corriente continua en forma

directa, y la temperatura se determina con ayuda de la medida de la resistencia eléctrica. La presión total en el reactor se puede medir con un Vacuómetro de Ionización (Ioniavac IM30, Leybold-Hereaeus). Para el ajuste de una presión dada en el reactor, hay un diafragma (diámetro del agujero, $\phi = 5$ mm.) entre el reactor y la cámara del espectrómetro de masas. La mezcla gaseosa que sale del reactor se analiza con ayuda de un espectrómetro de masas cuadrupolar (QMG 301, Balzers), que se encuentra integrado al sistema de reacción. Debido a la limitada resolución de este aparato se utiliza monóxido de carbono marcado isotópicamente con ^{13}C , de tal manera que se puedan medir separadamente las presiones parciales de N_2O y CO_2 por un lado y de N_2 y CO por el otro.

Bajo las condiciones experimentales dadas existe una relación lineal entre la corriente iónica (i_i) del espectrómetro de masas y la presión parcial (p_i, R) de un gas en el reactor, y la constante de proporcionalidad depende del tipo de gas y debe determinarse mediante calibración:

$$i_i = C_i p_{i,R}$$

C_i = Constante de proporcionalidad

METODOLOGIA

A partir del balance de materia para el sistema abierto se obtiene en el estado estacionario para el componente i :

$$n_{i,o} - n_i + n_{i, \text{reacción}} = 0$$

En donde n_i representa la velocidad molar ($\frac{\text{moles}}{\text{seg.}}$) del componente i , la cual aquí se puede obtener mediante la expresión:

$$n_i = \frac{S_i p_i}{R T_{\text{gas}}}$$

y de la definición de la velocidad superficial de reacción, teniendo en cuenta la ecuación estequiométrica γ' :

$$\gamma' r = \frac{1}{F_{\text{cat.}} \mathcal{V}_{i,r}} \frac{d n_{i,r}}{dt} = \frac{n_{i,r}}{F_{\text{cat.}} \mathcal{V}_{i,r}}$$

La velocidad de reacción del proceso global, cuando se tienen varias reacciones simultáneas en las que participa el componente i , se puede determinar con ayuda de la medición de las presiones parciales de la siguiente manera:

$$\sum_{\gamma'} (-\mathcal{V}_{i,r}) \gamma' r = \frac{S_i}{T T_{\text{gas}}} \times \frac{1}{F_{\text{cat.}}} \times (p_{i,o} - p_i)$$

Aquí significan: $\mathcal{V}_{i,r}$, el coeficiente estequiométrico

del componente i en la ecuación de la reacción r ; S_i , el rendimiento de succión a través del diafragma en $\text{Cm}^3/\text{seg.}$ para el componente i ; R , la constante universal de los gases en $\text{mbar cm}^3/\text{molk}$; T_{gas} , la temperatura del gas en K ; $F_{\text{cat.}}$, la superficie geométrica de la banda catalítica en cm^2 ; $p_{i,o}$, la presión parcial del componente i a la entrada del reactor en mbar ; p_i , la presión parcial del componente i en el reactor en mbar durante la reacción.

Como el sistema está libre de gradientes se puede obtener, para el componente que desaparece, el rendimiento de choque, b_i , definido como el cociente entre número de moléculas que reaccionan por unidad de tiempo y de área superficial, y el número de moléculas que chocan con la superficie por unidad de tiempo y de área superficial, a partir de la relación:

$$b_i = \frac{U_i}{(1-U_i) F_{\text{cat.}}/F_{\text{diaf.}}}$$

Donde U_i es la conversión del componente i , la cual es definida aquí como:

$$U_i = (P_{i,o} - p_i)/p_{i,o}$$

$F_{\text{diaf.}}$ indica la Sección transversal del orificio del diafragma en cm^2 . La relación $F_{\text{cat.}}/F_{\text{diaf.}}$ determina la máxima conversión posible en un sistema abierto, la cual se obtendría cuando $b_i = 1$.

En cuanto al procedimiento experimental tenemos lo siguiente:

La banda de Paladio que se recibe inicialmente, de la firma que la manufactura, se recristaliza en un horno a una temperatura de 1400°C bajo atmósfera de Nitrógeno y durante 2 horas. En seguida se conecta a los conductos eléctricos en el reactor.

Antes de cada corrida experimental se calienta la banda de Paladio en el reactor a 800°C por cerca de 30 min. en Oxígeno Puro.

Para la realización de los experimentos se seleccionaron dos tipos de procedimientos experimentales:

- Mediante una alimentación constante de los reactivos, cuya composición se fija previamente, en un recipiente de vidrio, se investiga la dependencia con respecto a la temperatura del rendimiento de choque b_i .
- Mediante experimentos a temperatura constante y manteniendo también constante la presión parcial de uno de los reactivos en el reactor se determina la dependencia de la velocidad de reacción superficial ($\gamma' r$) con respecto a la presión parcial del otro reactante.

RESULTADOS

Las tres gráficas siguientes muestran los resultados experimentales de la reacción del CO con el O₂. En la primera de ellas (Fig. 3) se representa el rendimiento de choque con el CO (b_{CO}) en función de la temperatura, para tres proporciones de las presiones parciales de los reactantes ($P_{CO}^0/P_{O_2}^0$) diferentes. Con el objeto de lograr una mejor comparación, se multiplicaron los datos de la curva correspondiente a la proporción de los reactantes de 5,2 por el factor 30. De esta representación se puede sacar lo siguiente:

- La temperatura a la cual comienza la reacción conlleva cerca de 150°C y es independiente de la proporción de las presiones parciales en el alimento.
- Las temperaturas correspondientes a los valores máximos de los rendimientos de choque se hacen mayores a medida que aumenta la proporción de los reactantes (P_{CO}/P_{O_2}), esto es la cantidad de

CO en relación con O₂ en el alimento.

- Para las mezclas Oxidante y estequiométrica ($P_{CO}^0/P_{O_2}^0 = 1.03$ y 1.8 respectivamente) es la dependencia de los rendimientos de choque bastante pronunciada con respecto a la temperatura, pero para la mezcla reductora por el contrario aumenta el rendimiento de choque al principio, esto es a bajas temperaturas, pero permanece después aproximadamente constante.

Puesto que en esta gráfica se muestran datos para los cuales se fija la composición en el alimento, significa esto que las curvas solamente se pueden comparar en forma limitada.

Este tipo de medida se utiliza por lo tanto para establecer intervalos de temperatura interesantes, y después estudiar, en estos intervalos, la velocidad de reacción como una función de la concentración de los reactantes en el reactor.

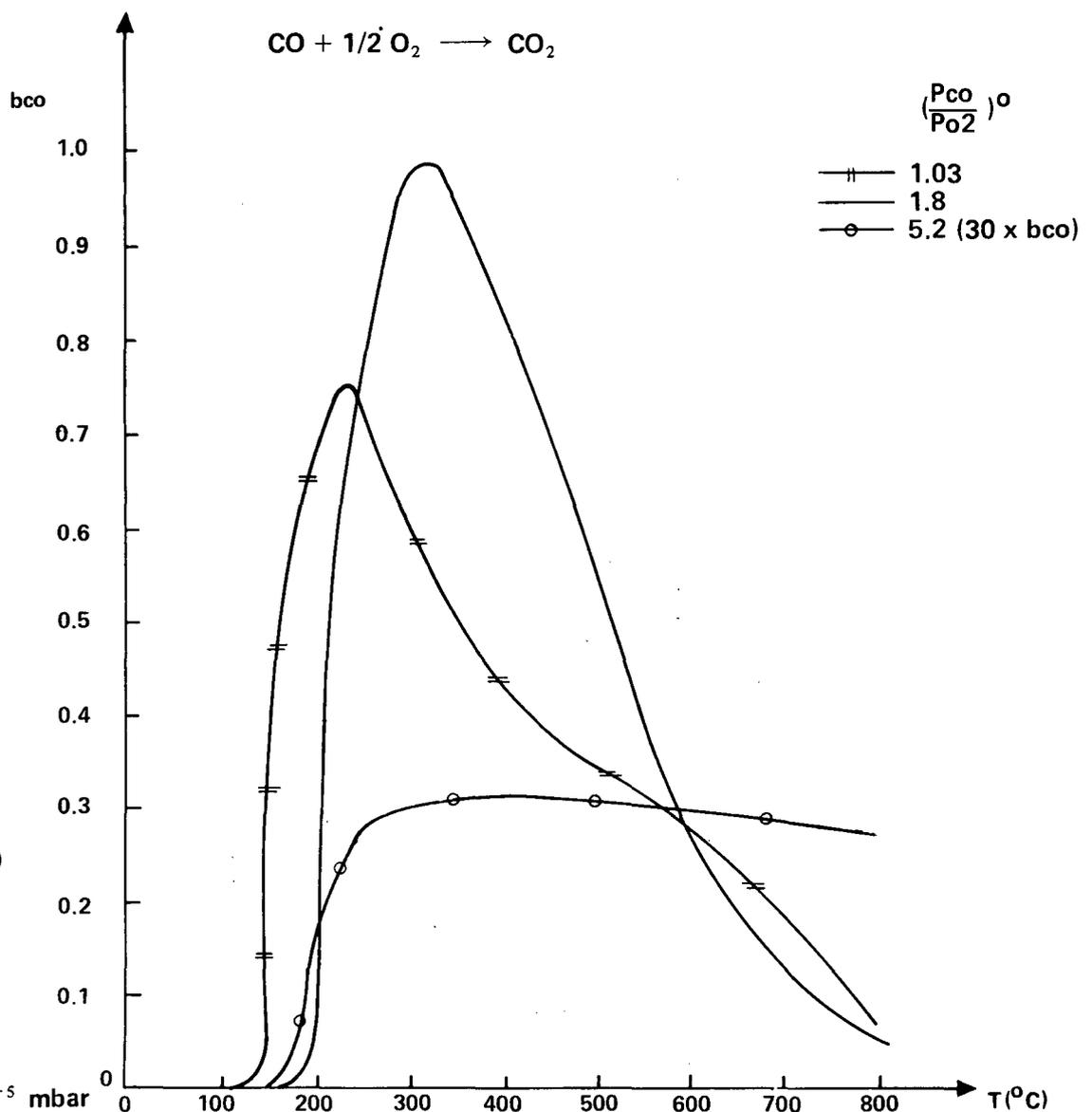


Fig. 3 b_{CO} vs. $T(^{\circ}C)$

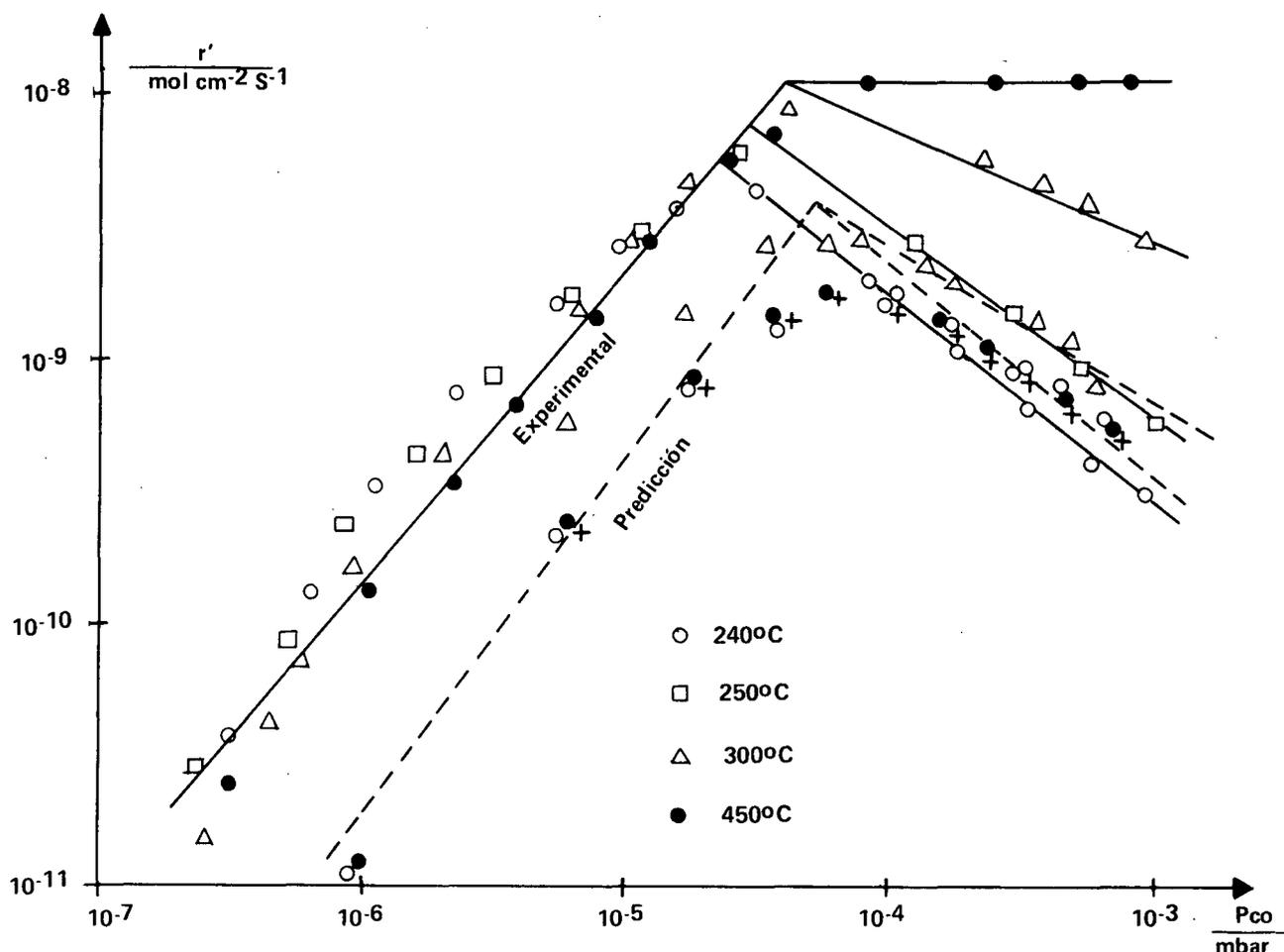


Figura No. 4

En la Fig. 4 se grafica la velocidad de reacción superficial específica como una función de la presión parcial del CO en el reactor, para 4 temperaturas diferentes y un valor constante de la presión parcial del O₂ en el reactor.

Para presiones parciales del CO más pequeñas que el valor de la presión constante del O₂ (3×10^{-5} mbar), la reacción es de primer orden con respecto al CO para todas las temperaturas investigadas. Para presiones parciales del CO sobre 3×10^{-5} mbar se puede observar una inhibición de la reacción que depende de la temperatura. El efecto inhibitorio decrece con el aumento de la temperatura.

El orden de la reacción conlleva un valor de cerca de -1 para 240°C y 250°C, y crece con el aumento de la temperatura hasta un valor de 0, que corresponde a 450°C.

Por último en la Fig. 5 se tiene la representación de la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la presión parcial del Oxígeno en el reactor, para las mismas temperaturas, y una presión parcial del CO en el reactor constante.

La velocidad de reacción crece, para todas las temperaturas investigadas, con un orden de aproximadamente 1 con respecto al oxígeno hasta cerca del punto estequiométrico en el reactor. A presiones mayores del O₂ se observa que la velocidad de reacción es prácticamente independiente de la presión parcial del O₂. Solamente para temperaturas altas se detecta una inhibición suave de la reacción, la cual posiblemente se debe al comienzo de la formación de un Oxido superficial en la banda de Pd.

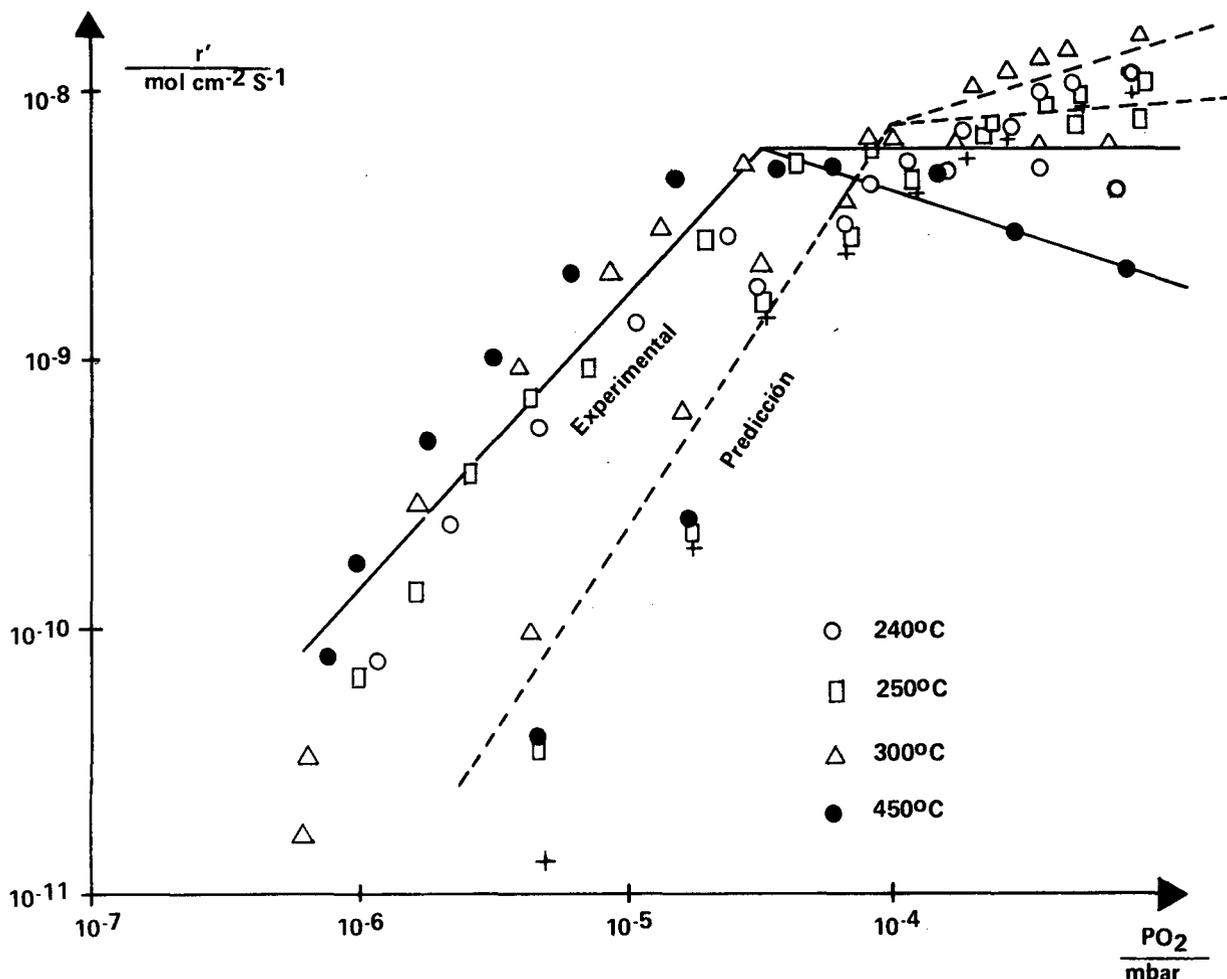


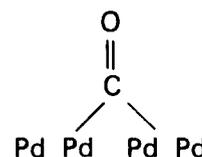
Figura No. 5

INTERPRETACION CUALITATIVA

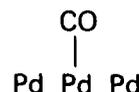
Se presenta aquí una comparación de los resultados experimentales antes mencionados con los obtenidos por otros autores, bajo condiciones similares de la investigación. Esto no significa que haya considerado toda la Bibliografía que existe en esta conexión, la cual es bastante extensa, sino que se citan solamente aquellos trabajos que muestran una semejanza de sus resultados experimentales y cuyos puntos de vista impulsan o confirman la interpretación propuesta aquí.

Adsorción del Monóxido de Carbono. En cuanto a la adsorción del CO tenemos que Vam Hieu y Craig (4) han investigado la adsorción del CO sobre una superficie de Paladio policristalino con Espectroscopia de Desorción Térmica y Desorción Estimulada por electrones. Ellos confirmaron lo que Kawasaki, Sugita y

Ebisawa (5) encontraron; principalmente que el CO es en su mayor parte, y en primer lugar, con enlaces en forma de puente sobre el Pd, fuertemente quimisorbido:



También una cantidad más pequeña y posteriormente es en forma "lineal" débilmente sobre el Pd adsorbido:

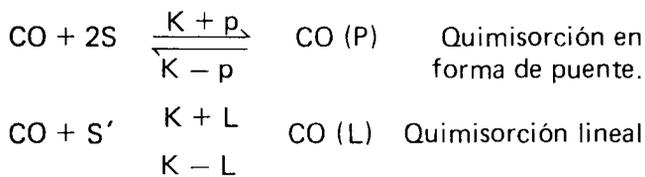


Baddour, Modell y Heusser (6) han propuesto un modelo cinético, para la reacción aquí considerada, en el cual se supone que los centros activos, sobre la superficie del catalizador, son diferentes para la adsorción del CO y del O₂. Pero a pesar de ello hay una gran influencia entre ellos, dependiendo de su cubrimiento superficial, que se afectan mutuamente durante el proceso de Adsorción, lo cual fue también reconocido por Ertl y Neumann (7). Esto implica que la presencia del CO sobre la superficie afecta el equilibrio de la quimisorción del O₂ y viceversa. Aquí tomamos en cuenta dicho efecto mutuo entre el CO y el O₂ de la siguiente manera:

$$K_{CO} = \frac{K'_{CO}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} ; K_{O_2} = \frac{K'_{O_2}}{1 + K_{CO} P_{CO}}$$

En donde P_{O₂} y P_{CO} son las presiones parciales del O₂ y del CO respectivamente; K_{CO} y K_{O₂} son las constantes de equilibrio de quimisorción cuando se estudia cada gas, el CO y el O₂, independientemente uno de otro sobre el mismo catalizador y a las mismas condiciones; K'CO y K'O₂ son las constantes de equilibrio de quimisorción modificadas por la interacción que existe cuando ambas moléculas, el CO y el O₂, se adsorben al mismo tiempo.

Los pasos de quimisorción del CO se consideran aquí entonces como sigue:



En donde S designa los sitios activos libres, en los cuales se quimisorbe el CO en forma de puente, ya que encuentra 2 sitios contiguos asequibles. S' representa los sitios activos libres con todos los vecinos ocupados, por unidad de área superficial.

En relación con la quimisorción en forma de puente tenemos:

$$(1 - \Theta) = \frac{1}{1 + 2K'_{CO} P_{CO}(1 - \Theta) + K_L P_{CO} \Theta^n}$$

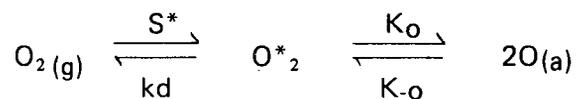
En donde Θ corresponde a la fracción ocupada por los gases adsorbidos en forma de puente y lineal. Cuando $\Theta \rightarrow 1$, habíamos dicho antes que controla la quimisorción en forma lineal, y por lo tanto tenemos:

$$(1 - \Theta) = \frac{1}{1 + K'_L P_{CO}}$$

pero sabemos que $(1 - \Theta)$ significan los sitios libres que también se han representado por S. Por consiguiente:

$$S(CO) = \frac{S^0(CO)}{1 + K'_L P_{CO}}$$

ADSORCION DEL OXIGENO. Engel y Ertl postularon que en presencia del CO la adsorción del O₂ se lleva a cabo preliminarmente, en un estado precursor, en forma molecular (8).



En donde O₂^{*} corresponde a la adsorción molecular del oxígeno en su estado precursor, y en este caso K_O = k_O/k_{-O} es muy pequeña debido a que el CO inhibe la adsorción disociativa del Oxígeno.

Teniendo en cuenta que en este trabajo estamos estudiando la reacción del CO con el O₂, y que ambos están presentes en la superficie catalítica, consideramos que el Oxígeno estará adsorbido principalmente en forma molecular.

El número total de sitios activos disponibles para el O₂ (S⁰(O₂)) es igual al número de sitios libres (S(O₂)) más el número de sitios ocupados por el O₂ (O₂ - S(O₂)).

$$S^0(O_2) = S(O_2) + (O_2 - S(O_2))$$

además, $(O_2 - S(O_2)) = K_{MO} P_{O_2} S(O_2)$

en donde se está suponiendo un comportamiento ideal en la adsorción del Oxígeno. Aquí representan K_{MO} la constante de adsorción del Oxígeno molecular en el equilibrio, pero afectada por la interacción con el CO, y P_{O₂} la presión parcial del Oxígeno. Se sigue entonces que:

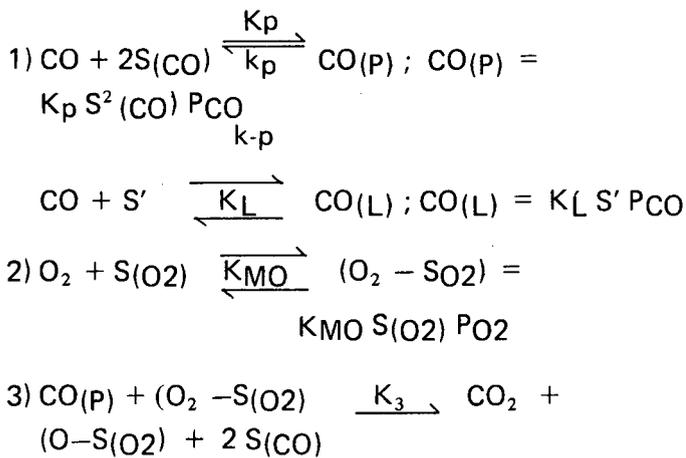
$$S^0(O_2) = S(O_2) + K_{MO} P_{O_2} S(O_2) = (1 + K_{MO} P_{O_2}) S(O_2)$$

y por tanto, $S(O_2) = \frac{S^0(O_2)}{1 + K_{MO} P_{O_2}}$, y, K_{MO} =

$$\frac{K_{mo}}{1 + K_L P_{CO}}$$

DEDUCCION DE LA EXPRESION CINETICA

Los pasos elementales postulados son:



Este se considera el paso elemental más lento y por lo tanto determinante de la velocidad de reacción. (Mecanismo de Langmuir - Heinschelwood).

$$\gamma_3 = k_3 \text{CO}(\text{P}) (\text{O}_2 - \text{S}(\text{O}_2)) = k_3 K_p S^2(\text{CO}) \frac{K_{\text{MO}} S(\text{O}_2) P_{\text{O}_2}}{K_{\text{MO}} S(\text{O}_2) P_{\text{O}_2}}$$

k_3 designa la constante de velocidad de la reacción.

$$\gamma_3 = \frac{k_3 K_p (S^{\text{O}}(\text{CO}))^2 K_{\text{MO}} S^{\text{O}}(\text{O}_2) P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{(1 + K_L P_{\text{CO}})^2 (1 + K_{\text{MO}} P_{\text{O}_2})}$$

y finalmente:

$$\gamma_3 = \frac{k_3 K_p K_{\text{MO}} (S^{\text{O}}(\text{CO}))^2 S^{\text{O}}(\text{O}_2) P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{\left(1 + \frac{K_L P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{MO}} P_{\text{O}_2}}\right)^2 \left(1 + \frac{K_{\text{MO}} P_{\text{O}_2}}{1 + K_L P_{\text{CO}}}\right)}$$

Una vez obtenida la expresión de la velocidad de reacción en función de las presiones parciales de los reactivos y de los diferentes parámetros involucrados en

el fenómeno catalítico, tales como el número de centros activos totales para el CO y el O₂ por unidad de superficie (S^O(CO) y S^O(O₂) respectivamente) y la constante de reacción y las de equilibrio de Adsorción que dependen de la temperatura, el paso siguiente consiste en buscar información en la literatura correspondiente para los parámetros antes mencionados. Esto con el fin de poder calcular la velocidad de reacción a las condiciones de presión y temperatura estudiadas experimentalmente y luego poder hacer una comparación o confrontación con los datos experimentales.

La información que se obtuvo para los parámetros es aproximada ya que no siempre se consigue para las mismas condiciones experimentales, aquí consideradas. Sin embargo, como una primera aproximación y con el objeto de poder validar el mecanismo aquí propuesto se realizaron los cálculos, y los resultados se muestran en las mismas gráficas donde aparecen las curvas obtenidas experimentalmente (Fig. 4 y 5).

Los datos utilizados para los parámetros son los siguientes:

$$k_3 = 1.1 \times 10^{-12} \times \text{Exp}(-E/RT)$$

$$E = 34.000 \text{ Cal/mol (Energía de activación) (8)}$$

$$K_p = 10^2 \times \text{Exp}(H_p/RT)$$

$$H_p = 16500 \text{ Cal/mol (Calor de Adsorción del CO en forma de puente) (8)}$$

$$K_{\text{MO}} = \text{Exp}(H_{\text{MO}}/RT)$$

$$H_{\text{MO}} = 17.000 \text{ Cal/mol. (Calor de adsorción molecular del Oxígeno) (9)}$$

$$K_L = \text{Exp}(H_L/RT)$$

$$H_L = 17.000 \text{ Cal/mol (Calor de Adsorción del CO en forma lineal) (8)}$$

$$S^{\text{O}}(\text{CO}) = 0.66 \times 10^{12} \text{ Sitios de Adsorción del CO/cm}^2 \text{ (7)}$$

$$S^{\text{O}}(\text{O}_2) = 0.25 \times 10^{12} \text{ Sitios de Adsorción del O}_2/\text{cm}^2 \text{ (7)}$$

DISCUSION

La secuencia de reacciones elementales propuesta genera una expresión para la velocidad de reacción que al ser utilizada para calcular dicha velocidad en el intervalo de presión y temperatura estudiados con datos de los parámetros necesarios sacados de la literatura, reproduce en forma satisfactoria la forma de las curvas determinadas experimentalmente.

Es necesario resaltar aquí que los datos de los parámetros involucrados en la expresión cinética son solamente aproximados, ya que en la literatura se presentan y han sido determinados bajo condiciones simila-

res a las aquí consideradas. Se requiere ahora realizar un ajuste de dichos parámetros, por ensayo y error, de tal manera que se pueda lograr un ajuste más exacto.

Lo anterior permite establecer que los modelos de interacción entre los reactantes y la superficie de Paladio, propuestos en trabajos de investigación aquí citados, son consistentes con los resultados de esta investigación. De acuerdo con nuestros resultados el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, esto es, la reacción entre las especies adsorbidas es el paso que rige el comportamiento de la reacción aquí estudiada.

BIBLIOGRAFIA

1. K.C. Taylor, Automobile Catalytic Converters, CATALYSIS science and Technology, Volume 5, Edited by John R. Anderson and Michel Boudart, New York, 1984.
2. T. Engel, G. Ertl, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, D.A. King and D.P. Woodruff eds. Vol. 4, 73 Elsevier (1982).
3. W.F. Egelhoff etr, op., Vol. 4, 397 (1982).
4. Nguyen Vam Hoen and J.H. Craig, Surface Science 14, L 493 - L500 (1984).
5. K. Kawasaki, T. Sugita and S. Ebisawa, Surface Science, 6, 395, (1967).
6. A. Baddour, C. Modell and S. Heusser, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 72, 10, (1968).
7. G. Ertl und M. Neumann, Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 90, S. 127-134 (1974).
8. T. Engel y G. Ertl, J. Chem. Phys. 69 (3), (1978).
9. T. Matsushima and J.M. White, Surface Science 67, 122-138 (1977).