

# ÍNDICE

## 1. INTRODUCCIÓN.

## 2. QUÍMICA IMPLICADA EN EL PLASMA (DBD).

### 2.1. INTRODUCCIÓN AL PLASMA

### 2.2. MECANISMOS DE REACCIÓN

### 2.3. CINÉTICA Y ENERGÍA

#### 2.3.1. REACCIONES ELEMENTALES DE IONES POSITIVOS

#### 2.3.2. REACCIONES ELEMENTALES DE IONES NEGATIVOS

#### 2.3.3. UNIÓN DE IONES POSITIVOS Y NEGATIVOS

#### 2.3.4. EXCITACIÓN Y DISOCIACIÓN DE PARTÍCULAS NEUTRAS EN GASES IONIZADOS

#### 2.3.5. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN

### 2.4 DESCARGA ELÉCTRICA EN EL MEDIO: DBD

#### 2.4.1 MECANISMO TOWNSEND

#### 2.4.2 DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE (DBD)

### 2.5. REACTOR DBD

## 3. REACCIONES Y PRODUCTOS

### 3.1. CONDICIONES Y RANGO DE VARIABLES CONSIDERADAS.

### 3.2 ZDPLASKIN: SIMULACIÓN.

### 3.3 RESULTADOS: MATLAB.

## 4. RESUMEN Y CONCLUSIÓN.

### 4.1. RESUMEN

### 4.2. CONCLUSIONES

## 5. BIBLIOGRAFÍA.

## 1. INTRODUCCIÓN

La conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  en hidrocarburos superiores resultaría una revolución en el mundo de la industria. Tanto el dióxido de carbono como el metano que encontramos en el aire, podrían servir como nuevas formas de obtener nuevos combustibles - una interesante alternativa en el campo energético.

No obstante, el proceso de conversión no es sencillo. El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es una molécula termodinámicamente estable gracias a su composición de oxígeno, y para poder participar en una reacción necesitaría una elevada energía. Igual ocurre con el metano ( $\text{CH}_4$ ), debido a su carácter inerte no se utiliza directamente en la obtención de productos de un valor químico mayor; sin embargo, se ha utilizado en algunos métodos de forma indirecta que requieren una energía muy elevada y un campo eléctrico bajo.

Los productos deseados o estudiados en este proyecto son Formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), Acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) y Propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Especies o compuestos de gran importancia con el fin de obtener algún tipo de combustible u otros productos químicos en la Industria. En esta conversión, estas especies son en realidad subproductos de otras reacciones también importantes, por lo que las condiciones bajo las que se hará el estudio son primordiales con el fin de conseguir un sistema óptimo para obtener la mayor concentración posible de dichos compuestos.

Dentro de las técnicas destinadas a ello, las desarrolladas y basadas en el plasma químico son bastante interesantes para el objetivo deseado. No obstante, son demasiado complejas, por lo que sus reacciones se estudian según la Química del Plasma y los resultados se obtienen gracias a simulaciones informáticas.. Es decir, es un estudio teórico donde se obtienen aproximaciones para conocer si dichas técnicas son una alternativa válida para dicho objetivo.

Este proyecto estudia un proceso de descarga DBD (Dielectric Barrier Discharge) basado en los principios teóricos y cinéticos del plasma (Fridmann, A.; Plasma Chemistry). De forma que se considera un reactor DBD, donde se lleva a cabo la conversión de metano y dióxido de carbono bajo unas determinadas condiciones de reacción. Por último los resultados se obtienen gracias a un programa informático ZDPlasKin y analizados mediante gráficos gracias al programa MATLAB.

## 2. QUÍMICA IMPLICADA EN EL PLASMA (DBD).

### 2.1. INTRODUCCIÓN AL PLASMA.

El plasma se define como un gas ionizado, considerado el cuarto estado de la materia: las moléculas sometidas a unas temperaturas altísimas alcanzan tal energía que pasan a través de los distintos estados de la materia (sólido, líquido, gas) hasta llegar a convertirse en plasma. Esto significa que al menos un electrón no rodea a un átomo o molécula, es decir, las moléculas o átomos se convierten en iones cargados de forma positiva. La libre distribución de cargas hace al plasma tener ciertas propiedades como ser eléctricamente conductivo, interiormente interactivo e incluso extremadamente sensible a campos electromagnéticos.

Al gas ionizado se considera realmente “plasma” cuando eléctricamente es casi neutro, es decir, su densidad electrónica tiene que estar equilibrada por iones positivos y negativos. No obstante, a su vez debe contar con un número de partículas con una cierta carga eléctrica que esté asociado con sus propiedades y comportamiento eléctricos.

Los plasmas existen de forma natural, pero gracias a sus interesantes propiedades, el hombre ha sido capaz de generarlo en un laboratorio e incluso de forma industrial. Gracias a las ventajas que posee, puede utilizarse para una gran variedad de aplicaciones: síntesis termonuclear, electrónica, láser, etc. Sin embargo, relacionado con la ciencia y la ingeniería, la mayor parte de los aspectos del plasma está representada por características fundamentales químicas y prácticas que posee.

Con respecto a la aplicación Química y disciplinas relacionadas, el plasma posee tres características fundamentales. La primera es que las temperaturas de algunos componentes del plasma y la energía que poseen pueden sobrepasar a algunas de las vistas en la química convencional. Los plasmas tienen la capacidad de producir especies químicamente activas con unas elevadas concentraciones de energía, como iones, átomos y radicales, partículas excitadas e incluso fotones de diferente longitud de onda. Además, los sistemas de plasma pueden encontrarse bastante lejos del equilibrio termodinámico, produciendo concentraciones importantes de especies activas desde el punto de vista químico manteniendo una temperatura tan baja como la temperatura ambiente.

Los plasmas se pueden encontrar para un amplio rango de presiones, de temperaturas electrónicas y de diferentes densidades electrónicas. Las temperaturas para un plasma generado, pueden ir desde una temperatura ambiente hasta temperaturas extremadamente elevadas. En cambio, la mayoría de los plasmas que tienen una importancia práctica poseen una energía electrónica entre 1-20 eV, con densidades electrónicas en un rango de  $10^6$ - $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Una característica particular del plasma químico es que puede estar parcialmente ionizado, y, en función del grado de ionización, tendrá diferente aplicación; a un grado alto se consideran completamente ionizados y se utilizan para sistema termonucleares, mientras que para uno bajo se denomina débilmente ionizado con aplicaciones más prácticas.

La temperatura del plasma está determinada por la energía que conlleva las partículas en el mismo, tanto las neutras como las cargadas, así como por los diferentes grados de libertad que tengan, asociados con los movimientos de translación, rotación, vibración de las partículas y relacionados con la excitación electrónica. De esta forma, un sistema de plasma puede mostrar diferentes temperaturas: para una descarga eléctrica común en la formación de un plasma, los electrones acumulan la energía recibida por un campo eléctrico, y posteriormente, pierden parte de ésta tras la colisión con partículas superiores, debido a que estas últimas poseen una temperatura más baja que los primeros. Estas colisiones son, por tanto, una manera de compensar la temperatura (Efecto Joule). La diferencia de temperatura en las colisiones dentro de un plasma débilmente ionizado está relacionada con el cociente entre el campo eléctrico ( $E$ ) y la presión ( $p$ ). Para bajos valores de dicha relación ( $E/p$ ), se puede llegar a un equilibrio termodinámico en el plasma. En cambio, existen plasmas caracterizados por múltiples temperaturas asociadas con las distintas partículas y los grados de libertad. La temperatura electrónica supera bastante a la de las partículas superiores, por lo que el proceso en dichas condiciones fuera del equilibrio estará determinado por ambas temperaturas. La relación entre las diferentes temperaturas puede ser representada como  $T_e > T_v > T_i \approx T_0$ : la temperatura de los electrones ( $T_e$ ) es la más alta de todo el sistema, seguida por la temperatura asociada a los movimientos de vibración de las moléculas excitadas ( $T_v$ ). Siendo la más baja del sistema la asociada entre, la temperatura de las partículas neutras superiores ( $T_0$ , asociada al movimiento de translación o simplemente la temperatura del gas), la temperatura iónica ( $T_i$ ) y la temperatura asociada al movimiento de rotación de las moléculas ( $T_r$ ). En muchos sistemas, la temperatura electrónica ( $T_e$ ) o energía asociada es de 1 eV que corresponde con aproximadamente unos 10,000 K, mientras que la temperatura del gas ( $T_0$ ) puede ser la temperatura ambiente. Un plasma en condiciones fuera del equilibrio térmico puede generarse tanto a presiones bajas como a niveles de energía bajos. No obstante, con respecto a la aplicación en distintas áreas de la Ingeniería, hay que tener en cuenta que mientras que un plasma en condiciones de equilibrio termodinámico es más energético, un plasma producido en condiciones fuera de él es más selectivo, por lo que ambos tipos tendrán diferentes aplicaciones, aunque mantengan muchas características en común.

Un plasma generado mediante una descarga, está relacionado con principios básicos de la Física y la Ingeniería y forman la base de la Química del Plasma. Básicamente la descarga eléctrica se realiza a partir de dos electrodos introducidos en un tubo de cristal y conectado a un generador. Dicho tubo puede estar lleno con varios gases, de forma que cuando el generador va aumentando la diferencia de potencial entre los electrodos, una corriente aumenta de forma intensa hasta alcanzar una cierta tensión donde el movimiento de los electrones es suficientemente intenso. Cuando la presión es baja, y el sistema posee una gran resistencia para evitar corrientes grandes, se crea una especie de descarga o corriente luminosa. Este plasma generado, se considera en condiciones fuera del equilibrio termodinámico; un ejemplo de este tipo de plasma sería el que se produce en el interior de las lámparas fluorescentes.

Existen diferentes tipos de descargas con infinitud de aplicaciones en función de las condiciones que se tomen, por ejemplo modificando la presión o la temperatura (plasma en equilibrio térmico o fuera de él). Las descargas pueden ser: descargas luminosas (como la anterior descrita); una descarga tipo corona, que se produce en condiciones fuera del equilibrio térmico a altas presiones, en regiones con un campo eléctrico no uniforme; una descarga tipo arco, en condiciones de equilibrio térmico, donde la presión es alta y la resistencia externa al circuito es baja, por lo que se pueden formar grandes flujos; otras descargas mediante radiofrecuencia donde la presión es baja, se trata en condiciones no isotérmicas; y descargas DBD con alta tensión aplicada y a presión atmosférica en condiciones fuera del equilibrio (un ejemplo puede ser una DBD con electrodo flotante utilizadas en su mayoría en medicina).

El plasma químicamente activo es un sistema altamente reactivo debido a su gran composición de partículas con carga (electrones e iones positivos y negativos), de átomos y moléculas excitadas, de átomos activos y radicales, y de fotones UV. Cada uno forma parte de la cinética propia de la Química del Plasma.

Primero, los electrones reciben la energía del campo eléctrico y la transfieren al resto de partículas del plasma, mientras el sistema cuenta con determinados grados de libertad. Así el proceso químico puede controlarse al modificar los distintos parámetros del gas como la densidad, temperatura y la función de distribución de la energía electrónica.

Los iones, por otro lado, son partículas superiores que intervienen en la cinética por su energía elevada y por su capacidad de disminuir las barreras energéticas de activación en las reacciones químicas que intervengan (catálisis plásmica).

La excitación de las moléculas provocando la vibración de las mismas, ejerce una mayor influencia sobre la cinética del plasma. Esto es debido a la elevada energía que los electrones transfieren, en gases como  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  y otros similares, hacia un estado de excitación provocando movimientos de vibración. La excitación electrónica de átomos y moléculas ocurre cuando el tiempo de vida de las partículas excitadas es mayor.

En diferentes procesos de oxidación dentro del plasma, en descargas a presión atmosférica, se generan átomos de  $O$  y radicales  $OH$ , un ejemplo de la importancia que tiene la forma en que contribuyen los átomos activos y radicales.

Todos estos componentes describen el sistema fuera del equilibrio, por lo cual, el control del mismo requiere detallar el proceso elemental y la cinética del plasma activo. Así, para poder controlar el plasma, es necesario controlar el proceso químico en el que interviene según el objetivo deseado, sea bien por una cierta selectividad de especies o por búsqueda de un mecanismo óptimo.

## 2.2. MECANISMOS DE REACCIÓN

Existen numerosas reacciones elementales diferentes actuando de forma simultánea en el plasma, las cuales constituyen el mecanismo de reacción. Los coeficientes de reacción se calculan a partir de las características cinéticas de las colisiones para cada reacción y a partir de las funciones de distribución cinéticas (como la función de distribución de la energía electrónica). Esto quiere decir que dichas tasas son el resultado de integraciones de la sección eficaz según la reacción elemental, o de la probabilidad de que se produzca dicha reacción (a partir de la cinética individual), sobre la función de distribución energética característica según el estado de excitación de los reactivos.

El primer proceso químico del plasma elemental es la ionización: la conversión de átomos y moléculas en iones positivos y negativos. Los electrones son los primeros en recibir la energía del campo eléctrico debido a su pequeña masa y su gran movilidad, por lo que se encargan de transmitirla al resto de componentes. Estos adquieren entonces la energía por ionización, excitación, disociación y otros procesos. Las tasas de estos procesos dependerán del número de electrones que posean la energía necesaria para llevarlos a cabo. Así, la función de distribución de la energía electrónica (FDEE,  $f(\varepsilon)$ ) se define como la probabilidad de que la densidad electrónica tenga una energía  $\varepsilon$ . Por tanto, dicha función depende del campo aplicado y de la composición del plasma. En algunos casos, la FDEE se puede determinar a través de la temperatura electrónica ( $T_e$ ) y mediante la función de distribución de casi-equilibrio de Maxwell-Boltzmann (Ecuación.1.) donde el promedio de energía electrónica ( $\langle \varepsilon \rangle$ ) es directamente proporcional a la temperatura  $T_e$  (Ecuación.1.1).

$$f(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi \left(\frac{k_B}{T_e}\right)^3}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_e}\right); \quad \text{(Ecuación.1.)}$$

$k_B$  es la constante de Boltzmann, que tiene como valor  $k_B=1$  cuando la temperatura es dada en unidades de energía (siendo de esta forma despreciable u omitida de la ecuación).

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} T_e \quad \text{(Ecuación 1.1)}$$

En la mayoría de los plasmas, esta energía oscila de 1 eV a 5 eV.

Los átomos o moléculas pierden sus electrones generándose iones positivos con cargas de  $+1e$ . Los iones son partículas superiores que no pueden recibir la energía directamente del campo eléctrico, su mayor energía intercambiada es la causada por las colisiones intensas con otros componentes del plasma. Esta energía transferida para bajas presiones, se aproxima a la definida por Maxwell (Ecuación.1.), donde la temperatura de los iones ( $T_i$ ) es próxima a la del gas ( $T_0$ ).

El ataque de los electrones genera iones negativos, con cargas de  $-1e$ , aunque es imposible la formación de muchos debido a la repulsión eléctrica. Estos iones también son partículas superiores cuyo balance energético, al igual que los iones positivos, provienen de los procesos de colisión. La función de distribución de energía

para presiones moderadas, se aproximan también a la ecuación de Maxwell donde la temperatura se corresponde con la temperatura del gas.

Las colisiones elementales que intervienen en la ionización son inelásticas, lo que implica la transferencia de la energía cinética de las colisiones hacia la energía interna de las partículas. Los principales parámetros que intervienen en el proceso son la sección eficaz transversal ( $\sigma$ ) -la probabilidad del número de colisiones por unidad de área- el recorrido libre medio ( $\lambda$ ), la frecuencia de interacción ( $\nu$ ), la tasa de reacción ( $\omega$ ) y su coeficiente ( $k$ ). Siendo la más fundamental la sección eficaz transversal, ya que la reacción tendrá lugar cuando una colisión cruza dicha región.

El recorrido libre medio es la distancia entre una partícula de colisión (A), respecto al proceso elemental A+B, y la otra partícula (B); se calcula como  $\lambda = 1/n_B \sigma$ , donde  $n_B$  es la concentración de B.

La frecuencia de interacción de una colisión entre una partícula A y otra B se define como el cociente entre la velocidad relativa de ambas ( $v$ ) y su recorrido libre medio:  $\nu_A = n_B \sigma v$ . Teniendo en cuenta la velocidad como una función de distribución ( $f(v)$ ), y que la velocidad de las partículas depende de la sección eficaz en la que colisionan, se define como:  $\nu_A = n_B \int \sigma(v) v f(v) dv = \langle \sigma v \rangle n_B$ .

El número de procesos elementales ( $\omega$ ) que ocurren por unidad de volumen y por unidad de tiempo se denomina tasa de reacción. Para procesos en los que intervengan dos moléculas A+B, la tasa se calcula a partir de la frecuencia de interacción de la partícula A con B ( $\nu_A$ ) multiplicada por la concentración de A por unidad de volumen, es decir, la densidad de A:  $\omega_{A+B} = n_A \cdot \nu_A = \langle \sigma v \rangle n_B$ .

Y por último, el coeficiente de la tasa de reacción ( $k$ ) se corresponde con el factor  $\langle \sigma v \rangle$ :  $\langle \sigma v \rangle = \int \sigma(v) v f(v) dv$ . Este factor integral incluye información acerca de la función de distribución energética, por lo que depende de la temperatura y de las energías asociadas con las partículas que colisionan. Este último factor es el encargado de relacionar la cinética con los distintos procesos elementales, teniendo en cuenta la energía real para cada función.

El mecanismo de ionización puede ser distinto para cada proceso, por lo que se distinguen cinco tipos:

1. Ionización directa por impacto electrónico (fórmula de Thomson):

Se trata de la interacción entre un electrón incidente con una alta energía ( $\epsilon$ ) y un electrón de valencia de un átomo o molécula neutra. Esta ionización directa ocurre cuando la energía ( $\Delta\epsilon$ ) transferida al electrón de valencia es superior al potencial de ionización ( $I$ ). Un análisis del proceso físico elemental puede obtenerse gracias al modelo clásico de Thomson (1912). Asumiendo que la interacción para el resto de electrones de valencia ocurre de la misma forma, el diferencial de unos cuantos de electrones incidentes sobre la sección transversal ( $\sigma_i$ ), cuya energía ( $\Delta\epsilon$ ) es transferida a los electrones de valencia encontrados en la misma, se define a través de la ecuación de Rutherford (Ecuación.2.):

$$d\sigma_i = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\pi e^4}{\epsilon(\Delta\epsilon)^2} d(\Delta\epsilon). \quad \text{(Ecuación.2.)}$$

Así, cuando la energía transferida supera el potencial de ionización, integrando la ecuación anterior (2) para  $\Delta\varepsilon > I$ , la expresión que corresponde con la ionización de dicha sección se conoce como la ecuación de Thomson (Ecuación 2.1.).

$$\sigma_i = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{\pi e^4}{\varepsilon} \left( \frac{1}{I} - \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (\text{Ecuación 2.1.})$$

La expresión anterior debe ser multiplicada por el número total de electrones de valencia de la sección ( $Z_v$ ). Además, a elevadas energías,  $\varepsilon \gg I$ , la sección eficaz considerada por Thomson se aproxima a  $\sigma_i \sim 1/\varepsilon (\ln \varepsilon / I)$ . Para  $\varepsilon = 2 \cdot I$ , para Thomson  $\sigma_i$  se aproxima a su valor máximo (Ecuación 2.1.1.):

$$\sigma_i^{max} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{\pi e^4}{4I^2}. \quad (\text{Ecuación 2.1.1})$$

Teniendo en cuenta la energía cinética de los electrones de valencia ( $\varepsilon_v$ ) [ecuación 2.1.2.]:

$$\sigma_i = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{\pi e^4}{\varepsilon} \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{I} + \frac{2\varepsilon_v}{3} \left( \frac{1}{I^2} - \frac{1}{\varepsilon^2} \right) \right). \quad (\text{Ecuación 2.1.2.})$$

Tomando  $\varepsilon_v = I$  y asumiendo que una interacción tipo electrón-electrón, electrón-ion e ion-ion, se produce entre los electrones de valencia con el resto de átomos, se tiene:

$$\sigma_i = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{\pi e^4}{\varepsilon} \left( \frac{5}{3I} - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{2I}{3\varepsilon^2} \right). \quad (\text{Ecuación 2.1.3.})$$

Como función general,  $f(\varepsilon/I)$ :

$$\sigma_i = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{\pi e^4}{I^2} Z_v f \left( \frac{\varepsilon}{I} \right). \quad (\text{Ecuación 2.1.4.})$$

Considerando  $Z_v$  como el número de electrones de valencia en un átomo, para simplificar la ecuación de Thomson [Ecuación.2.1] se tiene la Ecuación 2.1.5, y a partir de datos experimentales de diferentes átomos y moléculas, se consigue la siguiente estimación (Ecuación 2.1.6.):

$$f \left( x = \frac{\varepsilon}{I} \right) = \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \quad (\text{Ecuación 2.1.5})$$

$$\frac{10(x-1)}{\pi(x+0.5)(x+8)} < f(x) < \frac{10(x-1)}{\pi x(x+8)} \quad (\text{Ecuación 2.1.6.})$$

El coeficiente de tasa de ionización  $k_i(T_e)$  (Ecuación 2.2): se puede calcular a partir de la integración de esta sección eficaz ( $\sigma_i(\varepsilon)$ ) sobre la función de distribución de la energía electrónica ( $\langle \sigma v \rangle = \int \sigma(v) v f(v) dv$ ) y la FDEE de Maxwell (Ecuación 1).

$$k_i(T_e) = \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m \sigma_0}} \exp \left( -\frac{I}{T_e} \right), \quad (\text{Ecuación 2.2.})$$



donde  $\sigma_0 = Zv \pi e^4 / l^2 (4\pi\epsilon_0)^2$  depende de la geometría atómica de la sección eficaz.

Cuando la energía electrónica no supera el potencial de ionización, no se produce la disociación de las moléculas, lo que se representa para moléculas diatómicas AB como:  $e + AB \rightarrow AB^+ + e + e$ . El movimiento más rápido que sucede en el interior de las moléculas es su vibración de periodos de  $10^{-14}$  segundos, siendo más que el tiempo de interacción entre los electrones y las moléculas. Esto implica que todos los procesos de excitación electrónica que se consideran, todos los inducidos a partir del impacto de electrones, son más rápidos que todos los movimientos atómicos dentro de la molécula. Siguiendo el Principio de Frank-Condon: todos los átomos de la molécula se consideran en un estado de congelación dentro del proceso de transición electrónica. Esto conlleva a que el proceso de ionización no disociativo se produce al formarse un ión excitado con vibraciones  $(AB^+)^*$ , de forma que se encuentra en un estado de repulsión, por lo que se requiere más energía para que se pueda producir la ionización atómica:  $e + AB \rightarrow A + B^+ + e + e$ .

## 2. Ionización gradual por impacto de los electrones.

Se produce cuando la densidad del plasma es alta, por lo que la energía de ionización aplicada (I) se consigue mediante dos formas: a partir de los electrones como en la ionización directa, o a partir de las moléculas neutras ya excitadas electrónicamente en el plasma (ionización gradual). En este caso, cuando el número de partículas excitadas es mayor que el número de electrones libres, es decir,  $T_e \ll I$ , la ionización gradual es mucho más rápida, y la probabilidad de que el proceso general de ionización se dé por este tipo de ionización es mayor.

Las colisiones iniciales entre un electrón y una partícula neutra generan las especies altamente excitadas. Posteriormente, se inicia el proceso paso a paso o gradual cuando la energía del electrón aplicada es relativamente baja. Esto ocurre para condiciones de casi-equilibrio o plasmas en condiciones isotérmicas, donde el proceso de ionización se representa igualmente para un conjunto de estados excitados electrónicamente como:  $e + A \rightarrow A^+ + e + e$ .

El coeficiente de las tasas de ionización gradual ( $k_i^G$ ) se puede calcular de la suma de los coeficientes parciales para cada estado excitado ( $k_i^{G,n}$ ) teniendo en cuenta sus concentraciones ( $N_n$ , número de densidades) y las energías electrónicas de los átomos excitados, radicales o moléculas ( $\epsilon_n$ ) [Ecuación 3]. Además para calcular el máximo del coeficiente de ionización gradual se asume que las partículas neutras excitadas se encuentran en casi-equilibrio o condiciones de equilibrio térmico, tomando así la distribución de Boltzmann [Ecuación 3.1] que caracteriza a los estados excitados, con una energía electrónica  $T_e$ .

$$k_i^G = \sum_n k_i^{G,n} N_n(\epsilon_n) / N_0 \quad (\text{Ecuación.3.})$$

$$N_n = \left( \frac{g_n}{g_0} \right) N_0 \exp \left( -\frac{\epsilon_n}{T_e} \right) \quad (\text{Ecuación.3.1.})$$

Según la mecánica estadística, el tamaño de una partícula excitada es  $g_n=2g_i n^2$ , donde  $g_i$  es el tamaño de un ión. Siendo  $N_0$  y  $g_0$ , la concentración y el tamaño promedio de las partículas en estado normal. Mediante diferentes aproximaciones se tiene la expresión para el coeficiente de tasa de ionización gradual (Ecuación.3.2) como:

$$k_i^G \approx \frac{g_i}{g_0} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^5} \cdot \frac{me^{10}}{\hbar^3 n^3} \exp\left(-\frac{I}{T_e}\right) \quad (\text{Ecuación 3.2.})$$

Donde la sección transversal se corresponde con:  $\sigma_i = \frac{e^4}{T_e^2 (4\pi\epsilon_0)^2}$ , la velocidad  $v \sim \sqrt{\frac{T_e}{m}}$  y el número cuántico principal se obtiene de  $I_n \approx \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2 n^2}$ .

### 3. Ionización por una elevada energía electrónica (haz de electrones).

La energía electrónica en un haz aplicado, que varía desde 50 keV hasta 1-2 MeV, necesita ser muy elevada para crear un gran volumen de plasma, puesto que a presión atmosférica se pierde hasta la mitad de dicha energía. En este caso, para describir la ionización inducida que se produce, se necesita conocer la energía pérdida por unidad de longitud, evaluado por la ecuación de Bethe-Bloch (Ecuación.4.):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Ze^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 mv^2} n_0 \ln \frac{2mEv^2}{I^2}; \quad (\text{Ecuación.4.})$$

donde  $Z$  es el número atómico de las partículas neutras cuando el haz esté parado,  $n_0$  es la concentración de partículas neutras y  $v$  es la velocidad del electrón en la parada. A partir de esto, y ajustando las unidades, ya que  $-dE/dx$  está expresado MeV/cm y  $n_0$  en  $\text{cm}^{-3}$ , el coeficiente de tasa de ionización inducida o efectiva (Ecuación 4.1) se expresaría:

$$k_i^{EF} \approx 3 \cdot 10^{-10} (\text{cm}^3/\text{s}) Z \ln \frac{183}{Z^{1/3}} \quad (\text{Ecuación 4.1.})$$

### 4. Foto-ionización

Se trata de la ionización de una partícula neutra  $A$  con un potencial  $I$  (medido en voltios) mediante un fotón de energía  $\hbar\omega$ , con una longitud de onda  $\lambda$ :  $\hbar\omega + A \rightarrow A^+ + e$ ,  $\lambda < \frac{12,400}{I(\text{eV})} \text{Å}$ . Esta última suele ser menor de 1000 Å (UV), para que el proceso de ionización tenga lugar.

### 5. Ionización en colisiones de partículas superiores

La ionización producida mediante colisiones entre partículas superiores, tanto iones como partículas neutras, no es posible. Aunque posean una elevada energía cinética, estas partículas no son capaces de tener movimientos más rápidos del que poseen los electrones en los átomos; es decir, no tienen la capacidad de transferir la

energía hacia el interior de un átomo, por lo que se conoce como movimiento adiabático. Este principio se refiere a la relación entre la baja frecuencia de interacción ( $\omega_{\text{int}} = \alpha v$ ) y la alta frecuencia electrónica transferida a los átomos ( $\omega_{\text{trans}} = \Delta E / \hbar$ ). Según esto, sólo los componentes más rápidos de Fourier que tengan una interacción baja, y una frecuencia electrónica de transferencia  $\omega_{\text{trans}}$ , son capaces de transferir la energía necesaria entre las partículas. La probabilidad de que estos componentes intervengan es muy baja ( $-\exp(\omega_{\text{trans}} / \omega_{\text{int}})$ ). Por lo que se define un parámetro adiabático de Massey (Ecuación.5), que es proporcional a la probabilidad de estos procesos de energía transferida.

$$PMa = \Delta E / \hbar \alpha v \quad (\text{Ecuación.5})$$

Para conseguir evitar este principio adiabático con el fin de producir la ionización, dicho parámetro tiene que ser muy próximo a 1, lo que se consigue para una elevada energía cinética de colisión sobre 10-100 keV.

## 2.3. CINÉTICA Y ENERGÍA

### 2.3.1. REACCIONES ELEMENTALES DE IONES POSITIVOS

Las reacciones en las que intervienen los iones positivos son altamente exotérmicas, normalmente no cuentan con una energía de activación, lo que hace que su papel en determinados procesos químicos del plasma sea muy importante (por ejemplo, en catálisis). Además gracias a su gran actividad química, poseen una energía cinética significativa que ayuda al cálculo de su contribución a la cinética.

Como proceso muy exotérmico, la reacción electrón-ión debe contar con un medio específico para acumular la elevada energía alcanzada durante la neutralización entre el ion positivo y el electrón. El medio necesario puede ser a través de la disociación de moléculas, de la colisión entre tres cuerpos o bien, de radiación producida.

- La **disociación de moléculas** en la combinación electrón-ión es el mecanismo más rápido de neutralización electrónica. La energía de la unión se transfiere hacia la formación de la molécula iónica y a la excitación de los productos de la disociación (Reacción.1). Este proceso también puede producirse en gases atómicos a causa de la formación de un ión molecular en el proceso de conversión iónico (Reacción.2.).



Los coeficientes cinéticos de reacción para la mayoría de los iones diatómicos y triatómicos se encuentran en el nivel de  $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ , disminuyendo éste cuando aumenta la temperatura. Este proceso no depende prácticamente de la temperatura, tanto electrónica ( $T_e$ ) como del gas ( $T_0$ ), puesto que estas reacciones no cuentan con una energía de activación.

Si la presión es elevada, la unión de iones atómicos es mucho más rápida y como consecuencia se produce una reacción previa de conversión iónica, por lo que el proceso de neutralización en la disociación es más rápido. Esto implica que los coeficientes sean mayores cuando la presión es elevada. En este caso, normalmente la conversión iónica es mucho más rápida que la unión disociativa posterior, por lo que se convierte en un estado límite para la cinética del proceso en conjunto.

- La **recombinación de tres cuerpos tipo electrón-ión** es otro mecanismo de neutralización en gases atómicos, aunque en ausencia de iones moleculares. En este caso, la energía se transforma en energía cinética del electrón libre, el cual participa como “tercer cuerpo” en la unión, puesto que las partículas superiores son incapaces de almacenar la energía electrónica tan rápido como él. De hecho, este proceso es el más importante con respecto a una densidad del plasma elevada en condiciones de casi-equilibrio.



La reacción comienza con la captura de un electrón por un ion positivo y la formación posterior de un átomo altamente excitado (Reacción.3), el cual cuenta con una energía necesaria de aproximadamente  $T_e$ . Esta energía se pierde de forma gradual por el ataque electrónico, por lo que se podría considerar este proceso como el opuesto a la ionización gradual. La tasa de reacción en este caso deriva del coeficiente de dicha ionización.

Las concentraciones de los iones moleculares son muy bajas en este proceso, pero a temperatura ambiente, con una  $T_e$  de 1 eV y un coeficiente de tasa de reacción sobre  $10^{-27} \text{ cm}^6/\text{s}$ , en el caso excepcional de que la densidad electrónica supere  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , este mecanismo puede competir con la disociación molecular. Por ello, el “tercer cuerpo” que inicia el mecanismo es el electrón libre, cuya energía cinética es la que se genera gracias al exceso de energía en el proceso exotérmico.

- La **unión radiactiva tipo electrón-unión**, es un mecanismo donde la energía se convierte en radiación (Reacción.4.).



Este mecanismo es también relativamente lento, puesto que necesita una emisión de fotones durante un corto intervalo de interacciones del tipo electrón-ión. Por lo que este proceso actúa mejor en ausencia de iones moleculares y es más lento cuando se suprime el efecto del mecanismo de los tres cuerpos.

Las reacciones entre iones y moléculas contribuyen también por sí mismas al proceso químico del plasma:  $A^+ + B + M \rightarrow AB^+ + M$ . Este proceso comienza con la aplicación de un determinado potencial de polarización a unas reacciones de dicho tipo, produciéndose la captura polarizada de una partícula cargada (polarización de Lagenvin) y la formación de un intermedio (molécula iónica). Si la partícula neutra por

sí misma no posee un momento dipolar permanente, es que la interacción entre ión-partícula neutra se produce gracias a un momento dipolar inducido en la partícula neutra por el ión.

El valor del coeficiente de tasa de estas reacciones ión-molécula calculado es de  $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Siendo importante la relación entre una carga y un dipolo inducido, puesto que para reacciones entre ion y partículas neutras el valor de este coeficiente es 10 veces inferior. Además, para dipolos permanentes este coeficiente puede tener un valor de  $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

### 2.3.2. REACCIONES ELEMENTALES DE IONES NEGATIVOS

Es necesario conocer en primer lugar, el término *carga resonante o no resonante*; un proceso de intercambio de cargas, donde un electrón se transfiere de una partícula neutra a un ión positivo, o bien desde un ión negativo a una partícula neutra, cuando no hay una pérdida de energía electrónica, se conoce como transmisión de carga resonante. En caso contrario, se habla de transmisión de carga no resonante. En el primer caso, se trata de un proceso no adiabático y caracterizado por una amplia sección eficaz.

- Formación de iones negativos en gases moleculares electronegativos: **efecto electrónico de forma disociativa**.



Este mecanismo es efectivo cuando el producto tiene una afinidad electrónica positiva. Este mecanismo es similar al producido en la disociación en iones positivos, y sucede debido a la formación de un intermedio con un estado de auto-ionización (Reacción.5). Sin embargo, el estado excitado es inestable y tiende a descomponerse rápidamente bien a la reacción inversa ( $e + AB$ ) o a la disociación ( $A + B^-$ ). En primer lugar, un electrón, captado durante la unión, no es capaz de compensar el balance energético del proceso elemental; y segundo, se trata de un proceso resonante, por lo que requiere una definitiva energía electrónica.

Este proceso comienza con la transición de un estado normal AB a un estado de repulsión AB<sup>-</sup> seguido por el principio de Frank-Condon (visto en la ionización por impacto de electrones, sección 2.2. Mecanismos de Reacción). Antes de formarse AB<sup>-</sup>, el estado excitado alcanza un punto de intersección entre AB y AB<sup>-</sup>, donde es muy posible que se produzca la reacción inversa. En cambio, una vez pasado ese punto, la energía potencial de AB supera a la de AB<sup>-</sup> y el resultado de la repulsión resulta en la disociación. El tiempo de repulsión, con posible auto inversión de la reacción, es proporcional a la raíz cuadrada de la masa reducida de la molécula AB:  $\sqrt{M_A M_B / (M_A + M_B)}$  (Massey, 1976). El tiempo de transición electrónica es mucho más corto y proporcional a la raíz cuadrada de su masa. Y por ello, el máximo de la sección eficaz (Ecuación.6.) por efecto disociativo se expresa como:

$$\sigma_{a.d.}^{\max} \approx \sigma_0 \sqrt{\frac{m(M_A + M_B)}{M_A M_B}} \quad (\text{Ecuación.6.})$$

Esta sección máxima es sobre dos veces menor que la sección  $\sigma_0$  ( $10^{-18} \text{ cm}^2$ ). La sección eficaz del efecto disociativo como función de la energía electrónica tiene una estructura resonante, lo que permite estimar el coeficiente de tasa de reacción en función de la  $T_e$  integrando sobre la función de Maxwell (ecuación 6.1.).

$$k_a(T_e) \approx \sigma_{a.d.}^{\max}(\epsilon_{\max}) \sqrt{\frac{2\epsilon_{\max}}{m}} \frac{\Delta\epsilon}{T_e} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\max}}{T_e}\right) \quad (\text{Ecuación.6.1.})$$

Donde se considera una resonancia simple  $\sigma_a(\epsilon)$ , siendo la energía electrónica ( $\epsilon_{\max}$ ) y la sección eficaz ( $\sigma_{a.d.}^{\max}$ ) las máximas correspondientes a la resonancia; y tomando  $\Delta\epsilon$ , como la energía medida. Todos los datos se calculan de forma numérica.

- Formación de iones negativos: **efecto electrónico de tres cuerpos.**

Las colisiones electrónicas con dos cuerpos superiores pueden ser otro medio de formación de iones negativos:  $e + A + B \rightarrow A^- + B$ .

La pérdida de electrones se produce mediante este efecto electrónico de un tercer cuerpo cuando la energía electrónica no es suficiente para producirse la disociación, la presión es elevada y además es necesaria una cinética de tercer orden. Este proceso es muy exotérmico a diferencia de la disociación, por lo que la temperatura electrónica no influye demasiado en él. Sin embargo, a causa de un bajo grado de ionización, los electrones son cinéticamente menos efectivos como un tercer cuerpo B.

Las descargas en aire en condiciones fuera del equilibrio térmico y a presión atmosférica, son los sistemas donde este mecanismo es muy importante [ $e + O_2 + M \rightarrow O_2^- + M$ ]. Este proceso sigue un mecanismo de dos estados de Bloch-Bradbury (1935), comenzando con la formación de un ion negativo ( $k_{exc}$ ) en un estado inestable de auto-ionización, donde  $\tau$  es el tiempo de la disminución del efecto o de la colisión [Reacción.6]. El segundo estado se corresponde con la colisión del tercer cuerpo M, con densidad  $n_0$ , produciendo la relajación y

estabilización de  $O_2^-$  o la descomposición mediante la colisión con el ión inestable [Reacción.7. y Reacción.7.1.]



El coeficiente para el proceso global se expresa como:

$$k_{3M} = \frac{k_{exc.} k_{est.}}{\frac{1}{\tau} + (k_{est.} + k_{desc.})n_0}. \quad (\text{Ecuación.7})$$

Cuando la presión es demasiado elevada,  $(k_{est.} + k_{desc.})n_0 \ll \tau^{-1}$ , se puede simplificar como  $k_{3M} \approx k_{exc.} k_{est.} \tau$ . La cinética de tercer orden depende entonces de los coeficientes de los coeficientes de formación y estabilización de los iones negativos. Siendo  $k_{est.}$  en función del tipo de partícula que forma el tercer cuerpo M, cuanto más compleja mayor será la estabilización y mayor  $k_{3M}$ . De las estimaciones, tomando  $T_e = 1$  eV y  $T_0 = 300K$ , se alcanza una  $k_{3M} \sim 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ . Además, cuando la densidad del gas supera un valor de  $n_0 > k_a(T_e) / k_{3M}$ , el proceso mediante el tercer cuerpo es mucho mayor al mediante solo la disociación.

- Formación de iones negativos: **disociación polarizada**.  $e + AB \rightarrow A^+ + B^- + e$ . Este mecanismo incluye la ionización y la disociación, se caracteriza por tener una energía umbral muy elevada. Por otro lado, es un proceso no resonante y efectivo para un amplio rango de densidades electrónicas.

- Formación de iones negativos: **efecto radiactivo**.  $e + M \rightarrow (M^-)^* \rightarrow M^- + \hbar\omega$ . Durante la estabilización de la formación de un ión negativo mediante un efecto electrónico, se emite un exceso de energía en forma de radiación. Tal captura del electrón puede ocurrir a energías electrónicas bajas, aunque la probabilidad del proceso es muy baja relacionado con valores de sección eficaz de entre  $10^{-21} - 10^{-23} \text{ cm}^2$ .

- Desaparición de los iones negativos: **separación asociativa**.  $A^- + B \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow AB + e$ . Es el proceso inverso al efecto por disociación polarizada, realmente importante en descargas no térmicas. Se trata de un proceso no adiabático que ocurre a través de la intersección de posiciones electrónicas de un ión negativo complejo  $A^- \cdot B$  y la formación de la molécula AB. Los coeficientes de procesos no adiabáticos son muy elevados ( $k_d = 10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ ).



▪ Desaparición de los iones negativos: **separación por impacto electrónico.**  $e + A^- \rightarrow A + e + e$ . Este proceso es muy similar a la ionización directa por impacto electrónico (Thomson). Para energías sobre 10 eV, el valor de la sección eficaz del proceso de separación es muy alta (aprox.  $10^{-14} \text{ cm}^2$ ). Por otro lado la dependencia de la sección transversal con la velocidad de los electrones incidentes ( $v_e$ ) [Ecuación.8.] se representa teniendo en cuenta la separación de un ión de hidrógeno:  $e + H^- \rightarrow H + 2e$ .

$$\sigma(v_e) \approx \frac{\sigma_0 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 v_e^2} \left( -7.5 \ln \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v_e} + 25 \right). \quad (\text{Ecuación.8.})$$

▪ Desaparición de los iones negativos: **separación mediante colisiones con partículas excitadas.**  $A^- + B^* \rightarrow A + B + e$ . El proceso de separación puede considerarse como una reacción no adiabática, es decir, no es necesario un intercambio de energía gracias al grado de libertad que ofrecen los movimientos de translación de las partículas superiores. Esto sucede cuando la energía debida a la excitación de la partícula B, supera a la afinidad electrónica de la partícula A.

Un ejemplo es la separación exotérmica entre un electrón de un ión de oxígeno, en colisión con una molécula excitada de oxígeno metaestable electrónicamente ( $^1\Delta G$ ), [Reacción.8.], pero con una energía de excitación sobre 0.98 eV y un coeficiente de tasa de separación muy elevado de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  a temperatura ambiente.



Este mecanismo también es efectivo para moléculas excitadas con movimientos de vibración, como por ejemplo:  $O_2^- + O_2^* (v>3) \rightarrow O_2 + O_2 + e$ .

Los coeficientes de las tasas de todos estos procesos de separación tienen una significativa importancia en los sistemas térmicos en condiciones de casi-equilibrio; la cinética de los mismos se describe de forma convencional por todas las reacciones estipuladas en las que intervienen las moléculas excitadas con movimientos de vibración. Se aplica la ecuación de Arrhenius,  $k_d \propto \exp(-E_a/T_v)$ , siendo la energía de activación del proceso tomada igual a la afinidad electrónica de las moléculas de oxígeno ( $E_a \approx 0.44 \text{ eV}$ ).

### 2.3.3. UNIÓN DE IONES POSITIVOS Y NEGATIVOS

La mayoría de la pérdida de cargas en gases electronegativos se debe a este tipo de unión, puesto que incluye una neutralización de iones positivos y negativos en colisiones de dos o de tres cuerpos. Este proceso puede ocurrir mediante una gran variedad de mecanismos para un dominio de un amplio rango de presiones, y sobre todo posee unos coeficientes de reacción muy altos.

Para presiones mayores a 30 torr, la unión se realiza por un mecanismo de colisión entre tres cuerpos. En este caso, el coeficiente de reacción alcanza un valor máximo sobre  $1\text{-}3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$  en condiciones de presión atmosférica y temperatura



ambiente. La cinética es de segundo orden, por lo que las tasas se calculan en función de las concentraciones de cada ión. Además como el mecanismo se realiza en un rango de presión, el coeficiente también dependerá de ésta. Por otro lado para bajas presiones, la unión está dominada por un mecanismo de colisión binaria o de dos cuerpos, cuya energía se transfiere hacia una excitación electrónica.

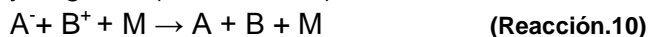
- *Colisiones binarias*: la energía alcanzada se neutraliza generándose un producto excitado.



Se trata de una reacción de segundo orden, producida en descargas a bajas presiones (Reacción.9). Cuando los iones  $A^-$  y  $B^+$  se aproximan mutuamente seguidos por su atracción (Coulomb), si la distancia entre las partículas es grande, la afinidad electrónica de la partícula A ( $EA_A$ ) tiene un valor bajo. El estado final de la posterior partícula  $A-B^*$  se encuentra en un intervalo de energía:  $\Delta E \approx I_B/n^2 - EA_A$ . Siendo  $I_B$  el potencial de ionización de la partícula B, mientras que n es el número cuántico de B tras la unión. Cuando n es bastante alta,  $\Delta E$  es baja y los estados electrónicos tanto de  $A^-B^+$  como de  $A-B^*$ , son muy próximos. En cambio cuando n no está específicamente definida, se supone  $\Delta E \approx EA_A$ . Un bajo valor de  $\Delta E$  implica la posibilidad de transiciones entre los dos estados electrónicos cuando la distancia entre iones continua siendo grande. La energía de atracción es suficiente para compensar la energía inicial del espacio libre de reacción entre los estados.

La sección eficaz en este caso está relacionada de forma importante con la distancia entre los iones. Los cálculos de la sección eficaz en la unión de tipo ión-ión, basándose en la mecánica cuántica, tienen en cuenta su dependencia con la energía cinética electrónica:  $\sigma^{i-i} \approx \sigma_0 I/EA_A I/\varepsilon$ , donde I es el valor de la energía de ionización. Esto demuestra que la sección eficaz excede el valor de la cinética del gas en varios órdenes de magnitud. Lo mismo ocurre con el coeficiente de tasa de reacción, que es normalmente  $\sim 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

- *Colisiones de tres cuerpos*: el proceso de neutralización a moderadas y altas presiones ( $p > 30$  torr) se produce a través de la triple colisión entre una partícula superior neutra y los iones positivo y negativo (Reacción.10).



Esta reacción sigue una cinética de tercer orden solo para presiones moderadas, según la teoría de Thomson. A elevadas presiones el proceso está limitado por la movilidad de los iones.

Según dicha teoría, a moderadas presiones, los iones se aproximan hasta una distancia crítica (b), y cuando la interacción descrita por Coulomb alcanza un nivel de energía térmica ( $T_0$ ), ésta se absorbe por el tercer cuerpo haciendo posible la unión posterior. La cinética de este proceso es de tercer orden, con un coeficiente de tasa  $k_{3c}^{ii}$  que disminuye con  $T_0$  (Ecuación.9.)

$$k_{3c}^{ii} \approx \left( \sigma \sqrt{\frac{1}{m}} \right) \frac{e^6}{(4\pi\epsilon_0)^3 T_0^{5/2}} \quad (\text{Ecuación.9.})$$

Estos coeficientes que corresponden con la unión ión-ión, en algunos procesos específicos son recalculados para una cinética de segundo orden, y así comprobar que tanto colisiones binarias como triples se pueden producir para presiones de entre 10-30 torr.

A elevadas presiones, la cinética de la reacción está limitada por el movimiento de un ion con respecto al otro, superando así las múltiples colisiones con las partículas neutras. El modelo de Langevin (1903) describe este proceso a un rango de elevadas presiones: los iones se aproximan con un movimiento creado por el campo definido por Coulomb, con una velocidad ( $v_d$ ) determinada por la movilidad de cada ión ( $\mu_+$  y  $\mu_-$ ). Se supone una esfera de radio  $r$  que rodea al ion positivo, el flujo de iones negativos (con una concentración  $n_-$ ) se acercan al ion positivo con una frecuencia  $v_{r+}$ . La tasa para esta unión es  $\omega = n_+ \cdot v_{r+} = 4\pi r^2 v_d n_- n_+$ ; y el coeficiente para esta reacción se expresa siguiendo la teoría de Langevin (ecuación 9.1.) tomando como límite de presión 1 atm.

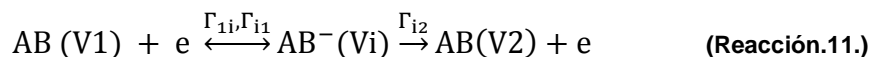
$$k_L^{ii} = 4\pi e(\mu_+ + \mu_-) \quad (\text{Ecuación.9.1.})$$

Comparando ambos modelos (Thomson y Langevin) y los coeficientes de segundo y tercer orden dados a presiones moderadas para el modelo de Thomson, el máximo valor del coeficiente para este proceso (Ecuación.9.2) se consigue para una densidad neutra ( $n_0 \approx 4\pi\epsilon_0 T_0 / \sigma e^2$ ) a presión atmosférica, y numéricamente se corresponde con valores entre  $1-3 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{s}$ .

$$k_{max}^{ii} \approx \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{v}{T_0^2} \quad (\text{Ecuación.9.2.})$$

#### 2.3.4. EXCITACIÓN Y DISOCIACIÓN DE PARTÍCULAS NEUTRAS EN GASES IONIZADOS

- Excitación de moléculas con movimientos de vibración, mediante **impacto electrónico**.



Este proceso es el responsable del intercambio de la mayor parte de energía entre electrones y moléculas, por lo que tiene una influencia bastante importante en la cinética de procesos químicos asociados al plasma, en condiciones fuera del equilibrio. Las colisiones entre electrones y moléculas no son efectivas a causa de una gran diferencia entre sus masas ( $m/M \ll 1$ ). A partir de estimaciones experimentales, Schultz (1976) indicó que la vibración mediante la excitación de una molécula AB, iba desde un nivel a otro (V1-V2) a través de un proceso resonante donde se formaba un ión negativo no estable como intermedio de reacción (Reacción.11). Siendo Vi el número cuántico de vibración del ión negativo no estable y  $\Gamma_{\alpha\beta}(s^{-1})$  las probabilidades de que se produzca el estado de transición entre los estados de vibración, se puede definir la sección eficaz del proceso resonante mediante aproximaciones basadas en la  $\epsilon$  (energía electrónica), tomando  $\delta E_i$  como la energía de transición del estado intermedio. El valor máximo de sección alcanzado para estas aproximaciones es sobre  $10^{-16} \text{ cm}^2$ .

La variación energética de dicha excitación en la sección eficaz depende del tiempo de vida de los estados de los iones intermedios formados (Resonancia).

Considerando tiempos de vida de resonancias cortos (ej,  $H_2, H_2O$ , etc), es decir, que los tiempos de vida de los estados de auto-ionización  $AB^-(Vi)$  sean mucho más cortos que el periodo de oscilación( $\tau$ ), la energía medida de auto-ionización es mucho mayor de acuerdo con el principio de incertidumbre (Se traduce en picos máximos representando la sección eficaz en función de la energía electrónica,  $\sigma$  frente a eV para varios valores de tensión). El desplazamiento de los principales núcleos durante el periodo es pequeño a causa del tiempo de vida corto de este estado de auto-ionización, por lo que los niveles de vibración son bajos. En cambio, para tiempos de vida del ión similar al periodo de oscilación molecular ( $\sim 10^{-14} \text{ s}$ ), se considera una resonancia contraproducente (bajas energía de resonancia, ej. CO,  $CO_2$ , etc). El modelo de A. Herzenberg (1968), se refiere a este tipo de resonancia tratando la formación y descomposición del ion negativo durante una oscilación como la interferencia de ondas entrantes: representando la oscilación producida en la sección eficaz en función de la energía electrónica, se obtiene la interferencia de un conjunto de ondas que representan los núcleos importantes, obteniéndose a su vez picos de aproximadamente 0.3 eV. En cambio, para mayores niveles de vibración se requieren energías electrónicas elevadas, como por ejemplo, en la excitación de CO (V=1) se requiere un mínimo de 1.6 eV, mientras que desde un estado normal hacia un límite de excitación, se requiere 2.5 eV para CO (V=10). Relacionando el número cuántico asociado a la vibración (Vi) con la sección eficaz en este proceso, se tiene que el máximo valor de dicha sección disminuye cuanto mayor sea el número cuántico.

Las resonancias con mayores tiempos de vida (con baja energía resonante, ej,  $O_2, C_6H_6$ , etc) se corresponden con estados de auto-ionización  $AB^+$  con tiempos de vida más largos ( $\tau = 10^{-14} - 10^{-10}$  s). En la representación de la sección eficaz en función de la energía electrónica, esta resonancia se muestra mediante algunos picos estrechos (sobre 0.1 eV). A diferencia de la resonancia contraproducente anterior, los valores máximos para la sección en este caso pueden ser iguales para diferentes números cuánticos de vibración.

Los coeficientes (k) para este proceso de excitación resultan de la integración de la anterior sección eficaz con respecto a la función de distribución energética, alcanzándose un valor de coeficiente de  $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$  para valores efectivos de energías electrónicas sobre 1-3 eV. Una significativa parte de la energía electrónica en descargas, en condiciones fuera del equilibrio térmico, se dirige hacia este tipo de excitación con valores  $T_e = 1-3$  eV. Por ejemplo, en el caso de moléculas como CO y  $CO_2$ , casi todas las colisiones electrón-molécula se transforma en excitación para  $T_e = 2$  eV.

La excitación provocando la vibración de las partículas mediante impacto electrónico, es preferiblemente considerada como un proceso caracterizado por un número cuántico; aunque la excitación es también importante para múltiples números cuánticos. Los coeficientes ( $k_{eV}(V1, V2)$ ) para este proceso de excitación desde un nivel inicial de vibración V1 hasta un nivel final V2, se obtiene usando una ecuación semi-empírica de la aproximación de Fridman (1981-1984), teniendo en cuenta los múltiples números cuánticos de este tipo de excitación (Ecuación.10). Siendo los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  los números cuánticos considerados, y que  $k_{eV}(0,1)$  se corresponde con el coeficiente de excitación desde un estado de vibración fundamental, hasta el primer nivel de vibración, se obtiene:

$$k_{eV}(V1, V2) = k_{eV}(0,1) \frac{\exp[-\alpha(V2-V1)]}{1+\beta V1} \quad \text{(Ecuación.10.)}$$

- **Excitación de moléculas con movimientos de rotación, mediante **impacto electrónico**.**

Cuando la energía supera 1 eV, al igual que se produce la vibración por excitación, pueden producirse movimientos de rotación. Sin embargo, teniendo en cuenta el valor bajo del número cuántico de la rotación con respecto al número cuántico de la vibración, la influencia del multi-estado de excitación produciendo la rotación de partículas es pequeña. La excitación rotacional por impacto electrónico es un proceso no resonante, definida por aproximaciones tradicionales. La energía transferida de un electrón (energía cinética  $\epsilon$ , masa  $m$ ) a una molécula (masa  $M$ ) en una colisión elástica, se transforma en una excitación con movimientos de rotación de  $\epsilon(m/M)$ , con espacios entre niveles de rotación (según la mecánica cuántica general de rotación) de  $I(m/M)$  [Potencial de ionización] y una sección eficaz considerada sobre  $10^{-6} \text{ cm}^2$ .

A partir de la mecánica cuántica, se define que la colisión entre un electrón y una molécula con dipolo inducido produce transiciones rotacionales con un cambio en el número cuántico  $\Delta J=1$ . De forma numérica, define la sección eficaz para una molécula con un dipolo lineal y una baja energía electrónica (0.1 eV), como  $1.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

Sin embargo, para moléculas con núcleos homogéneos, como  $\text{H}_2$ , que no poseen momento dipolar, la excitación rotacional se debe a la interacción de electrones con momento cuádruple Q. En este caso  $\Delta J=2$ , con una sección transversal más baja de  $10^{-17} \text{ cm}^2$  para  $\epsilon=0.1 \text{ eV}$ .

Este proceso de excitación se combina con colisiones elásticas para así poder evaluar la energía transferida desde un electrón del gas a una molécula neutra; de esta forma se tiene en cuenta el coeficiente cinético del gas  $k_{e0} \approx \sigma_0 \langle v_e \rangle \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$ , siendo  $\langle v_e \rangle$  la media en condiciones térmicas de la velocidad de los electrones, y la energía perdida es la energía asociada a los electrones,  $\epsilon(m/M)$

- Excitación electrónica de átomos y moléculas, mediante **impacto electrónico**.

La excitación electrónica requiere una elevada cantidad de energía ( $\epsilon > 10 \text{ eV}$ ) comparada con los casos anteriores. El cálculo de la sección eficaz para energías electrónicas muy elevadas ( $\epsilon \gg \Delta E_{ik}$ ) se realiza a partir de la aproximación de Born, para la excitación de transiciones ópticamente permitidas de un estado i a uno k, donde la energía de transición es  $\Delta E_{ik}$ .

El valor de  $\sigma_{ik}(\epsilon)$  es diferente para los distintos estados electrónicos, depende de las transiciones ópticas (radiaciones) permitidas. El máximo de este valor para este caso, es igual a  $\sigma_0 \sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ , pudiéndose alcanzar a bajos niveles de energía ( $\epsilon/\Delta E_{ik} \approx 1.2-1.6$ ). Este efecto de excitación predominante de estados ópticamente permitidos y metaestables por impacto electrónico, es interesante en descargas fuera del equilibrio térmico donde la temperatura electrónica ( $T_e$ ) es mucho más pequeña que la energía de transición  $\Delta E_{ik}$ .

Los coeficientes de reacción en este proceso se calculan mediante la integración de dicha sección eficaz  $\sigma_{ik}(\epsilon)$  sobre las FDEE: bien en el simple caso de FDEE de Maxwell (Ecuación.1.) para  $T_e \ll \Delta E_{ik}$ , donde:  $k_{\text{exc.e.}}$  es directamente proporcional a  $\exp(-\Delta E_{ik}/T_e)$ ; o bien, en función al campo reducido  $E/n_0$  con la expresión de Kochetov et al. (1979) [Ecuación.11] que incluye dos parámetros (C1 y C2) que corresponden a los diferentes estados excitados electrónicamente y de ionización, respectivamente;

$$\log k_{\text{exc.el.}} = -C1 - \frac{C2}{E/n_0} \quad \text{(Ecuación.11.)}$$

el coeficiente se expresa en  $\text{cm}^3/\text{s}$ , la fuerza del campo eléctrico (E) en  $\text{V/m}$  y la densidad del gas ( $n_0$ ) en  $1/\text{cm}^3$ .

Si el nivel de excitación que causa la vibración es muy alto, las colisiones superelásticas proporcionan una energía electrónica más alta de igual valor a  $E/n_0$ . Teniendo en cuenta los estados electrónicos relacionados con esta vibración, hay que considerar a su vez la temperatura asociada a dichas vibraciones,  $T_v$  (K), obteniendo la expresión (Ecuación.11.1):

$$\log k_{\text{exc.el.}} = -C1 - \frac{C2}{\frac{E}{n_0}} + \frac{40z+13 z^2}{\left[\left(\frac{E}{n_0}\right) \cdot 10^{16}\right]^2} - 0.02 \left(\frac{T_v}{1000}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Ecuación.11.1.})$$

Donde  $z$  es el factor de Boltzman ( $z = \exp(-\hbar\omega/T_v)$ ). Con un valor asegurado del 20% para:  $5 \cdot 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{cm}^2 < E/n_0 < 30 \cdot 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$  y  $T_v < 9000 \text{ K}$ .

- **Disociación de moléculas** mediante impacto directo de electrones.

El impacto electrónico es capaz de estimular la disociación de moléculas a través de la excitación con vibración y de la excitación electrónica. La primera de ellas se produce al inicio, puesto que posee una mecánica cuántica general baja. La disociación en este caso es un proceso no directo, es decir, consta de varios pasos, donde se incluye la energía intercambiada entre moléculas para conseguir así la vibración suficiente como para producir la disociación. Este proceso es efectivo en un limitado y muy importante grupo de gases, como son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , y  $\text{CO}$ .

En cambio, la excitación electrónica se produce directamente tras la colisión producida por el impacto directo de electrones. El proceso principal se puede dar a través de diferentes pasos intermedios en las transiciones intramoleculares:

- Mecanismo A: la excitación electrónica directa provoca el paso de un estado normal a uno repulsivo produciéndose como resultado la disociación. La energía electrónica (de unos pocos eV) puede superar de forma significativa a la energía de disociación. Además, este mecanismo genera unos fragmentos neutros con una alta energía, lo que es necesario tener en cuenta para descargas fuera del equilibrio térmico y a bajas presiones, puesto que afecta a la química más superficial del plasma.

- Mecanismo B: la excitación electrónica directa de una molécula, en este caso, hace que vaya de un estado normal a un estado de atracción donde la energía supera el umbral energético de disociación; quiere decir que la excitación directa provoca la disociación. La energía de los fragmentos generados es menor en este mecanismo.

- Mecanismo C: en este caso la excitación electrónica directa que hace que la molécula vaya de un estado normal a uno de atracción, genera productos electrónicamente excitados en la disociación. La excitación conduce a una transición radiactiva llegando a un estado de repulsión de baja energía y a continuación, la disociación. La energía de los fragmentos de la disociación es similar a la obtenida en el mecanismo A.

- Mecanismo D: es similar al anterior mecanismo, aunque en este caso la excitación conduce a una transición menos radiactiva por lo que llega a un estado excitado de repulsión con una alta energía produciendo la disociación en fragmentos electrónicamente excitados. Por lo que este mecanismo se considera como una “pre-disociación”.

- Mecanismo E: es similar al primer mecanismo, salvo que de la disociación se asegura obtener fragmentos electrónicamente excitados, por lo que la energía electrónica en este caso es muy elevada.

#### ❖ **Distribución de la energía electrónica en descargas no isotérmicas entre los diferentes medios de excitación e ionización.**

La energía electrónica que posee el gas proviene del campo eléctrico al que se encuentra el plasma sometido en condiciones fuera del equilibrio térmico. Esta energía se distribuye entre la energía perdida en colisiones elásticas, y los diferentes medios de excitación e ionización. El estudio para diferentes gases de la distribución de la energía en función de  $E/n_0$ , presenta similares características: para bajos valores de  $E/n_0$ , son importantes la energía perdida en colisiones elásticas así como la excitación con movimiento de rotación de las moléculas, lo que es lógico puesto que estos procesos cuentan con una baja energía electrónica (menores a 1 eV). Por otro lado, a mayores  $T_e$  ( $= 1$  eV), como en el caso de algunas descargas en condiciones no isotérmicas la mayoría de la energía electrónica y la mayoría de la energía aplicada en la descarga se distribuye hacia la excitación de las moléculas con movimientos de vibración. Y por último, para gases con una elevada  $T_e$  ( $>> 1$  eV) la excitación electrónica y la ionización contribuyen de forma significativa puesto que estos procesos cuentan con un elevado umbral energético.

#### 2.3.5. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN

Las tasas de reacción dependen de la probabilidad de que cada proceso elemental sea relevante junto con su estado cuántico y su energía asociada, como se ha mostrado anteriormente. Sin embargo, también depende del número de partículas (la concentración de estas) que posean dicho nivel de energía y dicho estado. Para la determinación del número de partículas distribuidas en el plasma con diferentes energías y estados cuánticos, se aplican las distribuciones estadísticas para unas condiciones de casi-equilibrio, siempre cuando sea posible. De esta forma, se parte el estudio con la suposición de un sistema aislado con una energía  $E$  formado por  $N$  partículas en diferentes estados  $i$ , tal y como se muestra en la ecuación 12:

$$N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i E_i n_i \quad (\text{Ecuación.12})$$



El objetivo de la aproximación estadística es obtener una función de distribución de las partículas para cada estado diferente  $i$ , es decir, se define la Probabilidad Termodinámica ( $W(n_1, n_2, \dots)$ ) como la probabilidad de encontrar  $n_i$  partículas en dichos estados ( $i$ ), para cada mecanismo en el que la distribución pueda darse [Ecuación.13].

$$W(n_1, n_2, \dots, n_i) = A \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad \text{(Ecuación.13)}$$

Tomando la función anterior como una función logarítmica, obteniendo su máximo (Ecuación 13.1) y relacionándolo con la ecuación 12 (ecuación 13.2), se obtiene las siguientes aproximaciones:

$$0 = \sum_i \left( \frac{d \ln W}{d n_i} \right)_{n_i = \bar{n}_i} d n_i = \sum_i \ln \bar{n}_i d n_i \quad \text{(Ecuación.13.1)}$$

$$\sum_i d n_i = 0; \quad \sum_i E_i d n_i = 0 \quad \text{(Ecuación.13.2)}$$

Añadiendo los parámetros  $-\ln C$  y  $1/T$  se tiene:  $\sum_i (\ln \bar{n}_i - \ln C + \frac{E_i}{T}) d n_i = 0$ . De aquí parte la ecuación de distribución de Boltzmann donde considera que la suma en la ecuación anterior es cero para algunos valores independientes de  $d n_i$ . La distribución de Boltzmann (ecuación 14) se puede expresar en función de las concentraciones ( $N_j$  y  $N_0$ ) de las partículas en un estado ( $j$ ) y un peso estadístico ( $g_j$ ), y en un estado normal (0) y peso estadístico ( $g_0$ ).

$$N_j = N_0 \frac{g_j}{g_0} \exp \left( -\frac{E_j}{T} \right) \quad \text{(Ecuación.14.)}$$

## 2.4. DESCARGA ELÉCTRICA EN EL MEDIO: DESCARGA DBD.

### 2.4.1. MECANISMO TOWNSEND

El Efecto Townsend se define a partir de los siguientes conceptos:

La probabilidad de colisión entre electrones se define como el número total de colisiones por unidad de corriente electrónica, y a su vez, por unidad de longitud del camino libre y por unidad de presión a 0°C. El número de colisiones (elásticas o inelásticas) es igual al número de electrones dispersados en todo ángulo. Según la teoría de Ramsauer-Townsend, para cierto valor de energía cinética asociada a los electrones se tiene un mínimo de la probabilidad de colisión. Esto se explica para el caso de que a elevadas energías electrónicas menor será la probabilidad de que se produzcan colisiones inelásticas. Esto ocurre para algunos gases que llevan asociada una elevada energía de ionización, por lo que es poco probable que se produzcan colisiones inelásticas que provoquen la excitación o ionización del gas, es decir, a mayor energía electrónica, menor será la probabilidad de colisión. Esta teoría se comprobó de forma experimental, aunque con ciertos matices, con la introducción de la mecánica cuántica, explicando este efecto como resultado de las propiedades ondulatorias del electrón.



Aplicado este efecto a una descarga en un gas, se introdujo dos coeficientes en función del comportamiento de las moléculas del gas y de la influencia de los dos electrodos situados en el medio. El primer coeficiente relaciona la variación de la corriente medida entre los dos electrodos en función de la tensión aplicada ( $\alpha$ ), mientras que el segundo define la variabilidad de la concentración o densidad producida para un cierto valor de  $E$  ( $\beta$ ). Con lo cual se establece un valor de  $E_{\max}$  que se define como campo reducido mediante el cual es posible realizar el proceso de descarga eléctrica con una relación entre corriente medida y tensión aplicada para un valor de  $E$  constante.

Un campo eléctrico ( $E$ ) generado a partir de una corriente de descarga con una tensión aplicada ( $V$ ), provoca una descomposición en un espacio libre ( $d$ ), de forma que  $E=V/d$ . Los primeros electrones cerca del cátodo crean una corriente inicial ( $i_0$ ), los cuales se dirigen hacia el ánodo ionizando de esta forma el gas y originando grandes grupos de iones. El coeficiente de ionización de Townsend ( $\alpha$ ) describe la ionización producida en estos grupos indicando la producción de electrones por unidad de longitud a lo largo del campo eléctrico (Ecuaciones 15). Este coeficiente a su vez está relacionado con el coeficiente cinético de ionización  $k_i$  ( $E/n_0$ ) (sección 2.2, ecuación 2.2) y la velocidad del electrón en el sentido considerado en el espacio libre,  $v_d$  (Ecuación 15.1)

$$\frac{dn_e}{dx} = \alpha n_e ; \quad n_e(x) = n_{e0} \exp(\alpha x) \quad (\text{Ecuación.15})$$

$$\alpha = \frac{v_i}{v_d} = \frac{1}{v_d} k_i \left( \frac{E}{n_0} \right) n_0 = \frac{1}{\mu_e} \frac{k_i(E/n_0)}{E/n_0}, \quad (\text{Ecuación.15.1})$$

donde  $v_i$  es la frecuencia de ionización y  $\mu_e$  es la movilidad del electrón. Dicho coeficiente es inversamente proporcional a la presión ( $\alpha/p$ ), por lo que normalmente se realciona como un parámetro similar al campo eléctrico de forma  $E/p$ .

Cada electrón primario generado cerca del cátodo produce un cierto número [ $\exp(\alpha d)-1$ ] de iones positivos dirigiéndose hacia él mismo. Los iones provocan la extracción de un cierto número [ $\gamma(\exp(\alpha d)-1)$ ] de electrones desde el cátodo debido a la emisión de electrones secundarios caracterizados por el coeficiente de Townsend  $\gamma$  (con valores entre 0.01-0.1 en las descargas). La corriente que circula por el cátodo puede calcularse a partir de la corriente inicial de los electrones primarios ( $i_0$ ) y la corriente electrónica provocada por una emisión secundaria en el cátodo (Ecuación.16).

$$i_{cat.} = i_0 + \gamma i_{cat} [\exp(\alpha d) - 1] \quad (\text{Ecuación.16})$$

La corriente total del circuito externo es igual a la corriente que circula por el ánodo, puesto que no hay corriente de iones; por lo que se puede encontrar como  $i=i_{cat}\exp(\alpha d)$ , obteniéndose así la fórmula de Townsend (Ecuación.17).

$$i = \frac{i_0 \exp(\alpha d)}{1-\gamma[\exp(\alpha d)-1]} \quad (\text{Ecuación.17})$$

En el gap o espacio libre ( $d$ ) la corriente no permanece durante mucho tiempo mientras que el denominador sea positivo. Ahora bien, la transición que produce que la corriente se auto-mantenga ocurre para elevados valores de campo eléctrico y coeficiente  $\alpha$ , es decir, que hacen que el denominador sea cero. Este mecanismo se denomina Mecanismo de Descomposición de Townsend, donde  $\gamma(\exp(\alpha d)-1) = 1$ , por lo que para que esto se cumpla,  $\alpha d = \ln(1/\gamma + 1)$ .

La relación entre los parámetros  $\alpha/p$  y  $E/p$  se encuentra en la ecuación 18, donde los parámetros  $A$  y  $B$  son datos dados para diferentes gases a  $E/p = 30-500$  V/cm.

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(\frac{B}{E/p}\right) \quad (\text{Ecuación.18})$$

A partir de las ecuaciones 17 y 18, se obtiene una forma de calcular tanto la tensión aplicada a la descarga como el campo reducido, en función del parámetro ( $pd$ ) [Ecuación.19]; teniendo en cuenta que  $C = \ln A - \ln[\ln(1/\gamma + 1)]$ , es casi constante:

$$V = \frac{B(pd)}{C + \ln(pd)} ; \quad E/p = \frac{B}{C + \ln(pd)} \quad (\text{Ecuación.19})$$

La curva de Paschen (Raizer, 1991) representa la tensión aplicada  $[V]$  frente al parámetro ( $pd$ )  $[\text{cm} \cdot \text{Torr}]$  para diferentes gases, de donde se obtiene un mínimo. Dicho mínimo [Ecuación.20], se corresponde con las condiciones mínimas necesarias para que se produzca la descomposición en el sistema.

$$V_{min} = \frac{2.72 \cdot B}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right); \quad \left(\frac{E}{p}\right)_{min} = B; \quad (pd)_{min} = \frac{2.72}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (\text{Ecuación.20})$$

Este valor mínimo del campo reducido ( $E/p$ ) se debe a la relación ( $pd$ ), puesto que cuanto mayor sea el espacio libre donde se produce la descomposición (gap,  $d$ ), menor es la influencia de la emisión secundaria producida por la superficie del cátodo, es decir, se tiene un parámetro ( $pd$ ) menor. Esta reducción del campo eléctrico en el sistema se limita mediante procesos de ataque electrónico en los gases electronegativo. El coeficiente  $\beta$  es el caracteriza a dichos procesos (Ecuación.21):

$$\beta = \frac{v_a}{v_d} = \frac{1}{v_d} k_a(E/n_0)n_0 = \frac{1}{\mu_e} \frac{k_a(E/n_0)}{E/n_0} \quad (\text{Ecuación.21})$$

donde  $k_a(E/n_0)$  es el coeficiente cinético del mecanismo de ataque de los electrones, y  $v_a$ , es la frecuencia, ambos con respecto a un electrón. De esta forma, este coeficiente puede indicar la pérdida de electrones mediante el ataque por unidad de longitud [Ecuación.22].

$$\frac{dn_e}{dx} = (\alpha - \beta)n_e ; \quad n_e(x) = n_{e0} \exp[(\alpha - \beta)x] \quad (\text{Ecuación.22})$$

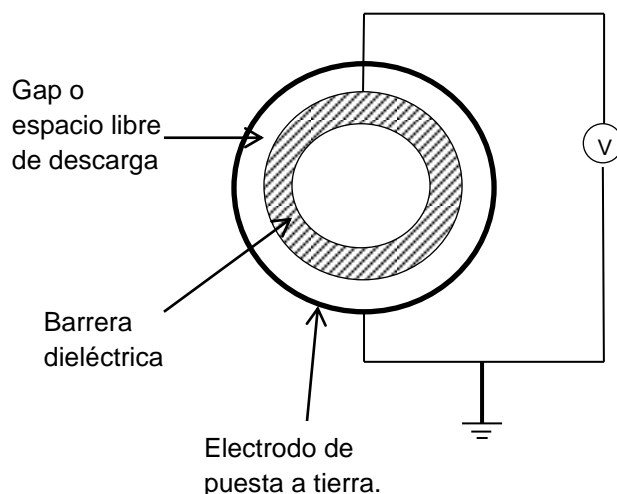
Al igual que  $\alpha$ , el coeficiente  $\beta$  es una función que depende del campo eléctrico; sin embargo, esta dependencia no es muy fuerte. Además, si la tasa de ionización supera dicho ataque para un elevado campo eléctrico, en gaps más pequeños, se puede despreciar dicho coeficiente  $\beta$  con respecto a  $\alpha$ . En cambio, cuando el espacio libre o gap es relativamente grande ( $>1$  cm a 1 atm), la descomposición a partir de campos eléctricos descrita por Townsend, en gases

electronegativos, llega a ser casi constante y limitado por los procesos de ataque electrónico.

#### 2.4.2. DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE (DBD).

Este sistema DBD consiste en la producción de una corriente de descarga contando con la presencia de una barrera dieléctrica, trabajando con frecuencias de entre 0.05 hasta 500 kHz. Este sistema está caracterizado por la ausencia de chispas, por lo que se puede considerar como una descarga silenciosa, puesto que la producción de chispas está asociada con el sobrecalentamiento local y la generación de ondas y ruidos.

A diferencia de otras descargas, una descarga DBD en diferentes gases puede trabajar para una serie de condiciones de no-equilibrio a presión atmosférica y a una elevada, pero razonable, energía; según esto, permite la aplicación de pulsos con una energía específica asociada. La extensa aplicación de este tipo de descarga va desde la producción de ozono o control de la contaminación atmosférica mediante la limpieza del aire de especies como  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , hasta en el ámbito de la medicina y la biología mediante láser de  $\text{CO}_2$ , entre otras. Incluso se encuentra asociado a las nuevas tecnologías mediante su aplicación para la producción de un plasma extendido a lo largo de una gran superficie plana como una pantalla, es decir, relacionado con las televisiones de plasma. Para esto último debe tener una configuración plana, lo que en nuestro caso no es posible; para este proyecto se considera una configuración cilíndrica de nuestro sistema básico (Fig.1)



**Fig.1:** Configuración de forma cilíndrica de un DBD.

El *gap* o espacio libre de descarga es el camino por donde circula el flujo, situado entre los dos electrodos, por lo que se aplica más de una ley dieléctrica. La diferencia de potencial en el gap es la misma que la aplicada entre los electrodos. Teniendo en cuenta que este espacio puede variar desde 0.1 mm a varios centímetros, para espacios de pocos milímetros es necesario generar una corriente alterna a partir de una diferencia de potencial de aproximadamente 10 kV y con una

frecuencia de entre 500 Hz hasta 500 kHz a presión atmosférica. Las características fundamentales del material de la barrera dieléctrica tienen que ser una baja pérdida de características dieléctricas y una alta fuerza o capacidad de descomposición (Estos materiales pueden ser cristal, cuarzo, cerámica u otro tipo de material que posea dichas características).

La descarga DBD no es uniforme, está formada por numerosas microdescargas distribuidas a lo largo del *gap*. La disipación en el *gap* provoca que los electrones del plasma se queden en él durante un cierto tiempo, siendo mayor que el tiempo de permanencia de los iones. El resultado de la deposición de los electrones a través del espacio hasta el ánodo, es una acumulación de cargas que evita la formación de avalanchas de electrones e iones alrededor del cátodo y el ánodo. Sin embargo, en DBD se produce una diferencia de potencial inversa que dura unas micras de segundo; tras ello, inmediatamente, esta deposición facilita la formación de nuevas avalanchas de electrones, así como corrientes ionizadas. Como consecuencia, se forman múltiples familias de pequeñas y delgadas corrientes ionizadas que se pueden observar macroscópicamente, denominadas filamentos.

A partir de un electrón inicial situado en un punto del *gap*, bien a partir del cátodo o del ánodo, se pueden producir electrones secundarios mediante la ionización directa, generando así una avalancha electrónica. Si dicha masa es suficientemente grande, se inicia una corriente ionizada directamente desde el cátodo. Esta corriente rápidamente se extiende por el *gap* originando una especie de canal conductivo, que no es más que el plasma débilmente ionizado. Una corriente intensa de electrones circula a través de dicho canal provocando la caída del campo eléctrico local. Esto se debe a la carga acumulada en la superficie dieléctrica, así como a la carga asociada al medio iónico (ya que los iones son más lentos que la corriente electrónica). Se define como microdescarga al grupo de procesos locales iniciados en el espacio o *gap* de descarga, mediante la avalancha electrónica, y prolongados hasta la terminación de la corriente de los electrones que provoca la caída del campo eléctrico. Tras esta corriente, en la parte principal del canal de la microdescarga (plasma) no se producen más interacciones de tipo electrón-ion, sino que aparecen elevados niveles de excitación, tanto provocando la vibración de las partículas como una excitación electrónica, entre las cargas depositadas en la superficie y los iones que se encuentran en este determinado volumen. Esta región se denomina como *resto de microdescarga*. Los iones presentes en dicho resto, según sus cargas, se mueven lentamente hacia los electrodos respectivos provocando la caída de la corriente iónica. Cuando la polaridad de la tensión aplicada varíe, el resto de microdescarga facilitará inmediatamente la producción de una nueva microdescarga. Si en el mismo momento en el cambio la polarización se produce la nueva microdescarga, la descarga será uniforme, es decir, se repetirá el mismo proceso. Este efecto define cada filamento originado en una descarga DBD: cada filamento se corresponde con un grupo de microdescargas formadas en el mismo momento en que la diferencia de potencial provoque el cambio de polaridad del sistema.

La energía asociada a una microdescarga está relacionada con el campo eléctrico máximo alcanzado. Se puede decir entonces que tras la terminación de la intensa corriente, el campo eléctrico en una microdescarga se reduce debido a la acumulación que aparece en la superficie de la barrera eléctrica. Por otro lado, el

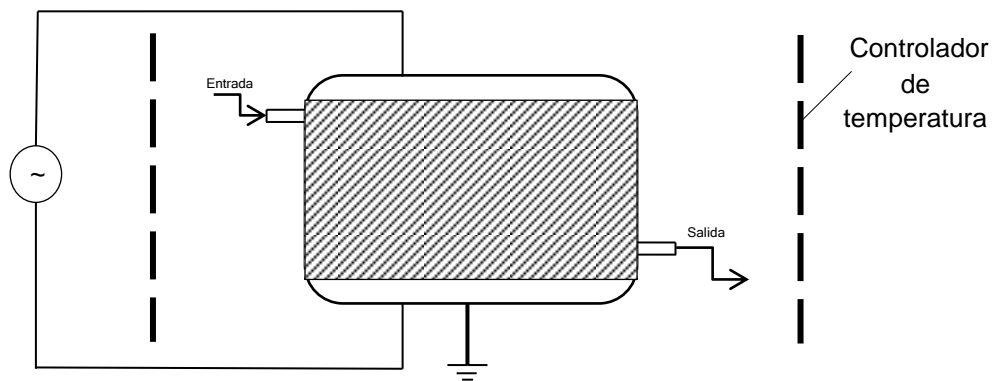
sobrecalentamiento de la corriente ionizada no es posible en este tipo de descarga puesto que las microdescargas tienen un tiempo muy corto de duración.

Las principales propiedades de las microdescargas para la mayoría de las frecuencias dependen de la composición del gas, de la presión y de la configuración de los electrodos. Con respecto al tiempo de formación, un aumento de la energía aplicada en la descarga DBD genera un mayor número de microdescargas por unidad de tiempo, sin embargo, hay que tener en cuenta que en función del diámetro del *gap* se obtendrán filamentos de diferentes tamaños.

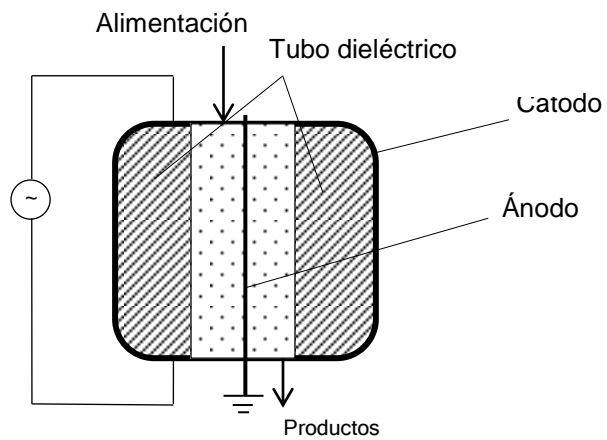
## 2.5. REACTOR DBD

La obtención de  $C_2$  y  $C_3$  como productos en un reactor DBD se estudia partiendo de un sistema donde se aplican rangos de algunas variables introducidas en el mismo: diferentes temperaturas aplicadas, diferentes composiciones en su alimentación, diferentes frecuencias de pulso y una diferencia de potencial aplicada para conseguir el campo reducido deseado. Todo ello para un tiempo de residencia de entre 3ms a 1 s.

El reactor DBD, mostrado en la Fig.2., es de tipo cilíndrico, de acuerdo con los principios teóricos. Se trata por tanto de un reactor a presión atmosférica en el que el electrodo interno (se considera hecho de acero inoxidable de aproximadamente unos 55 mm de diámetro) es donde se establece la puesta a tierra del sistema. Por otro lado, el electrodo externo (se considera fabricado de cromo con un diámetro de aproximadamente 73,25 mm) donde se aplica la elevada tensión correspondiente, se encuentra en contacto con el tubo dieléctrico (en algunos casos bibliográficos, se ha considerado la alúmina u óxido de aluminio para dicho tubo), cuyo diámetro interno se considera de aproximadamente 65 mm y cuenta con una pared delgada de 4 mm [esquema del sistema presentado en Fig.3]. El espacio libre de descarga o *gap* por donde circulará el gas alimentado al reactor, en este proyecto es de 5 mm entre el dieléctrico y el electrodo externo. La variación de temperatura en este proceso se lleva a cabo a partir de un controlador de temperatura situado en el exterior del reactor.

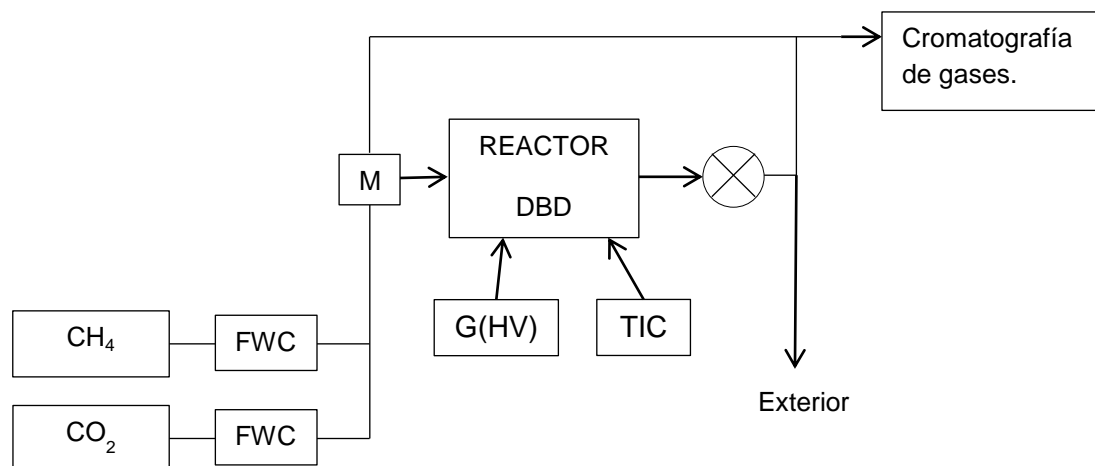


**Fig.2.** Estructura del Reactor DBD considerado para este estudio.



**Fig.3.** Representación esquemática del interior del Reactor DBD.

Para este reactor se considera un sistema alimentado por metano y dióxido de carbono, donde a partir de su mezcla se alimenta el reactor y donde los productos obtenidos se analizan mediante la cromatografía de gases [Fig.4]



**Fig.4.** Esquema de una sistema experimental con un reactor DBD (R)

El diagrama del sistema experimental propuesto se recoge en el PLANO I presentado junto a este documento. Tanto el metano como el dióxido de carbono se introducen en el sistema a partir de un ajuste de concentración a través de unos controladores de flujo másico (FWC); gracias a ellos se introducirán los valores considerados en el rango de estudio para las concentraciones iniciales, tanto de metano como de dióxido de carbono. Tras pasar por un mezclador (M), que puede ser un tubo de un diámetro un poco mayor al de la tubería que recorre el sistema, una parte se toma para analizar en detectores con el fin de cálculos posteriores mediante la comparación de resultados. La otra parte se toma como alimentación del reactor para llevar a cabo el proceso. Un generador de alta tensión (G(HV) en Fig.4) en contacto con el electrodo externo, aplica la tensión necesaria para obtener un campo reducido de 150 Td. En paralelo, un controlador e indicador de temperatura (TIC) actúa sobre el reactor ajustando la temperatura en el rango de estudio. De esta forma, el flujo de alimentación atraviesa el “gap” reaccionando en el interior del reactor hasta que el gas formado sale de él encontrándose con una bomba de vacío. La diferencia de presión creada por ésta hace posible el desplazamiento de los productos a través de los conductos, por un lado hacia el exterior (purga) y por otro, se lleva a un análisis mediante una precisa cromatografía de gases.

Para el estudio considerado, este reactor no se ha llevado a la realidad, puesto que los cálculos hechos en este trabajo, así como los resultados obtenidos se han llevado a cabo a partir de simulaciones. Es posible que haya que tener en cuenta algunos errores que se asocian en la práctica: filamentos o depósitos que puedan aparecer durante las reacciones, e incluso sería necesario tener en cuenta la adecuada posición del reactor como la propia dirección del flujo. El tiempo de

residencia en el reactor está relacionado con el volumen del mismo, lo que influye en la variación de concentración de especies obtenidas.



### 3. REACCIONES Y SUS PRODUCTOS.

#### 3.1. REACCIONES PRINCIPALES Y SUS COEFICIENTES CINÉTICOS.

Las especies que se incluyen en este estudio reaccionan dando lugar a reacciones por impacto electrónico, reacciones iónicas y reacciones entre moléculas neutras. Dichas reacciones se encuentran en el ANEXO I (presentado junto al documento).

En una simulación, entre varias descargas o pulsos consecutivos existe un periodo de tiempo de unos pocos de microsegundos, lo que corresponde con un periodo típico entre pulsos de un régimen de filamentos en DBD. Aunque en realidad, no todos los filamentos se encuentran en la misma posición, se encuentran distribuidos espacialmente de forma que probablemente no todas las moléculas pasen a través de cada uno. No se conoce el número de filamentos ni el de moléculas que los atraviesen, por lo que se asume una elevada frecuencia de repetición para realizar la simulación posterior.

Con respecto a las concentraciones de los productos, el efecto de pulsos consecutivos conduce a alguna acumulación de iones y radicales, aunque según estudios experimentales observados en la bibliografía, se alcanzan tanto para un pulso como para varios, los mismos valores de concentraciones electrónicas. Esto quiere decir que cada pulso provoca el mismo efecto en las concentraciones obtenidas, pero hay que considerar alguna acumulación como consecuencia de que los radicales e iones no han reaccionado completamente para 1  $\mu$ s (el periodo entre pulsos). Como consecuencia a mayor número de descargas o pulsos por ciclo, se obtendrá una mayor densidad electrónica, lo que afectará a cálculos de la conversión y selectividades.

En teoría, los electrones se crean a partir del comienzo del pulso, y esto provoca un aumento en las colisiones con las moléculas del gas, formándose iones y radicales. Durante cada pulso, las concentraciones de las moléculas caen levemente mientras que las concentraciones de los iones y en especial de los radicales, aumentan en varios órdenes de magnitud. Comparando los resultados experimentales de concentraciones entre iones y radicales, se deduce que las reacciones por impacto electrónico producen principalmente radicales, por lo que las reacciones de disociación por impacto electrónico son las dominantes en este proceso. Tras un pulso, la densidad o concentración de las moléculas aumenta de nuevo, mientras que se reduce la de los iones y radicales, lo que significa que existe una recombinación formándose moléculas más estables. Esto puede explicar que tras la descarga la Química del Plasma sea diferente, puesto que existe una ausencia de campo eléctrico. De hecho, la desaparición de los electrones hace que se produzcan reacciones entre las especies superiores, es decir, entre las moléculas estables formadas. Los electrones desaparecen tras unos microsegundos, mientras que los radicales cuentan con un tiempo de vida mayor, aunque sigue siendo de microsegundos.

Teóricamente, la concentración obtenida de radicales durante un pulso, es claramente superior a la obtenida de iones debido a la mayor eficiencia de su proceso de formación, aunque tras un pulso su concentración disminuye de forma significativa

debido a las posteriores reacciones donde se unen formando moléculas neutras. Los radicales más importantes son  $\text{CH}_3$  e  $\text{H}$ ; ambos son formados directamente en la disociación de  $\text{CH}_4$  por impacto de electrones. En cambio, los radicales  $\text{OH}$  se forman en menor proporción (en un orden de  $10^{10}$ ) durante el pulso que tras éste (en un orden de  $10^{11}$ ). Tras lo cual, su concentración sufre un fuerte descenso debido al proceso de pérdidas, es decir, a las posteriores reacciones perdiéndose este radical (Reacción.3).



Dentro de los iones más importantes a destacar puesto que sus reacciones afectan a las especies implicada en el proyecto, se encuentran los formados durante el pulso:  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  (con un tiempo de vida considerable tras el pulso); y los presentes solo durante el pulso:  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CO}_2^+$  y  $\text{O}^-$ . Dentro del primer grupo, los iones  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  y  $\text{OH}^-$  se forman inmediatamente alcanzando su valor de concentración estable durante el pulso. Se obtiene un equilibrio entre los procesos de su formación y su desaparición para la formación de otras especies. Para  $\text{CH}_5^+$  se consigue tras la reacción de formación (Reacción.4) y tras la reacción de su desaparición o pérdida (Reacción.4.1).



Para  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , las dos reacciones de su producción más importantes se muestran en las reacciones 5 y 5.1, las cuales se encuentran en equilibrio con las dos reacciones de su pérdida o desaparición mostradas en las reacciones 5.2 y 5.3.



Para  $\text{OH}^-$ , el proceso dominante de su producción se muestra en las reacciones 6 y 6.1, mientras que están compensadas por la reacción de su desaparición (Reacción.6.2).



La formación del ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  continúa tras el pulso debido a la descomposición o desaparición del ión  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (Reacción.7). Sin embargo, cuando todo el ión  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  ha reaccionado, el proceso se invierte provocándose la pérdida de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , es decir, la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  desciende.



Dentro de la conversión del metano ( $\text{CH}_4$ ) y el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), las reacciones más importantes que se producen en el sistema son las siguientes:

- PROCESOS DE DESAPARICIÓN DEL  $\text{CH}_4$ : el metano reacciona dando lugar a distintas especies, bien durante el pulso o bien tras el mismo.
  - Durante el pulso:
    - (A)  $\text{e}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{e}^-$
    - (B)  $\text{e}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{e}^-$
    - (C)  $\text{e}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + \text{e}^-$
    - (D)  $\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$
    - (E)  $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$
    - (F)  $\text{e}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$
    - (G)  $\text{O}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}^-$
    - (H)  $\text{CO}_2^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + \text{CO}_2$
  - Tras el pulso:
    - (D)  $\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$
    - (I)  $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
    - (J)  $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$
    - (E)  $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$

La reacción (A) que corresponde con la disociación por impacto electrónico produciendo los radicales  $\text{CH}_3$  e  $\text{H}$ , es la más importante del proceso de desaparición del metano, es el mecanismo principal. Por ello, las concentraciones de estos radicales son tan elevadas comparadas con otros radicales e iones. Por otro lado, tras cada pulso destacan las reacciones que implican los radicales e iones ((D) y (I)). Integrando sobre un solo pulso y tras él, las reacciones por impacto electrónico contribuyen en más de un 70% en el proceso de desaparición del metano a pesar de que ocurren solo durante un pulso; en cambio, las reacciones a partir de iones y radicales solo suponen poco más del 20% durante y después de cada pulso.

Aunque la mayor parte del metano se pierde en la disociación, hay algunas reacciones que provocan la reaparición del CH<sub>4</sub>.

- PROCESOS DE FORMACIÓN DEL CH<sub>4</sub>:

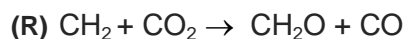
- Durante el pulso:
  - (K)  $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$
- Tras el pulso:
  - (K)  $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$
  - (L)  $\text{CH}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^+$
  - (M)  $\text{CH}_5^+ + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3^+$
  - (N)  $\text{CH}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_3\text{O}^+$

Durante una microdescarga, se produce una reacción de unión entre tres cuerpos donde intervienen los radicales CH<sub>3</sub> e H y una molécula M (cualquier especie, normalmente CH<sub>4</sub> o CO<sub>2</sub>, con una concentración considerable) que actúa como el tercer cuerpo (K). Esta reacción también interviene tras el pulso, constituyendo un 99% en la producción de CH<sub>4</sub>, integrando durante y después de un pulso, siendo el resto de las reacciones el 1%.

Teniendo en cuenta las tasas de reacción, las más elevadas de todas las reacciones tanto de desaparición del CH<sub>4</sub> como de formación de éste, son para las reacciones (A), (B), (C) y (F) durante el pulso, es decir, principalmente se produce la disociación del metano. Sin embargo, tras el pulso las reacciones por impacto del electrón no son relevantes, y el proceso de desaparición del metano está dominado por las reacciones (D), (E), (I) y (J), con unas tasas de aproximadamente 10<sup>15</sup>-10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>. Por otro lado, tras el pulso, las reacciones (K), (L), (M) y (N) destacan con tasas de aproximadamente 10<sup>18</sup>-10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> sobre el proceso de producción de metano. Entonces, tras el pulso las tasas de reacción en la formación de CH<sub>4</sub> son mayores, lo que explica por qué aumenta la concentración de metano.

- PROCESOS DE DESAPARICIÓN DEL CO<sub>2</sub>:

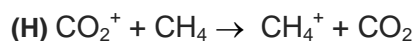
- Durante el pulso:
  - (O)  $\text{e}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^-$
  - (P)  $\text{e}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{e}^-$
  - (Q)  $\text{e}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$
- Tras el pulso:



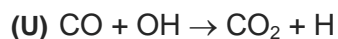
Durante cada pulso, los procesos de disociación e ionización (reacciones por impacto electrónico (O), (P) y (Q)) son las principales para la desaparición del dióxido de carbono. A diferencia del  $\text{CH}_4$ , las reacciones de disociación e ionización del  $\text{CO}_2$  tienen la misma importancia, lo cual se explica mediante el término de sección eficaz (2.2. MECANISMOS DE REACCIÓN). Las reacciones (O) y (P) producen ambas CO, mientras que el O es producido solo en la reacción (P), por ello durante un pulso la concentración de CO es dos veces mayor que la de O. Por otro lado, al igual que para el metano, tras cada pulso las tasas de reacción para los mecanismos de impacto electrónico tienden a cero, y en consecuencia las reacciones químicas donde intervienen los radicales son las responsables de la desaparición del dióxido de carbono. La reacción (R) explica el fuerte aumento de la concentración de  $\text{CH}_2\text{O}$  así como el aumento de nuevo de la concentración de CO. Integrando sobre un pulso, y tras él, las reacciones por impacto electrónico suponen un poco más del 30% en el proceso de desaparición, mientras que las reacciones que implican los radicales contribuyen en más del 60%. Esto indica una diferencia considerable con el proceso de desaparición del metano.

#### - PROCESOS DE FORMACIÓN DEL $\text{CO}_2$ :

- Durante el pulso:



- Tras el pulso:



La reacción (H) describe la transferencia de cargas entre  $\text{CO}_2^+$  y  $\text{CH}_4$ , que supone la reacción principal en la producción de  $\text{CO}_2$  con tasas de reacción de aproximadamente  $10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Tras un pulso, solo algunas reacciones donde intervienen radicales son importantes en el proceso de producción (reacciones (J), (T) y (U)).

Con respecto a las tasas de reacción, el coeficiente total de las reacciones que intervienen en el proceso de desaparición es mayor al de las reacciones más importantes del proceso de producción. Sin embargo, solo se diferencian en un orden de magnitud, lo que indica una diferencia menor que en el caso del  $\text{CH}_4$ . La causa de ello, es la elevada energía de la unión C=O (8.3 eV) con respecto a la unión C-H (4.3 eV), por lo que supone que la disociación de  $\text{CO}_2$  sea más difícil. Esto explica también la conversión del  $\text{CO}_2$  mediante impacto electrónico durante el pulso, mientras que la

desaparición del metano se produce por mecanismos de impacto de electrones así como mediante reacciones donde intervienen radicales, con una conversión mayor de éste con respecto al dióxido de carbono.

La elevada conversión de  $\text{CH}_4$  con respecto a la de  $\text{CO}_2$ , aparece también en datos experimentales observados en la bibliografía (donde el estudio de las conversiones se realizaron por separado) explicando así que ello se debe a la reacción  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ , la cual reduciría la conversión del dióxido de carbono en la mezcla  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . Sin embargo, en este estudio, dicha reacción aparece involucrada en el proceso de formación del  $\text{CO}_2$  tras un pulso, suponiendo solo un 0.02% de dicho proceso; mientras que la reacción producida durante cada pulso,  $\text{CO}_2^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + \text{CO}_2$ , es de mayor importancia en la formación del  $\text{CO}_2$ , involucrada en un 99% en el proceso. Esto se debe al elevado coeficiente de tasa de reacción que supone este proceso de transferencia de carga ( $5.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) junto con la alta concentración del segundo reactivo  $\text{CH}_4$ . Durante el pulso se corresponde con una tasa de reacción de aproximadamente  $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , por lo que esta reacción en nuestro estudio es la que explicaría la alta conversión de metano con respecto a la de dióxido de carbono.

Dentro de todas las reacciones que se consideran y de los productos formados en ellas, los principales que se estudiarán en profundidad en este proyecto son en las que participan el Formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (dentro del grupo de los productos que en su fórmula química y composición cuentan con oxígeno); y en las que participan el Acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y Propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) (dentro del grupo de los hidrocarburos superiores, productos con más de un carbono en su composición).

### 3.2. CONDICIONES Y RANGO DE VARIABLES CONSIDERADAS.

Una descarga DBD sobre un gas reactivo sucede describiendo un régimen de filamentos independientes, es decir, unas microdescargas que se corresponden con un gran número de filamentos (pulsos). De estas microdescargas, una gran parte de la energía asociada a los electrones es la que provoca la excitación, disociación e ionización de las moléculas, iniciando de esta forma las distintas reacciones.

El conjunto de filamentos no se va a considerar en este proyecto, puesto que supondría una mayor complejidad asumiendo los distintos aspectos espaciales. De hecho, en nuestro análisis se considerará al plasma como un sistema homogéneo o de dimensión cero.

Se realiza una simulación para un número de pulsos  $N=1000$ , a una presión atmosférica de 760 torr y a un tiempo de residencia de entre 3 ms. Esta estimación supone que cada molécula pasa a través del reactor sufriendo una microdescarga de este tipo. Por otro lado, el pico más alto o el mayor pulso de las microdescargas se corresponde con el máximo de energía aplicada en cada uno. Relacionado con la tensión aplicada y la intensidad de corriente, se tiene un  $E_{\max}$  definido por el efecto Townsend (Sección.2.4); en este caso se considera un valor de campo eléctrico reducido de 150 Td.

El resto de condiciones como la temperatura, composición inicial de reactivos y frecuencia de pulso, se estudiarán en un rango de valores en búsqueda de los datos más óptimos. Dichos rangos se muestran en la siguiente Tabla.1:

T(K)	300	375	400	475	500	575	600	675	700
%CH <sub>4</sub>	10	20	30	40	50	60	70	80	90
N	1000								
F(kHz)	100	150	200	250	300	70	35		
E <sub>max</sub> (Td)	150								

**Tabla.1:** Datos de las variables de temperatura (T), composición de metano (%), número de pulsos (N), frecuencia aplicada (kHz) y campo reducido ( $E_{\max}$ ) tomadas como condiciones en el estudio.

Las temperaturas consideradas van desde valores bajos como a temperatura ambiente, teniendo en cuenta que las frecuencias tomadas son bastante elevadas, hasta elevadas temperaturas; los resultados para encontrar la temperatura óptima se analizan en un apartado posterior (sección.3.3).

La composición de metano se corresponde con la reacción principal e inicial de la que parte el sistema:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Quiere decir que en función de la capacidad que se tenga, el estudio se ha hecho tomando una concentración de 10 % de metano y un 90% de dióxido de carbono, un 20%  $\text{CH}_4$  y un 80%  $\text{CO}_2$ , y así respectivamente.

Para cada relación y conjunto de condiciones se ha realizado una simulación numérica con ayuda del software ZDPlaskin, tal como mostramos a continuación.

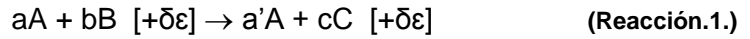
### 3.3. ZDPLASKIN: SIMULACIÓN.

El programa ZDPlasKin (Zero-Dimensional PLasma KINectics) está destinado a la resolución de ecuaciones diferenciales dentro de la cinética del Plasma en sistemas homogéneos. Fue desarrollado en la Universidad de Toulouse, concretamente en el LAPLACE (Laboratorio destinado al estudio de los Plasma y Conversión Energética) desarrollado por Pancheshnyi, S.; Eismann, B.; Hagelaar, G.J.M.; Pitchford, L.C.

Se trata de un módulo Fortran90 diseñado para determinar la evolución temporal de las concentraciones de las especies y conocer la temperatura del gas en condiciones no térmicas y todo ello dentro de una química muy compleja.

Dentro de las funciones físicas del módulo, en ZDPlasKin la evolución temporal de las concentraciones de las especies  $[N_i]$ , sabiendo que las especies se corresponden con un índice  $i=1, \dots, i_{\max}$ , [Ecuación.1], se determinan por la integración numérica de las ecuaciones facilitadas en la librería asignada del programa (BOLSIG+), partiendo de unas condiciones iniciales definidas por el usuario del programa. Tras la información aportada por el usuario, se crea automáticamente unos términos de partida ( $Q_{ij}$ ) que se corresponde con las contribuciones de cada proceso ( $j=1, \dots, j_{\max}$ ). Por ejemplo, en nuestro caso un término de partida [Reacción.1], se construye a partir de una tasa de reacción ( $R_j$ ) (Ecuaciones 2 y 3)

$$\frac{d[N_i]}{dt} = \sum_{j=1}^{j_{\max}} Q_{ij}(t) \quad \text{(Ecuación.1)}$$



$$R_j = k_j [A]^a [B]^b \quad \text{(Ecuación.2.)}$$

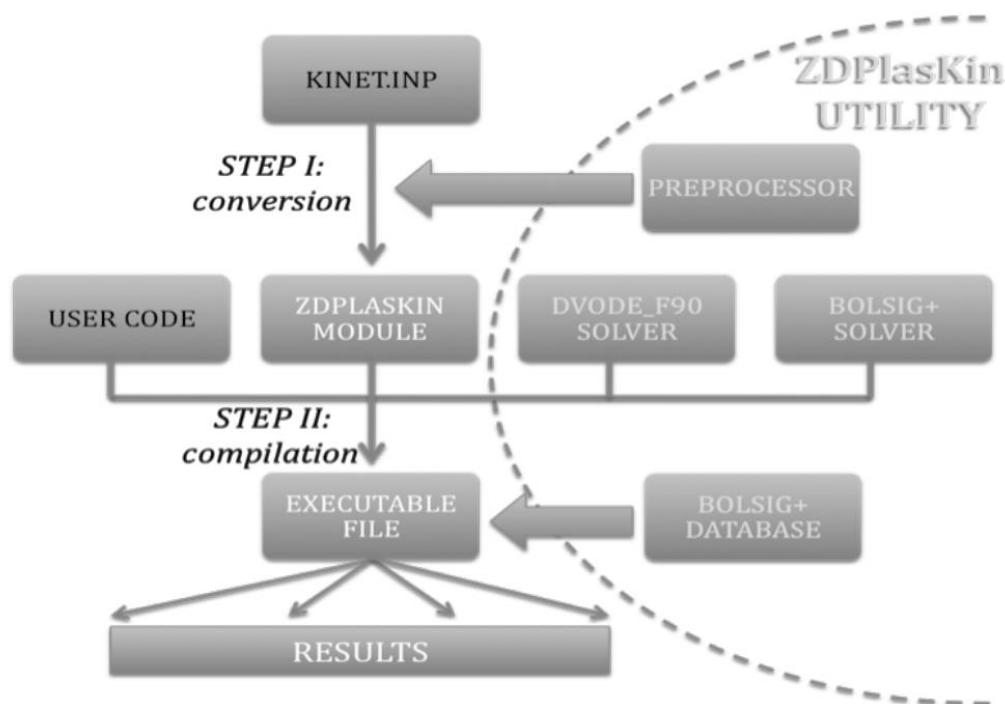
$$Q_A = (a' - a)R, \quad Q_B = -bR, \quad Q_C = cR \quad \text{(Ecuación.3.)}$$

. Incluyendo la evolución de la temperatura del gas, se determina a partir de una aproximación adiabática e isométrica dando lugar a la ecuación de transferencia de calor [Ecuación.4] con un parámetro relacionado con el calor específico del gas (coeficiente de adiabaticidad,  $\gamma$ ). El término de la derecha se corresponde con el calentamiento debido al efecto Joule por la corriente eléctrica, y con las colisiones elásticas entre las partículas neutras intervenidas. Para estos cálculos se utiliza la librería "BOLSIG+".

$$\frac{N_{gas}}{\gamma-1} \frac{dT_{gas}}{dt} = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \pm \delta \varepsilon_j \cdot R_j + P_{elast} \cdot [N_e] \quad \text{(Ecuación..4.)}$$

Este módulo para minimizar estimaciones y cálculos, a la vez que aumenta la velocidad de ejecución, sigue una estructura de dos pasos, tal y como se muestra en la Figura.5.





**Figura.5:** Esquema del procedimiento para llevar a cabo las simulaciones.

En este proyecto las tasas de reacción para cada una de ellas (mostradas en el ANEXO I) se han contrastado con ayuda de bibliografía externa al programa. Estas aparecen en el fichero de inicial *kinet.inp*.

El primer paso del módulo consiste en la conversión de *kinet.inp*, mediante un “pre-procesador” (se encarga de comprobar que cada elemento, especie y reacción sea único y que la carga y composición elemental esté equilibrada para cada reacción), en un módulo Fortran personalizado, denominado ZDPlasKin.F90; es necesario tener un conocimiento básico del código Fortran, es decir, ser capaz de escribir un código y llamar a las rutinas necesarias siguiendo la estructura del programa, por lo que el usuario facilita una serie de datos necesarios para la función química del plasma, y que son incorporados directamente al código. En el segundo paso, el programa ZDPlasKin.F90 se compila junto al código principal (donde se encuentran las diferentes rutinas que gestionan la salida y entrada de datos) el integrador numérico para las ecuaciones diferenciales de las reacciones (DVODE\_F90), una biblioteca (BOLSIG+) donde se encuentran las distintas rutinas de ZDPlasKin, las tasas de transporte de los electrones y las secciones eficaces de reacción en las que intervienen los electrones.

A continuación se explican las rutinas principales dentro del programa para comprender mejor las características y condiciones que se han tenido en cuenta en el sistema y así la razón del uso de dicho programa:

La principal rutina y necesaria para iniciar el módulo, y así poder acceder a las funciones de ZDPlasKin, es *init()*. Desde el código principal creado por el usuario se

accede a las principales características de los datos, bien directamente por variables públicas, o bien a través de las distintas funciones del programa.

Las condiciones bajo las que se realizaran los cálculos pueden establecerse o accederse mediante la rutina `set(get)_conditions()`:

- > `ZDPlaskin_set_conditions()`: establece la temperatura del gas (K), el campo eléctrico reducido (Td), la frecuencia angular reducida ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ), la temperatura electrónica (K), el parámetro asociado al calor específico del gas (opcional) y el modo del calentamiento del gas. Una clave lógica y opcional es `SOFT_RESET` (Verdadero/Falso), que hace un suave reinicio del solucionador DVODE sin cambiar todos los datos y configuraciones establecidas por el usuario. Esto puede ser útil si ocurre un cambio rápido en los parámetros de entrada (mucho más rápido que un tiempo normal de cambios en las concentraciones). Usando `ELEC_TEMPERATURE` se asume que la distribución de la energía de los electrones sigue la función de Maxwell, por lo que el valor del campo eléctrico reducido se calcula para un balance de energía electrónica satisfactoria.
- > `ZDPlaskin_get_conditions()`: facilita los valores de temperatura del gas, K (`GAS_TEMPERATURE`), campo eléctrico reducido, Td (`REDUCED_FIELD`), frecuencia angular reducida,  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  (`REDUCED_FREQUENCY`), temperatura del electrón, K (`ELEC_TEMPERATURE`), el sentido de la velocidad,  $\text{cm s}^{-1}$  (`ELEC_DRIFT_VELOCITY`) y su coeficiente de difusión,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  (`ELEC_DIFF_COEFF`), movilidad reducida,  $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (`ELEC_MOBILIT_N`), frecuencia reducida de las colisiones entre electrones,  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  (`ELEC_FREQUENCY_N`), energía electrónica total,  $\text{eVcm}^3 \text{s}^{-1}$  (`ELEC_POWER_N`), energía elástica,  $\text{eVcm}^3 \text{s}^{-1}$  (`ELEC_POWER_ELASTIC_N`) y energía inelástica,  $\text{eVcm}^3 \text{s}^{-1}$  (`ELEC_POWER_INELASTIC_N`).

La temperatura electrónica se define como 2/3 de la energía media determinada mediante estadística de Boltzmann. La función de distribución de energía electrónica (FDEE) se puede facilitar en forma de tabla, por ejemplo `ELEC_EEDF (1:2,1:jmax)`, donde `ELEC_EEDF (1,:)` y `ELEC_EEDF (2,:)` proporcionan las energía y los valores de las FDEE, respectivamente. Todas estas variables se encuentran disponibles mediante `BOLSIG` (situado en el fichero de entrada).

La principal subrutina facilitada para el tiempo de integración de las ecuaciones es `timestep()`. Esta llama a `DVODE_F90`, un integrador numérico implícito, que está formado por un conjunto de subrutinas para indicar la solución numérica, de los problemas con unos valores iniciales dados, en las ecuaciones diferenciales para sistemas de primer orden. Dichas subrutinas emplean el método “Backward Differentiation Formula (BDF)” para el discretizado temporal. La subrutina `write_file()` escribe una lista de salida de las especies y reacciones, así como la matriz de los términos de partida de la reacción, en los archivos correspondientes.

En el módulo, la subrutina de configuración es `set_config()` permite establecer los errores absolutos y relativos para el integrador de ecuaciones DVODE.

Una vez obtenido el ejecutable tras la compilación, se ejecuta dicho fichero junto con la base de datos de Bolsig, obteniéndose los distintos resultados para cada simulación (sección 3.2), es decir, para las distintas condiciones consideradas en este estudio.

Cada simulación realizada requiere un elevado tiempo de computación, es decir, cada simulación en función de las condiciones (en concreto del número de pulsos) supone una duración demasiado grande comparada con el número de simulaciones que se desean realizar. En un ordenador portátil común supondría la realización de una simulación tras otra, o de un par a la vez, lo que se traduce en un mayor tiempo empleado. En cambio, ha sido posible la realización de las simulaciones en un tiempo más reducido empleando un cluster (X86-PTO), pues cuenta con 30 nodos de computación que permite realizar simulaciones de forma simultánea, tomando un nodo para cada una de ellas.

### 3.3 RESULTADOS: MATLAB.

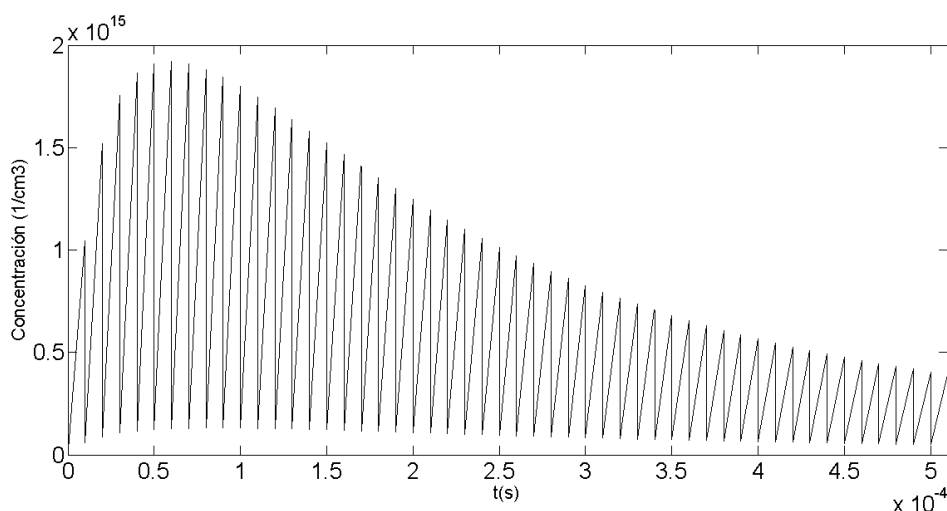
Gracias a las funciones de trazado de MATLAB, se ha podido obtener la relación de concentraciones obtenidas de cada producto estudiado con respecto al tiempo, para los diferentes casos, cada una con unas variables determinadas (3.1.Condiciones y Rango de Variables Consideradas).

A partir de las representaciones de los distintos resultados, se observa una diferencia distinguiendo los grupos en los que cuentan con partículas de oxígeno en su composición y los que cuentan con más de un átomo de carbono en su fórmula:

➤ con respecto a hidrocarburos superiores, una vez que comienza la descarga, se obtiene un instantáneo aumento en la concentración de etileno ( $C_2H_4$ ) al igual que para el caso del acetileno ( $C_2H_2$ ). En cambio, para hidrocarburos superiores con más de dos carbonos, como el propano ( $C_3H_8$ ) este aumento es más progresivo, incluso con algún decaimiento. Esto se debe a que en este último caso, las moléculas se han formado a partir de productos intermediarios, es decir, se han ido formando cuando dichos intermedios se hayan formado anteriormente. Tras la descarga, algunas concentraciones continúan aumentando, mientras otras decaen levemente indicando la conversión de estos últimos hacia hidrocarburos más superiores. Cuando haya pasado cierto tiempo, todas las densidades alcanzan un valor estable.

➤ Los productos que cuentan con oxígeno en su composición, como formaldehído ( $CH_2O$ ) y metanol ( $CH_3OH$ ), son principalmente formados tras cada pulso y no en reacciones por impacto electrónico durante los cuales, lo que puede explicar su formación más lenta. Igualmente, estas especies alcanzan un valor estable tras un cierto tiempo.

En común con estudios similares, se tiene que cada cierto tiempo se alcanza un pulso máximo que corresponde con la energía máxima en función de la tensión aplicada y corriente medida, es decir, un máximo del campo eléctrico reducido (Efecto Townsend, 2.4). Esto a su vez, se corresponde con un máximo de densidad electrónica: este máximo de energía transferida a los electrones favorece en mayor parte a la ionización por impacto electrónico, es decir, se crea un mayor número de electrones. Sin embargo, se observa que la densidad electrónica muestra un decaimiento muy lento tras cada pulso con el tiempo, lo que indica que algunos electrones tienen más tiempo de vida que otros, o bien que las reacciones en las que están implicadas especies superiores continúen tras la descarga. Según estudios relacionados con este tipo de descarga (ver Bibliografía), en cuanto la descarga se inicia, la  $T_e$  alcanza un valor máximo debido al calentamiento de los electrones por el campo eléctrico, sobre los 3 eV, mientras que la densidad máxima alcanzada es del orden de  $10^{13}$  -  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ . En este proyecto se puede observar que los datos de densidades electrónicas obtenidos para los productos considerados concuerdan con este valor. Un ejemplo de ello, es los resultados para el propano a unas condiciones de temperatura de 300K, una concentración inicial de metano del 10% y por tanto una de dióxido de carbono del 90%, una frecuencia de pulso de 100kHz, y un campo eléctrico reducido de 150 Td para un número de pulsos igual a 1000 (Gráfico.1). Es el producto con densidades electrónicas más bajas para las condiciones dadas, comparándolo con el resto de los productos estudiados.

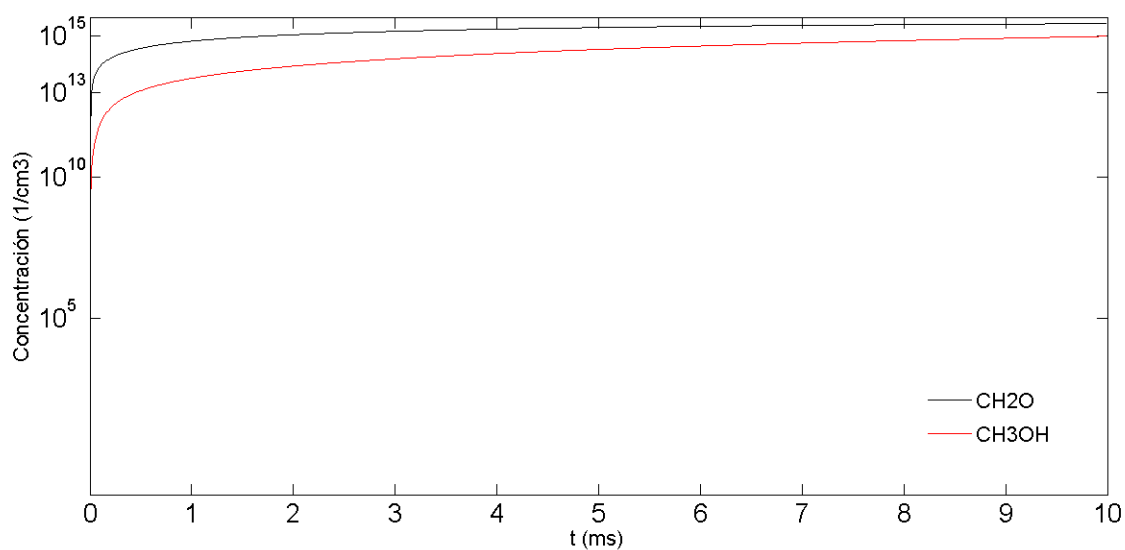


**Gráfico.1:** Densidad electrónica de  $\text{C}_3\text{H}_8$  frente al tiempo; para las condiciones de 300 K, 10%  $\text{CH}_4$  inicial, 100kHz, 150 Td y 1000 pulsos.

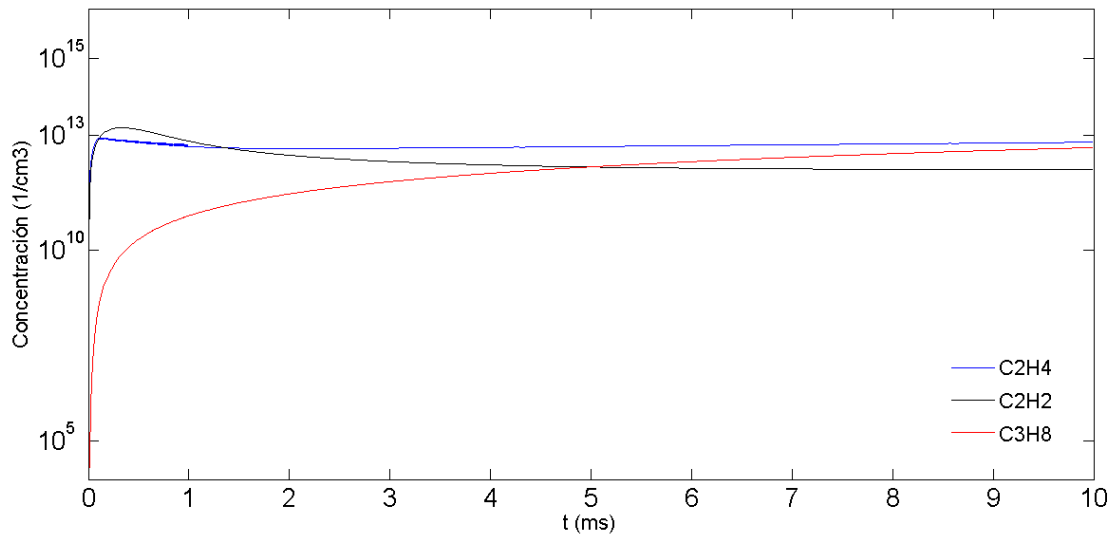
Tomando los resultados por grupos, sean productos con oxígeno (Formaldehído y Metanol) e hidrocarburos superiores (Etileno, Acetileno y Propano), se han combinado ambos en una sola gráfica para cada respectivo grupo. De todos los posibles resultados, las densidades o concentraciones considerables que se han conseguido tras las simulaciones, se pueden resumir en gráficas similares para los siguientes datos:

Para un campo reducido de 150 Td:

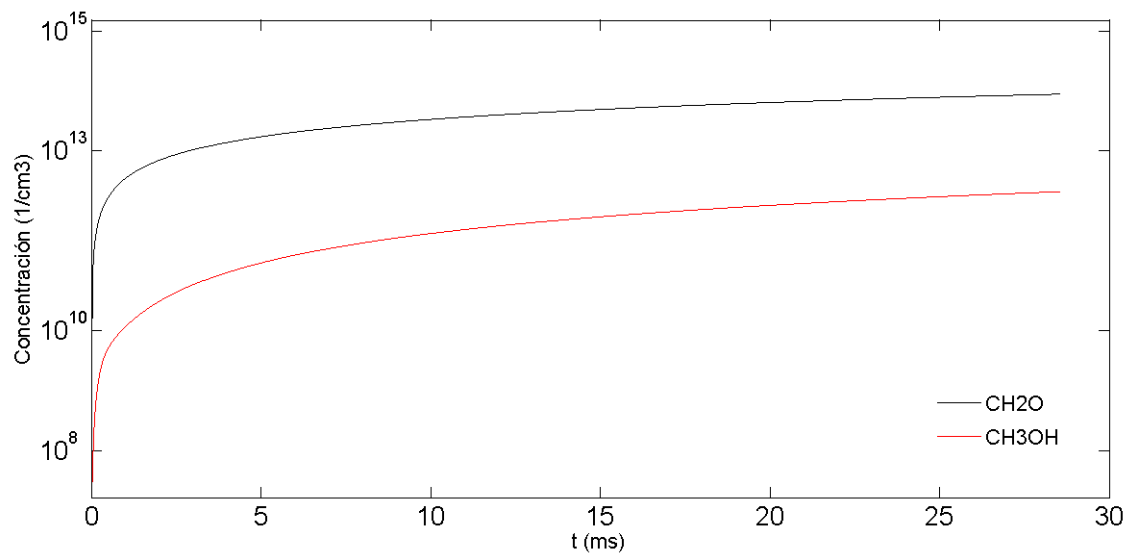
→ Para una temperatura  $T=300$  K se han obtenido resultados de concentraciones considerables de especies (entre  $10^{13}$ - $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ ), así tanto para grupos oxigenados como hidrocarburos superiores. Esto es, para 10-30 % de metano y una frecuencia de pulso de 35-300 kHz (Gráficos 2.1 y 2.2). Para una frecuencia de 35kHz y una concentración inicial de metano de 40%, se obtiene una elevada concentración para el formaldehído, mientras que para el resto la concentración no supera un orden de magnitud de  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  (Gráficos 3.1 y 3.2).



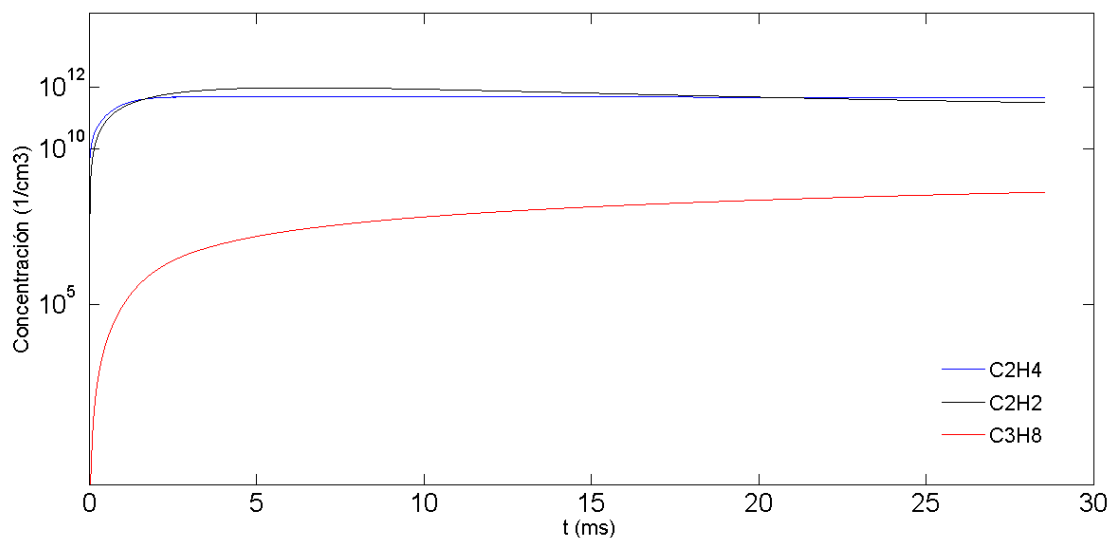
**Gráfico.2.1:** Concentración de Formaldehído y Metanol ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) frente al tiempo a 300 K, 30%  $\text{CH}_4$ ,  $N=1000$ , 100kHz, 150Td.



**Gráfico.2.2:** Concentración de hidrocarburos superiores ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$ ) frente al tiempo a 300 K, 30%  $CH_4$ ,  $N=1000$ , 100kHz, 150Td.

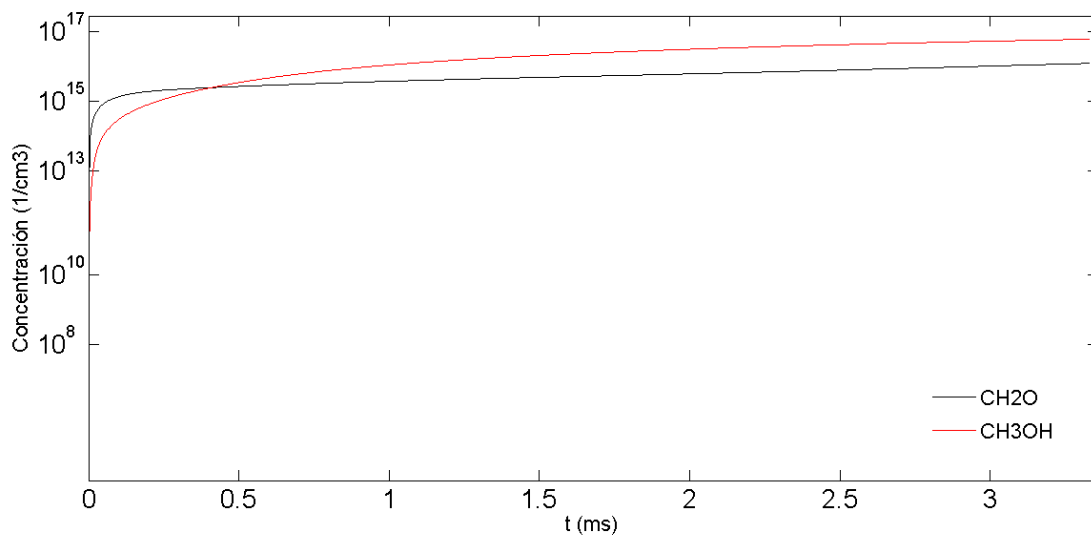


**Gráfico.3.1:** Concentración de Formaldehído y Metanol ( $CH_2O$ ,  $CH_3OH$ ) frente al tiempo a 300 K, 40%  $CH_4$ ,  $N=1000$ , 35kHz, 150Td.

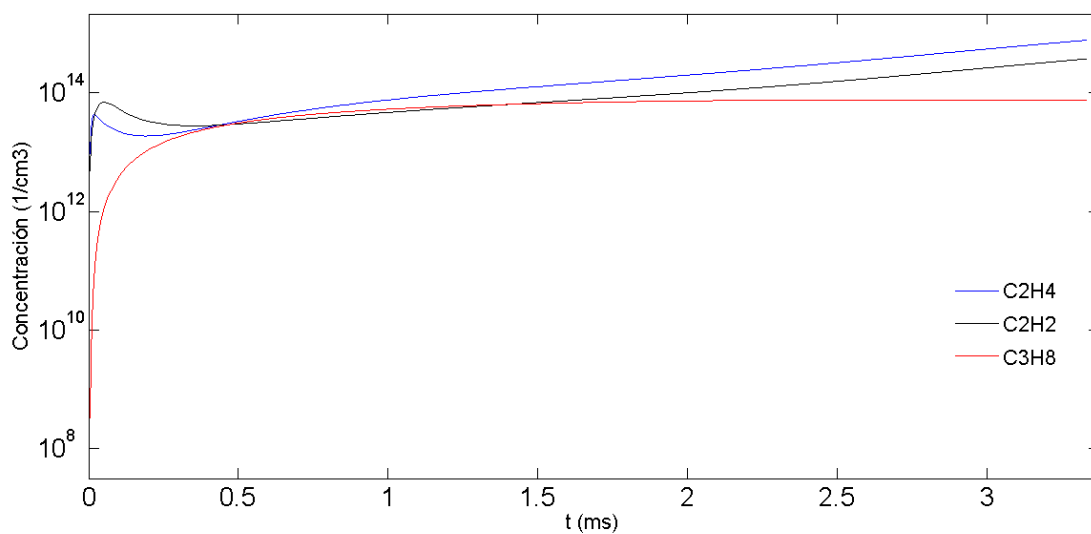


**Gráfico.3.2:** Concentración de hidrocarburos superiores ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$ ) frente al tiempo a 300 K, 40%  $CH_4$ ,  $N=1000$ , 35kHz, 150Td.

→ A una temperatura  $T=375K$ , la concentración de las distintas especies alcanzan valores en el rango de  $10^{13}$ - $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  solo para un cierto valor de concentración inicial de metano, para un 10%  $CH_4$ , y para todo el rango de frecuencias de 35-300 kHz (Gráficos 4.1 y 4.2). Para las frecuencias de pulso de 35 y 70 kHz, un valor de concentración inicial de metano de 20% también obtiene concentraciones elevadas dentro del rango para las especies que cuentan con oxígeno en su composición, mientras que para hidrocarburos superiores la concentración obtenida no supera los  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  (Gráficos 5.1 y 5.2).

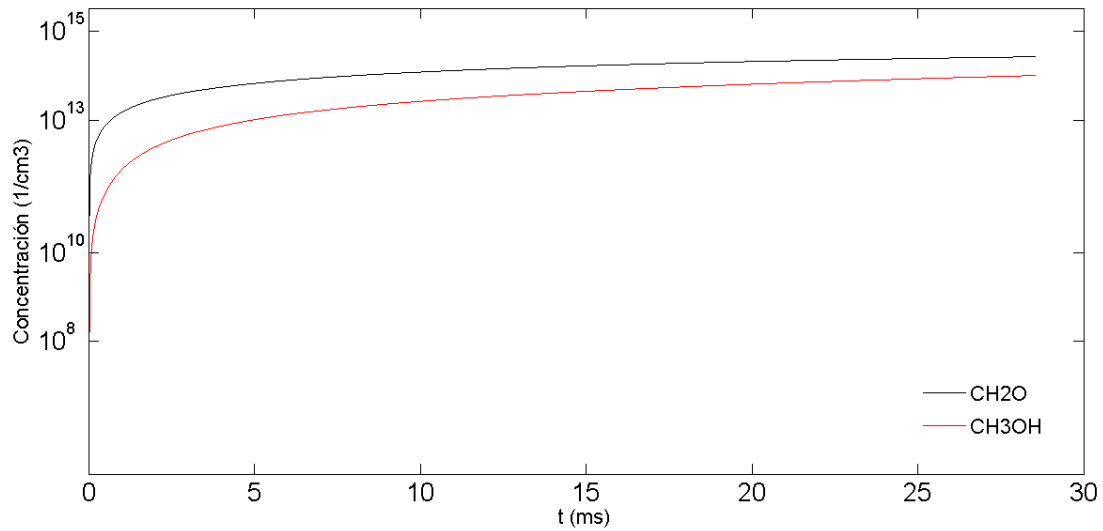


**Gráfico.4.1:** Concentración de Formaldehído y Metanol ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) frente al tiempo a 375 K, 10%  $\text{CH}_4$ ,  $N=1000$ , 300kHz, 150Td.

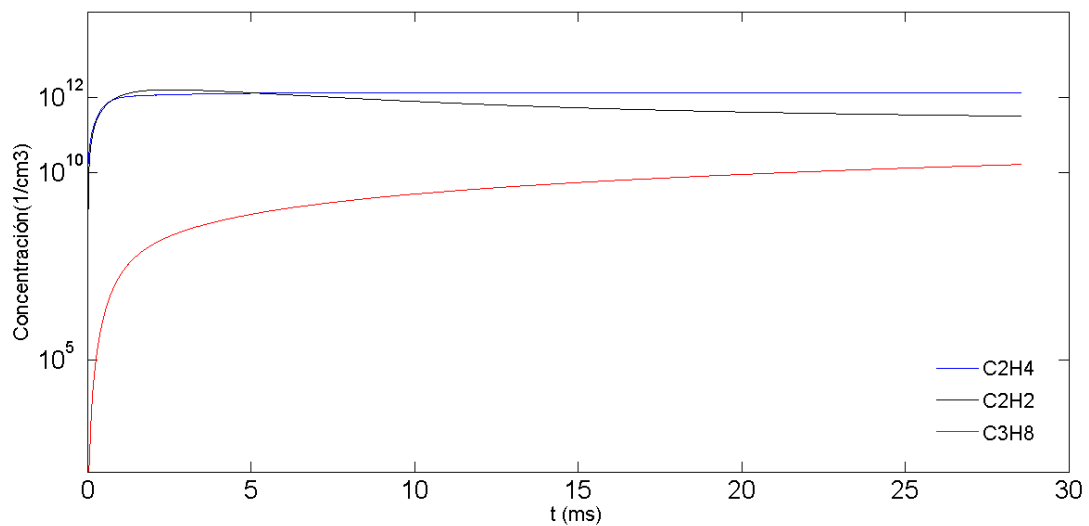


**Gráfico.4.2:** Concentración de hidrocarburos superiores ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) frente al tiempo a 375 K, 10%  $\text{CH}_4$ ,  $N=1000$ , 300kHz, 150Td.



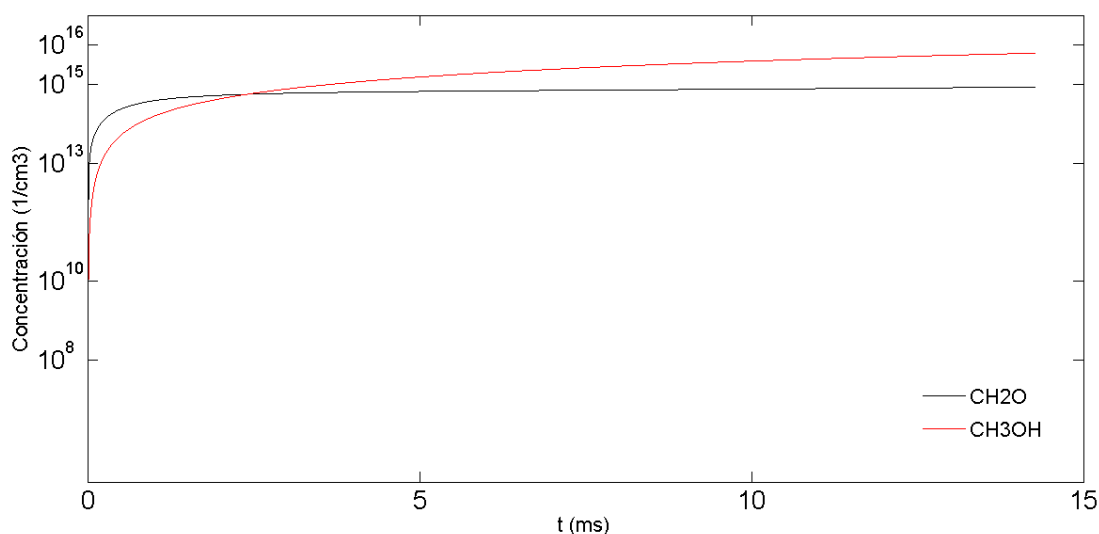


**Gráfico.5.1:** Concentración de Formaldehído y Metanol ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) frente al tiempo a 375 K, 20%  $\text{CH}_4$ ,  $N=1000$ , 35kHz, 150Td.

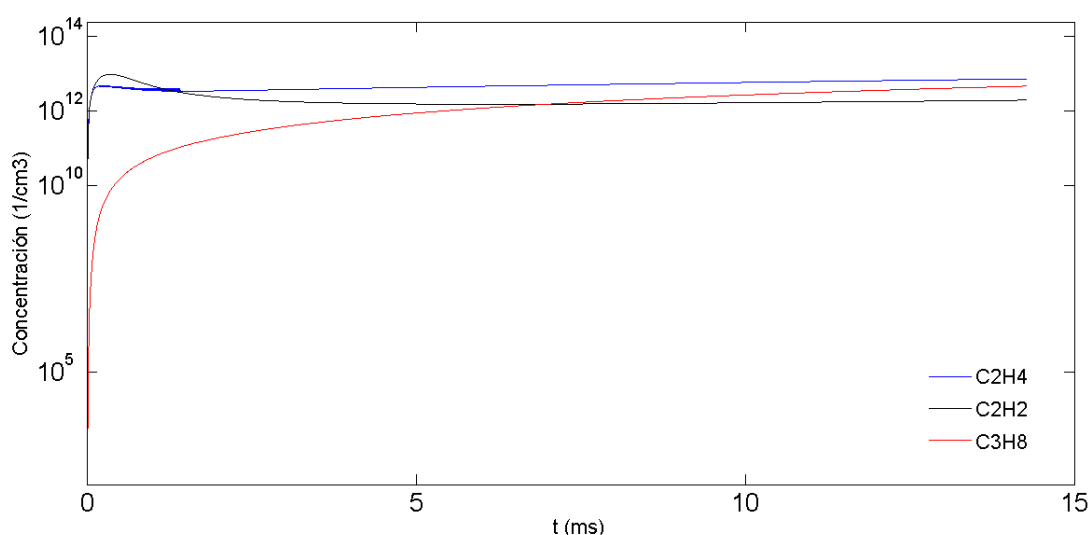


**Gráfico.5.2:** Concentración de hidrocarburos superiores ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) frente al tiempo a 375 K, 20%  $\text{CH}_4$ ,  $N=1000$ , 35kHz, 150Td.

→ Los últimos datos de concentraciones obtenidas en un orden de magnitud entre  $10^{13}$ - $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ , se recogen para una temperatura  $T=400$  K, aunque en el caso de los hidrocarburos superiores (concretamente, propano) necesitaría un tiempo mayor de simulación para alcanzar de forma más clara este rango. En este caso, las condiciones específicas a las que se han obtenido estos datos de concentración son: una concentración inicial de metano de 10 % y los valores de frecuencias de 70 (Gráficos 7.1, 7.2), 150 y 200 kHz.



**Gráfico.7.1:** Concentración de Formaldehído y Metanol ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) frente al tiempo a 400 K, 0.1%  $\text{CH}_4$ ,  $N=1000$ , 70kHz, 150Td.



**Gráfico.7.2:** Concentración de hidrocarburos superiores ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) frente al tiempo a 400 K, 0.1%  $\text{CH}_4$ ,  $N=1000$ , 70kHz, 150Td.

Para el resto de valores no se han obtenido concentraciones elevadas de estos productos, tanto los que cuentan con oxígeno (Formaldehído y Metanol) como de hidrocarburos superiores (Etileno, Acetileno y Propano).

Realizando un análisis de los resultados obtenidos para la conversión, se tiene que la conversión de metano y dióxido de carbono obtenida tras la simulación, concuerda con los valores experimentales comparados. Ambas conversiones aumentan con respecto al tiempo, aunque la conversión de  $\text{CH}_4$  es el doble de la del  $\text{CO}_2$ . Dicho aumento en ambos, es más o menos lineal, pero para un cierto tiempo, esto cambia debido al equilibrio o compensación producida entre los procesos de formación y de desaparición de cada especie (sección 3.1).

## 4. RESUMEN Y CONCLUSIÓN.

### 4.1. RESUMEN

Dentro de este proyecto, se han tenido en cuenta los siguientes conceptos teóricos vistos en la sección 2:

- > En función de la producción obtenida y la desaparición de cada especie en las diferentes reacciones, la evolución de la concentración de las mismas con respecto al tiempo se calcula a partir de su cinética [Ecuación.1].

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j \left\{ \left( a_{ij}^{(2)} - a_{ij}^{(1)} \right) k_j \prod_l n_l^{a_{lj}^{(1)}} \right\} \quad \text{(Ecuación.1)}$$

donde  $a_{ij}^{(1)}$  y  $a_{ij}^{(2)}$  se corresponden con los coeficientes estequiométricos de las especies  $i$  (tanto reactivos (1) como productos (2)) en la reacción  $j$ , cuyo coeficiente cinético es  $k_j$  y  $n_l$  es la concentración (en  $\text{cm}^{-3}$ ) de los reactivos en ella.

- > El coeficiente cinético o tasa de reacción para las especies superiores depende de la temperatura, por lo que se calcula a partir de la ecuación de Arrhenius. Mientras que para las reacciones producidas por impacto electrónico, su coeficiente depende de la temperatura  $T_e$  y se calcula a partir de la ecuación de Boltzmann para un rango de valores de  $E/n$ . Se calcula teniendo en cuenta el balance energético mostrado en la Ecuación.2.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} n_e k_B T_e \right) = \vec{j} \cdot \vec{E} - \sum_i \frac{3}{2} n_e v_{mi} \left( \frac{2m_e}{M_i} \right) k_B (T_e - T_i) + \sum_l n_e k_l N_l \Delta \varepsilon_l \quad \text{(Ecuación.2)}$$

donde  $n_e$  es la densidad electrónica o concentración de electrones,  $T_e$  es la temperatura electrónica;  $\vec{j}$  es la concentración o densidad del flujo en el plasma,  $\vec{E}$  es el campo eléctrico en el mismo;  $v_{mi}$  es el momento electrónico que corresponde con la transferencia asociada a la frecuencia de colisiones con las especies  $i$ ;  $m_e$  es la masa electrónica,  $M_i$  la masa referida a las especies  $i$ , y  $T_i$  es la temperatura de estas.  $k_i$  es el coeficiente cinético de la reacción producida por impacto de electrones ( $l$ ),  $N_l$  es la concentración de las especies  $l$  ( $\text{cm}^{-3}$ ); y  $\Delta \varepsilon_l$  se corresponde con el intercambio de energía asociado al proceso, el cual será negativo cuando se trate un proceso de desaparición de una especie.

El primer término a la derecha de la ecuación, se corresponde con la energía producida mediante el efecto Joule, mientras que el segundo y el tercer término corresponde con la energía pérdida debida a las colisiones elásticas e inelásticas, respectivamente. En este modelo se tomará la energía debida al efecto Joule como la energía suministrada gracias a la tensión aplicada.

Además hay que tener en cuenta que no toda la energía aplicada al sistema va destinada hacia la producción de las reacciones químicas, de hecho parte de ella se pierde por reflexión del reactor y por calentamiento del gas. Además de que parte es consumida por la excitación producida en el sistema. Si se quiere conocer la eficiencia energética del proceso, se utilizan estos datos de energía pérdida definidos como la eficiencia de la energía transferida por el plasma. Para las simulaciones se asume que se transfiere la mayor parte de esa energía hacia las reacciones de forma efectiva.

A partir de ciertos valores para las condiciones del sistema, se ha realizado una simulación. Es necesario mencionar el error relativo que aparecería debido a las distintas estimaciones y suposiciones tomadas a la hora de aplicar este estudio a la realidad. Para empezar, el valor real de la energía necesaria, así como el resto de condiciones a aplicar en el sistema se desconoce debido a que los distintos valores se han tomado de otros estudios y experimentos, los cuales a su vez conllevan un error asociado. Así ocurre por ejemplo, con las tasas de reacción tomadas al inicio de la simulación.

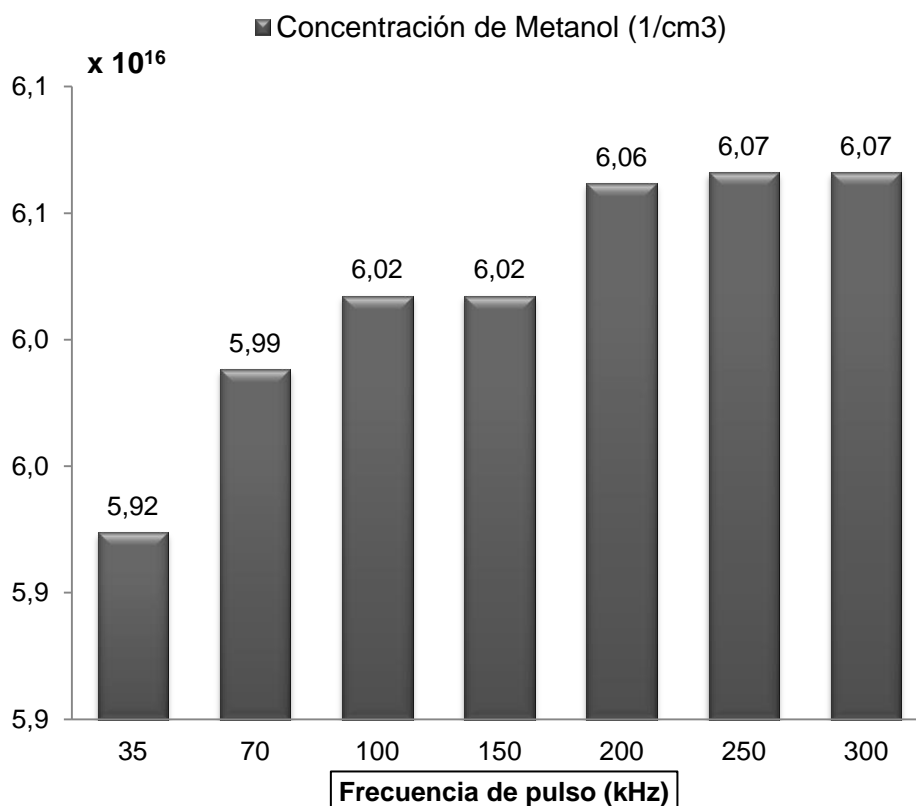
Gracias al programa ZDPlasKin se realizan simulaciones para conocer el comportamiento de un reactor DBD en un régimen de filamentos, describiendo un gran número de pulsos consecutivos asociados a las microdescargas. Se investiga el comportamiento que podría mostrar el plasma así como las distintas reacciones que se podrían formar durante y tras un pulso. A partir del conjunto de reacciones se estudia en concreto las reacciones para la conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , así como las que involucran los hidrocarburos superiores y productos como el Formaldehído y el Metanol. En el proceso de conversión del metano y el dióxido de carbono se tiene como reacción principal la producida por impacto de electrones durante el pulso, y tras él, las reacciones en las que intervienen los radicales.

El modelo considerado se estudia bajo escalas de tiempo real, que corresponde con los tiempos de residencia de las moléculas del gas en el plasma, con el fin de obtener una primera estimación de las concentraciones obtenidas. Los resultados se comparan con datos experimentales para comprobar su validez.

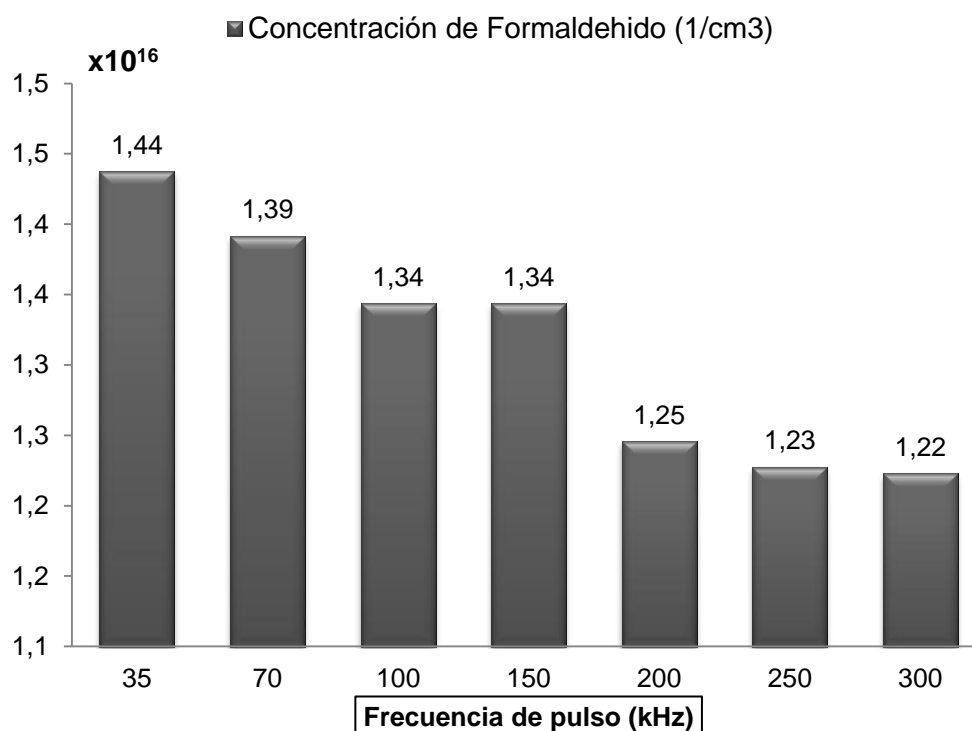
#### 4.2. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para los distintos rangos de valores se aproximan a los datos experimentales que se utilizan en la comparación con estudios similares: la conversión obtenida y las concentraciones conseguidas de Formaldehído, Metanol, Acetileno, Etileno y Propano, se obtienen dentro del rango esperado. Concretamente, para temperaturas entre 300 y 400 K, y para bajas concentraciones iniciales de metano a elevadas frecuencias de pulso, se obtienen mayores concentraciones, aunque éstas se obtienen en un orden superior para el formaldehído y el metanol (superando los  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) que para el grupo de hidrocarburos superiores. Para ambos grupos, las condiciones de temperatura y concentración inicial, tanto de metano ( $\text{CH}_4$ ) como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), a las que se han alcanzado la mayor conversión y mayor concentración para cada especie para un tiempo menor que  $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ , son para 375 K, con un 10% y 90% de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , respectivamente, y frecuencias de pulso entre 35 y 300 kHz.

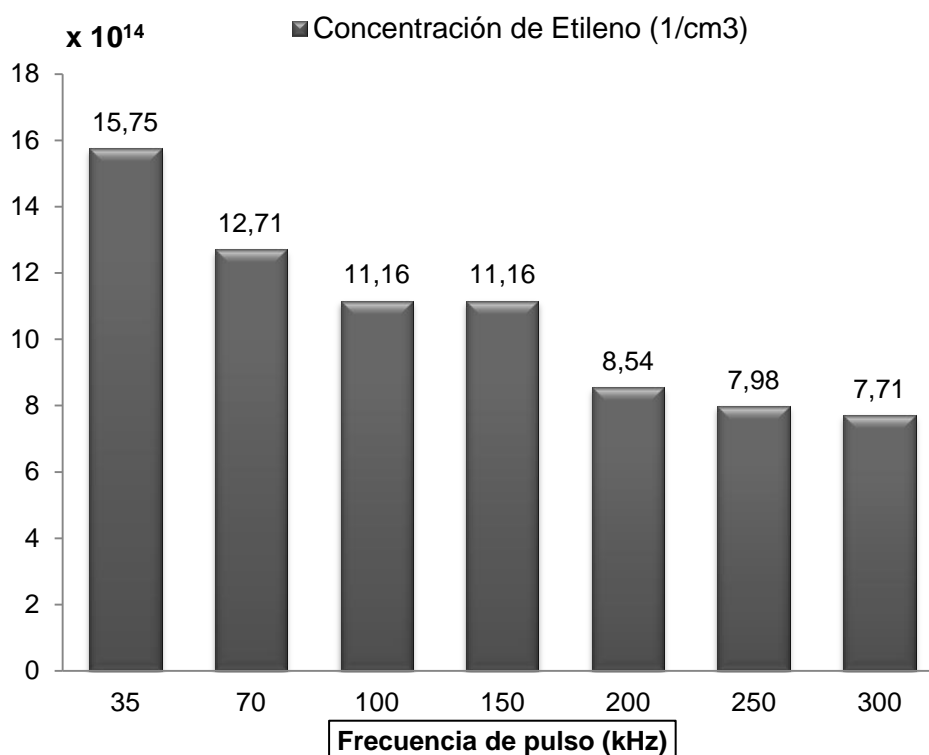
Los gráficos 1, 2, 3, 4 y 5 de esta sección muestran las concentraciones alcanzadas para cada producto en diferentes simulaciones a 375 K y 150 Td, en función de la frecuencia de pulso consideradas (35 hasta 300 kHz) para un número de pulsos  $N=1000$ . Como resultado, las concentraciones obtenidas para el acetileno, etileno y propano se encuentran en el orden de magnitud esperado de  $10^{13}$ - $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; mientras que para el formaldehído y metanol, se supera dicho orden llegando incluso a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .



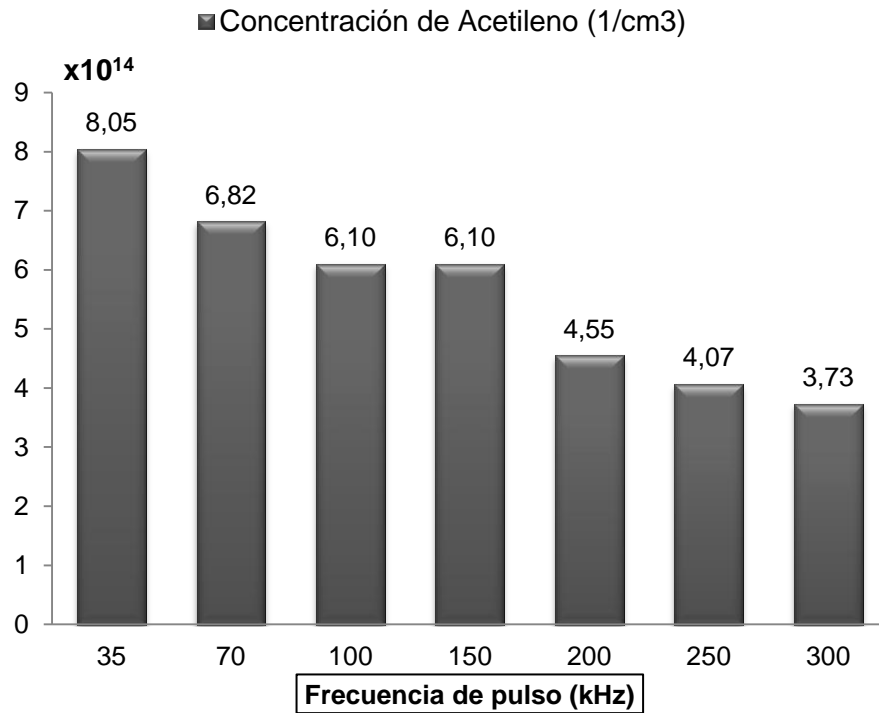
**Gráfico 1:** Valores máximos de las concentraciones alcanzadas de  $\text{CH}_3\text{OH}$  para diferentes simulaciones a 375 K y 150 Td en función de la frecuencia de pulso aplicada en cada una de ellas (35-300 kHz).



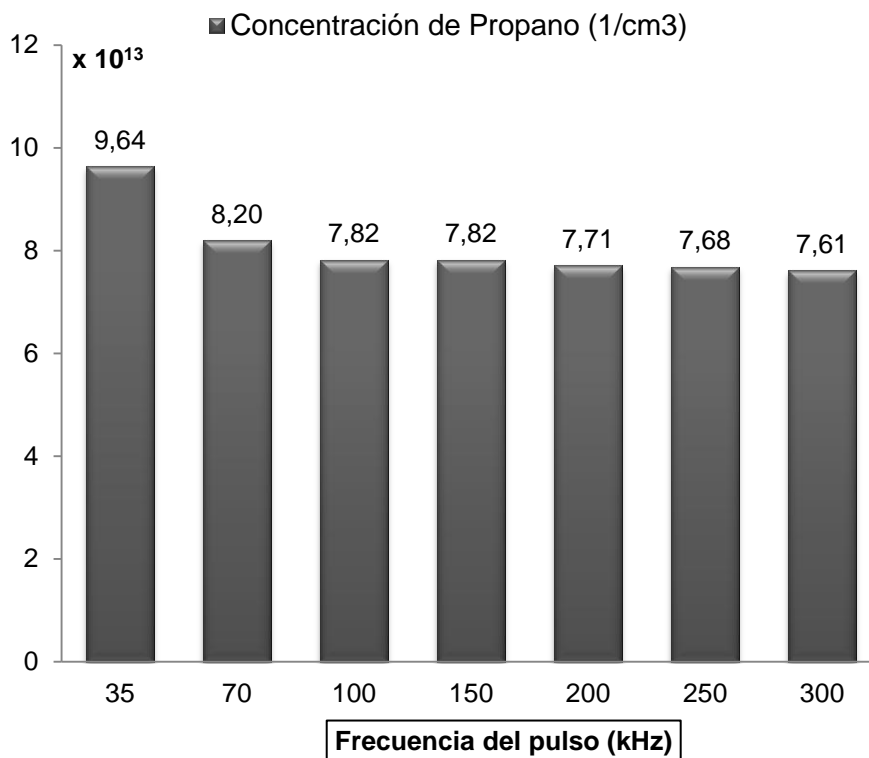
**Gráfico 2:** Valores máximos de las concentraciones alcanzadas de CH<sub>2</sub>O para diferentes simulaciones a 375 K y 150 Td en función de la frecuencia de pulso aplicada en cada una de ellas (35-300 kHz).



**Gráfico 3:** Valores máximos de las concentraciones alcanzadas de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> para diferentes simulaciones a 375 K y 150 Td en función de la frecuencia de pulso aplicada en cada una de ellas (35-300 kHz).



**Gráfico 4:** Valores máximos de las concentraciones alcanzadas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> para diferentes simulaciones a 375 K y 150 Td en función de la frecuencia de pulso aplicada en cada una de ellas (35-300 kHz).



**Gráfico 5:** Valores máximos de las concentraciones alcanzadas de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> para diferentes simulaciones a 375 K y 150 Td en función de la frecuencia de pulso aplicada en cada una de ellas (35-300 kHz).



Por lo que, tras estudios que optimicen este proceso (ampliando el tiempo de simulación entre otros aspectos) podría validarse este sistema. En cambio, de este proyecto se puede demostrar que las simulaciones numéricas pueden resultar muy útiles para obtener un mejor entendimiento de la forma de actuación de procesos físicos y químicos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Snoeckx, R.; Aerts, R.; Tu, X.; Bogaerts, A. Plasma-Based Dry Reforming: A computational Study Ranging from the Nanoseconds to Seconds Time Scale. *J. Phys. Chem. C* (2013), 117, 4957- 4970.
- ❖ Alexander Fridman (2008). *Plasma Chemistry*. Publicado por Cambridge University Press.
- ❖ Brian H. Hanhn, Daniel T. Valentine (2010). *Essential MATLAB for Engineers and Scientists*. Fourth Edition. Publicado por Elsevier Ltd.
- ❖ Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg (2005). *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Publicado por John Wiley & Sons, Inc.
- ❖ De Bie, C.; Verheyde, B.; Martens, T.; Van Dijk,J.;Paulussen, S.; Bogaerts, A. Fluid Modeling of the Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Process. Polym.* 2011, 8, 1033-1058.
- ❖ Liu, C. J.; Xue, C.; Eliasson, B.; He, F.; Li, Y.; Xu, G. H. Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharge Plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. Vol. 21, No.3, 2001, 301-310.
- ❖ Matin, N. S.; Savadkoohi, H. A.; Feizabadi, S. Y. Methane Conversion to C<sub>2</sub> Hydrocarbons Using Dielectric-Barrier Discharge Reactor: Effects of System Variables. *Plasma Chem Plasma Process* (2008) 28:189-202.
- ❖ Eliasson, B.; Liu, C. J.; Kogelschatz, U. Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharge with Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2000), 39, 1221-1227.