

**Plasmas de Descarga de Barrera Dieléctrica con
Empaquetamiento Ferroeléctrico a Presión
Atmosférica Aplicados a la Producción de
Hidrógeno, Amoníaco y a la Descontaminación
de Aire**



Antonio Méndez Montoro de Damas

Departamento de Electrónica y Electromagnetismo

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (US-CSIC)

Universidad de Sevilla

Tesis Doctoral, 2017

**Plasmas de Descarga de Barrera Dieléctrica con Empaquetamiento
Ferroeléctrico a Presión Atmosférica Aplicados a la Producción de
Hidrógeno, Amoníaco y a la Descontaminación de Aire**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

por la Universidad de Sevilla en la modalidad

Tesis por Compendio de Publicaciones

Sevilla, diciembre 2017

Antonio Méndez Montoro de Damas

Dirigida por:

Pr. José Cotrino Bautista
Catedrático Universidad de Sevilla
Departamento de Física Atómica,
Molecular y Nuclear
(Universidad de Sevilla)

Pr. Agustín Rodríguez González-Elipe
Profesor de Investigación CSIC
Instituto de Ciencia de Materiales de
Sevilla
(CSIC-Universidad de Sevilla)

Dra. Ana María Gómez Ramírez
Investigadora Doctora Contratada
Departamento de Física Atómica,
Molecular y Nuclear
(Universidad de Sevilla)

Tutor:

Dr. Carlos Soria del Hoyo
Profesor Titular de Universidad
Departamento de Electrónica y Electromagnetismo
(Universidad de Sevilla)

A la memoria de mi padre

“La admiración es la hija de la ignorancia y la madre de la ciencia”

Sócrates

Esta tesis, redactada en la modalidad Tesis por Compendio de Publicaciones, está avalada por los siguientes trabajos publicados en revistas situadas en el cuartil Q1 de su área:

- Plasma Reforming of Methane in a Tunable Ferroelectric Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge Reactor, *Journal of Power Sources* 296 (2015) pp. 268-275, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.038>
Índice de Impacto: 6.333. Posición en el área: 22/144 (Q1)
- Isotope Labelling to Study Molecular Fragmentation During the Dielectric Barrier Discharge Wet Reforming of Methane, *Journal of Power Sources* 325 (2016) pp. 501-505, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.028>
Índice de Impacto: 6.395. Posición en el área: 2/21 (Q1)
- Improving the Pollutant Removal Efficiency of Packed-Bed Plasma Reactors Incorporating Ferroelectric Components, *Chemical Engineering Journal* 314 (2017) 311–319, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.065>
Índice de Impacto: 6.216. Posición en el área: 6/135 (Q1)
- About the Enhancement of Chemical Yield During the Atmospheric Plasma Synthesis of Ammonia in a Ferroelectric Packed Bed Reactor, *Plasma Processes and Polymers* 14 (2017) 1600081, <https://doi.org/10.1002/ppap.201600081>
Índice de Impacto: 2.846. Posición en el área: 4/31 (Q1)

ÍNDICE

1.	Introducción	1
1.1.	Concepto de plasma	1
1.1.1.	Tipos de plasma.....	2
1.1.2.	Mecanismos de encendido: mecanismo de Townsend, ley de Paschen y concepto de streamer	4
1.1.3.	Aplicaciones generales del plasma.....	7
1.2.	Descargas de barrera dieléctrica	8
1.2.1.	<i>Packed-bed</i> DBD.....	10
1.2.2.	Aplicaciones de la descarga de barrera dieléctrica. Ventajas e inconvenientes	10
2.	Objetivos	19
3.	Resumen global de resultados y discusión.....	21
3.1.	Descripción del montaje experimental y técnicas de diagnóstico	21
3.1.1.	Técnicas de análisis y de diagnóstico.....	24
3.2.	Producción de hidrógeno a partir del reformado de metano	29
3.2.1.	Montaje experimental	30
3.2.2.	Reformado húmedo de metano	33
3.2.3.	Reformado oxidativo de metano	37
3.2.4.	Reformado seco de metano	38
3.2.5.	Mezclas ternarias y tren de pulsos bipolares	40
3.2.6.	Análisis de la eficiencia	41
3.3.	Reformado húmedo de metano con marcaje isotópico	45
3.3.1.	Montaje experimental	45
3.3.2.	Eficiencia energética y rendimiento de la reacción en función de la corriente aplicada	47
3.3.3.	Moléculas marcadas y procesos intermedios	49
3.3.4.	Análisis con moléculas marcadas del efecto del tiempo de residencia y de la adición de oxígeno	51

3.4.	Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs).....	54
3.4.1.	Montaje experimental.....	54
3.4.2.	Eficiencia de eliminación.....	61
3.4.3.	Eficiencia energética.....	63
3.4.4.	Caracterización eléctrica. Energía y densidad electrónicas.....	65
3.5.	Producción de amoniaco.....	73
3.5.1.	Montaje experimental.....	73
3.5.2.	Efecto de la frecuencia de operación.....	75
3.5.3.	Características eléctricas del reactor y densidades electrónicas.....	77
3.5.4.	Espectros de emisión óptica y efecto del tiempo de residencia.....	82
4.	Conclusiones.....	87
5.	Bibliografía.....	91
	Agradecimientos.....	103

1. Introducción

Hasta principios del siglo XVIII el aire se consideraba un aislante eléctrico al igual que el resto de gases. Fue Coulomb en 1785 quien demostró por primera vez que dos esferas metálicas cargadas –una con carga positiva y otra con carga negativa– perdían gradualmente su carga, poniendo de manifiesto la transferencia de carga eléctrica a través del aire [1]. Coulomb consiguió demostrar de forma inequívoca que la pérdida de carga eléctrica se debía a fugas a través de las capas de aire próximas a las esferas. A mediados del siglo XVIII, Benjamin Franklin demostró experimentalmente que una chispa en el laboratorio y un rayo tenían la misma naturaleza. En torno al año 1800, V. V. Petrov en San Petersburgo y Humphry Davy en Berlín comenzaron a investigar las descargas de arco en aire. Davy sugirió la palabra arco debido a que la descarga, con forma de columna muy brillante, normalmente se doblaba por las fluctuaciones térmicas que sufre el aire. Los arcos, que podían alcanzar temperaturas muy elevadas, se solían generar separando dos electrodos de carbono conectados a alta tensión. Además de estas descargas de arco de alta temperatura, se investigaron descargas difusas frías, caracterizadas por electrones energéticos y partículas pesadas (átomos, moléculas e iones) con menor energía.

1.1. Concepto de plasma

En esta sección se introduce el concepto de plasma y su clasificación en función de la energía de las partículas que lo constituyen y de las fuentes de potencia eléctrica que lo generan. Se describe brevemente la teoría que hay detrás de sus diferentes mecanismos de encendido y se exponen algunas aplicaciones tecnológicas del plasma de gran interés en la actualidad.

1.1.1. Tipos de plasma

Un plasma es un gas parcial o totalmente ionizado constituido básicamente por electrones e iones y, en el primer caso, también por especies neutras. En una descripción más detallada se deben añadir especies atómicas y moleculares excitadas, fotones y radicales libres, que son especies altamente reactivas. Los plasmas se dividen en térmicos, si la energía de los electrones es igual a la de los iones, y en no térmicos o plasmas fríos si la energía de los electrones es superior a la de los iones, los cuales se encuentran a una temperatura próxima a la del ambiente. En la Figura 1 se presentan valores típicos de estas energías.

$$\begin{array}{l} \text{TÉRMICO} \left\{ T_i \approx T_e \approx 2 \cdot 10^4 \text{ K} \right. \\ \\ \text{NO TÉRMICO} \left\{ \begin{array}{l} T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K} (\approx 10 \text{ eV}) \\ T_i \approx T \approx 300 \dots 10^3 \text{ K} \end{array} \right. \end{array}$$

Figura 1. Clasificación de un plasma de acuerdo a la energía de electrones (T_e) e iones (T_i) [2].

El plasma se genera y se mantiene a través del suministro de energía eléctrica. Entre las distintas fuentes de energía eléctrica podemos encontrar dispositivos de corriente continua (DC) o de corriente alterna (AC) trabajando a la frecuencia de red (~ 50 Hz), baja frecuencia (< 50 kHz), radio frecuencia (RF) (~ 13.56 MHz) y microondas (~ 2.45 GHz). Por otra parte, hay una gran variedad de tipos de plasma atendiendo al rango de presiones ($10^{-1} \dots 10^6$ Pa), el tipo de gas y las condiciones de contorno de los electrodos y las paredes que confinan el plasma. Entre los más conocidos se encuentran las descargas homogéneas, los arcos, los *sparks*, las descargas corona y de barrera dieléctrica, las de radio frecuencia o las de microondas (ver Figura 2).

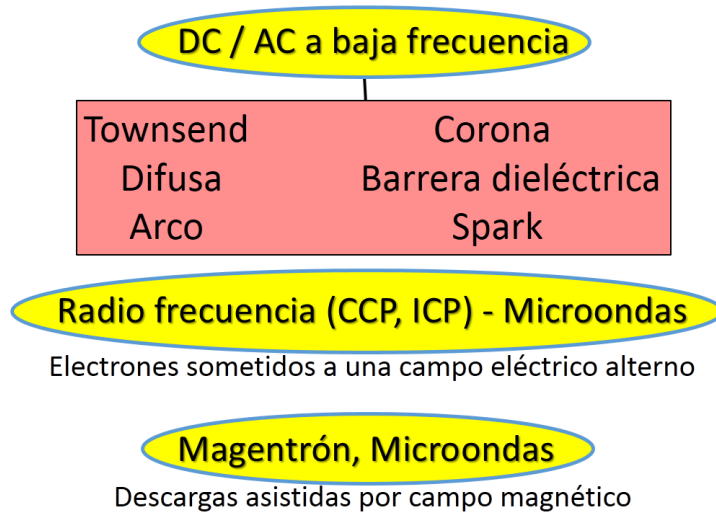


Figura 2. Visión general de los distintos tipos de plasmas [3].

Es posible generar plasmas a baja presión –desde 10^{-1} hasta 10^{-4} bar– con la ayuda de sistemas de vacío que requieren cierto nivel de mantenimiento. El reducido número de partículas por unidad de volumen, comparado con la presión atmosférica, lleva a un mayor recorrido libre medio debido a que se produce un menor número de colisiones. Este menor número de colisiones hace que la energía se transfiera de forma ineficiente, causando que haya en el plasma partículas pesadas lentas y electrones muy energéticos. En otras palabras, estos plasmas presentan una menor tendencia a alcanzar el equilibrio y se expanden de manera más acusada. El recorrido libre medio de iones y electrones es del orden de unos pocos nanómetros, con valores típicos de densidad electrónica $n_e \leq 10^{19} \text{ m}^{-3}$. La energía de los electrones en estos plasmas es de sólo unos pocos electronvoltios ($\sim 3 \text{ eV}$ ó $3.5 \cdot 10^4 \text{ K}$) [4].

La ventaja más obvia de trabajar con plasmas a presión atmosférica es, aparte de la ausencia de equipos de vacío, su capacidad de integración en línea con cualquier otro sistema, pues la presión de operación es la misma. La densidad electrónica es varios órdenes de magnitud superior a la del plasma a presión reducida, pero la energía de

los electrones es menor puesto que disponen de un menor recorrido libre medio para ser acelerados.

1.1.2. Mecanismos de encendido: mecanismo de Townsend, ley de Paschen y concepto de streamer

Para estudiar el encendido de un plasma existen en la bibliografía diferentes mecanismos propuestos [5]. Describimos aquí el mecanismo más conocido denominado encendido Townsend. El mecanismo de Townsend es una descripción microscópica, válida a bajas presiones, del proceso de ignición de una descarga oscura o, con otras palabras, de un plasma no perceptible a simple vista. En esencia, es un proceso de multiplicación por avalancha en el que un electrón libre inicial origina nuevos electrones libres por colisión con los átomos o moléculas del medio, quedando estos últimos ionizados. Este proceso se repite hasta que los electrones llegan al ánodo.

Consideremos dos electrodos metálicos plano paralelos, separados una cierta distancia y sometidos a una diferencia de potencial, con un gas ocupando el espacio entre ellos. Cuando el cátodo emite un electrón primario éste es acelerado por el campo eléctrico y puede ionizar átomos o moléculas si tiene una energía superior a su primer potencial de ionización. En este proceso por colisión se genera un par electrón-ión. Ahora se dispone de dos electrones que son acelerados, producirán cuatro electrones y así sucesivamente provocando una avalancha de electrones (ver Figura 3) [4]. Este proceso puede describirse con la siguiente expresión

$$dN_e = \alpha N_e dx \quad (1)$$

donde dN_e es el número de electrones creados por colisiones en el intervalo espacial diferencial dx . Este modelo lleva a un crecimiento exponencial

$$N_e(x) = N_e(0)e^{\alpha x} \quad (2)$$

siendo α el primer coeficiente de ionización de Townsend. Este coeficiente representa el número de pares ión-electrón generados por impacto electrónico y por unidad de longitud.

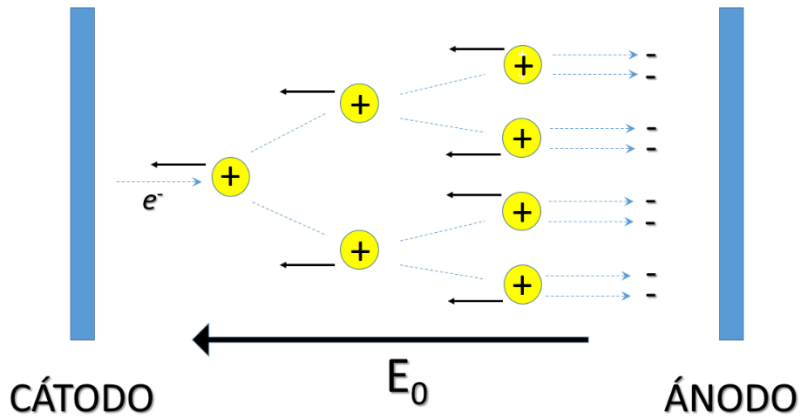


Figura 3. Emisión de un electrón por el cátodo y sucesiva generación de pares electrón-ión en una descarga Townsend.

Los impactos electrónicos generan pares ión-electrón. Estos iones son acelerados hacia el cátodo y, al colisionar con él, hay una cierta probabilidad de que un nuevo electrón sea liberado, iniciando una nueva avalancha. En general, hay diferentes procesos relacionados con el cátodo que pueden originar emisión de electrones: el ya mencionado impacto iónico, fotoemisión o emisión de electrones por impacto de fotones con energía superior a la función de trabajo del metal del cátodo, y emisión por impacto de estados metaestables y excitados [6]. Todos los procesos secundarios de emisión de electrones por parte del cátodo están representados por el segundo coeficiente de ionización de Townsend γ , cuyo significado físico es el número promedio de electrones emitidos por impacto, sea del tipo que sea, sobre el cátodo.

La ley de Paschen, o curva de Paschen, es una expresión que proporciona la tensión de encendido o *breakdown*, V_{bd} , a partir de la cual una descarga gobernada por el mecanismo de Townsend (descarga oscura) pasa a ser una descarga luminiscente perceptible a simple vista. Paschen advirtió que la tensión V_{bd} dependía del producto de la presión por la distancia entre electrodos pd .

De acuerdo a la expresión (2), cada electrón emitido por el cátodo produce $e^{ad} - 1$ iones positivos que se mueven en dirección a dicho electrodo. Estos iones originan la emisión por parte del cátodo de $\gamma(e^{ad} - 1)$ electrones secundarios [5]. Si a la corriente de electrones primarios i_0 le añadimos la corriente debida a la emisión secundaria del cátodo obtendremos la contribución electrónica a la corriente en este electrodo

$$i_{cat} = i_0 + i_{cat}\gamma(e^{ad} - 1) \quad (3)$$

La corriente total i que circula por el circuito externo es la corriente electrónica en el ánodo ya que los iones no pueden escapar de la región de plasma a través de los electrodos, y se puede expresar como $i = i_{cat}e^{ad}$. Esta expresión introducida en la ecuación (3) nos lleva a la fórmula de Townsend

$$i = \frac{i_0 e^{ad}}{1 - \gamma(e^{ad} - 1)} \quad (4)$$

A menos que el campo eléctrico y el primer coeficiente de ionización α sean suficientemente elevados, la descarga no es automantenida. Sólo cuando el denominador de (4) tiende a cero tiene lugar la transición a descarga automantenida, lo que se conoce como mecanismo de ruptura de Townsend

$$\gamma(e^{ad} - 1) = 1 \quad (5)$$

La interpretación de este mecanismo de ruptura es clara: dado que por cada electrón libre emitido por el cátodo llegan a éste $e^{ad} - 1$ iones, una descarga automantenida es aquella en la que cada electrón primario origina un electrón por emisión secundaria del cátodo.

Existe una relación empírica [7] entre el primer coeficiente de ionización y el campo eléctrico E

$$\frac{\alpha}{p} = Ae^{-\frac{B}{E/p}} \quad (6)$$

Donde p es la presión del plasma y las constantes A y B se obtienen por medio de ajustes experimentales. Combinando (5) y (6) se obtiene la siguiente expresión para la tensión de *breakdown*

$$V_{bd} = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + 1/\gamma)]} \quad (7)$$

En rangos de presión atmosférica y superiores, el modelo de Townsend no es aplicable porque la descarga se produce de un modo mucho más veloz al predicho por las avalanchas de electrones debidas a la emisión secundaria del cátodo. Si bien no existe un criterio unificado acerca del valor de pd a partir del cual el mecanismo de Townsend deja de ser válido –con valores tan dispares como 4000 Torr cm [5] ó 200 Torr cm [8]– lo cierto es que es necesario introducir el concepto de *streamer*, un estrecho canal ionizado que se propaga a gran velocidad entre los electrodos por un camino cargado positivamente originado por una avalancha primaria muy intensa [9]. La propagación del *streamer* genera fotones que, a su vez, producen numerosas avalanchas secundarias de electrones. Estos electrones son atraídos hacia ese camino con carga positiva debido al intenso campo eléctrico. Ésta es la razón de que el *streamer* se propague con tanta velocidad entre electrodos.

1.1.3. Aplicaciones generales del plasma

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia. Esta clasificación encuentra su explicación al considerar los tres primeros estados, en los que el pasar de uno a otro sólo depende de la energía molecular que adquiera un sistema. Para un compuesto dado, las moléculas en estado gas poseen más energía que en líquido y en éste, a su vez, más energía que en sólido. En esta línea, y sin ser un cambio de fase, si un gas recibe la energía suficiente pasará al estado de plasma, en el que el gas ha sido total o parcialmente ionizado. Los plasmas naturales más conocidos son las estrellas, las auroras boreales o los rayos, por poner unos ejemplos. Debido a su alta energía y reactividad, en las últimas décadas las aplicaciones del plasma han crecido vertiginosamente, tanto en la investigación básica como a nivel industrial y tecnológico [10]. Aplicaciones muy conocidas son la iluminación –lámparas fluorescentes– o los innovadores, aunque casi ya desaparecidos, televisores de plasma. En medicina se utilizan, por ejemplo, para aumentar la biocompatibilidad de los biomateriales empleados en implantes en contacto con la sangre; otra interesante

aplicación son los escalpelos de plasma que cauterizan el tejido a la vez que lo seccionan. Importantes aplicaciones industriales son la producción de hidrógeno y de amoníaco, productos de un gran valor en la actualidad. Es utilizado para aumentar la hidrofiliabilidad de las lentes de contacto favoreciendo así la salud ocular. El plasma también se usa como herramienta esterilizante, para la construcción de propulsores espaciales o modificar de forma selectiva las propiedades de los materiales. Por todo ello y por muchas otras aplicaciones no especificadas en el texto por brevedad, el plasma es en la actualidad una herramienta fundamental y muy prometedora en un gran abanico de campos científicos y tecnológicos.

1.2. Descargas de barrera dieléctrica

Las descargas de barrera dieléctrica (DBD) son descargas no térmicas que tienen lugar entre dos electrodos metálicos cuando se coloca entre ellos una o más capas aislantes, normalmente dieléctricas, [9, 11] en diferentes configuraciones geométricas (ver Figura 4). La presencia de estas capas obliga forzosamente a generar la descarga DBD con voltajes alternos, dado que una corriente continua no puede atravesar un material aislante. Las capas dieléctricas actúan como limitadores de la corriente, evitando la formación de arcos térmicos y posibilitando la formación de un plasma en el espacio libre que queda entre los electrodos. Las descargas DBD poseen una gran versatilidad debido al amplio rango de presiones y temperaturas a las que son operables [12, 13].

Al ser descargas no térmicas, la energía de los electrones es varios órdenes de magnitud superior a la energía de los iones y de las especies neutras, cuya energía corresponde a la agitación térmica ambiental (~ 0.027 eV). En concreto, los electrones pueden tener una distribución de energía comprendida entre 1 y 10 eV aproximadamente [14].

Las descargas de barrera dieléctrica a presión atmosférica han recibido recientemente una considerable atención debido a sus numerosas aplicaciones industriales, tales como la modificación de superficies, la generación de ozono, los paneles de

visualización de plasma, la esterilización biológica, la descontaminación, etc [5, 9]. En la descarga DBD atmosférica se han logrado avances muy importantes en los modos de funcionamiento en filamentos, patrones autoorganizados y descargas difusas [15, 16]. Sin embargo, como un sistema no lineal disipativo con extensión espacial, los comportamientos del DBD atmosférico son muy complicados. Básicamente, podríamos decir que existen dos modos de operación de las descargas DBD: el modo filamentos y el modo difuso luminiscente [2]. Típicamente, el modo filamentos se obtiene a presión atmosférica mientras que el modo difuso se consigue a presiones reducidas [9]. En el modo filamentos el plasma está constituido por microdescargas, canales conductores de unos 100 μm de diámetro y pocos nanosegundos de duración [14]. Por el contrario, en el modo luminiscente todo el espacio entre electrodos puede estar totalmente ocupado por plasma.

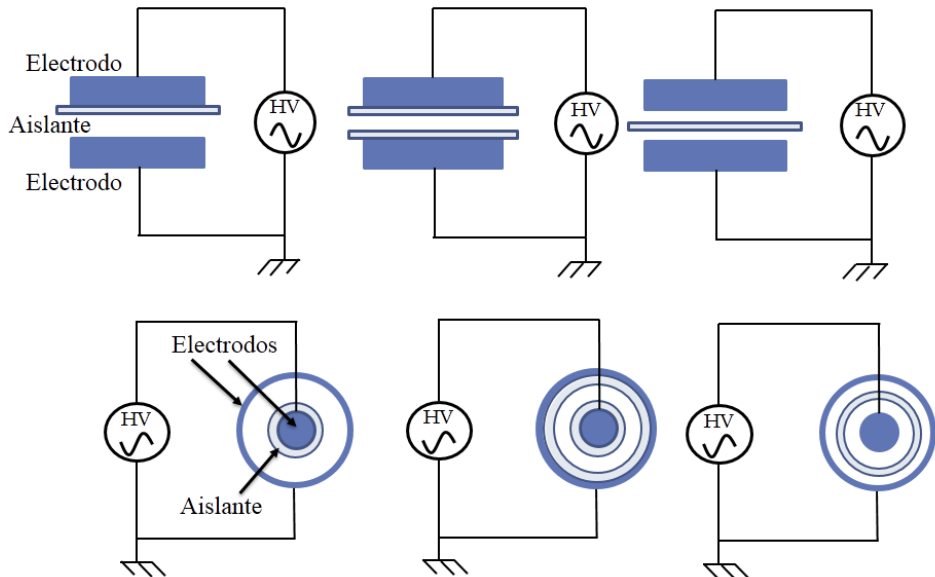


Figura 4. Diferentes configuraciones de una descarga DBD. Se presentan una serie de geometrías plano paralelas (fila superior) y cilíndricas (fila inferior).

1.2.1. *Packed-bed* DBD

Una interesante modificación de la configuración clásica DBD consiste en rellenar el volumen comprendido entre los dos electrodos con material dieléctrico en forma de aglomerados o *pellets*, es decir, con pequeñas porciones de material que rellenan todo el espacio entre placas. Comúnmente, la forma de estos *pellets* es esférica, aunque se han llevado a cabo estudios sobre la influencia de su forma y tamaño [17, 18]. A esta configuración se la denomina DBD de lecho empaquetado o *packed-bed* (ver Figura 5).

La principal ventaja de esta configuración es la disminución del voltaje necesario para encender el plasma, debido a la intensificación del campo eléctrico producida por la polarización del material dieléctrico y por las cortas distancias que hay tanto entre *pellets* como entre electrodos y *pellets* [19, 20]. Actualmente, y al igual que ocurre en los dispositivos DBD tradicionales, además de materiales dieléctricos se están incorporando a los reactores *packed-bed* materiales ferroeléctricos, que por su alta constante dieléctrica intensifican los efectos mencionados anteriormente [13, 21].

Otro de los aspectos positivos que presenta esta configuración es el comportamiento catalítico que puede tener la superficie de los *pellets*. En este sentido, determinadas reacciones pueden verse favorecidas en la superficie de material dieléctrico/ferroeléctrico [22]. Efectivamente, como presentaremos en la sección de resultados, hemos encontrado que los *pellets* de PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ o titanato circonato de plomo) pueden desempeñar un papel catalítico efectivo en la producción de amoníaco.

1.2.2. Aplicaciones de la descarga de barrera dieléctrica. Ventajas e inconvenientes

En 1857 Siemens reportó las primeras aplicaciones de la descarga DBD en relación con la producción de ozono [23]. Como se ha dicho anteriormente, otros ejemplos se

pueden encontrar en la industria textil para fabricar tejidos hidrófobos o en el tratamiento superficial de materiales [24]. También se emplea como fuente de luz ultravioleta [14], producida por la desexcitación de las especies involucradas en el plasma, o como generador de láseres de CO₂ de alta potencia [25]. De gran interés en la actualidad son las aplicaciones objeto de esta tesis orientadas a la eliminación/producción de determinadas sustancias químicas, como por ejemplo, el reformado de hidrocarburos [26, 27], la producción de amoníaco [28, 29] y la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [30]. La investigación en estos campos y los avances que de ella se originen, suponen importantes pasos en la obtención de una energía limpia que sustituya a procesos medioambientalmente agresivos, en la producción de alimentos para una población mundial creciente, y en la mejora de las condiciones ambientales en trabajos en los que intervienen disolventes y otros agentes nocivos para la salud.

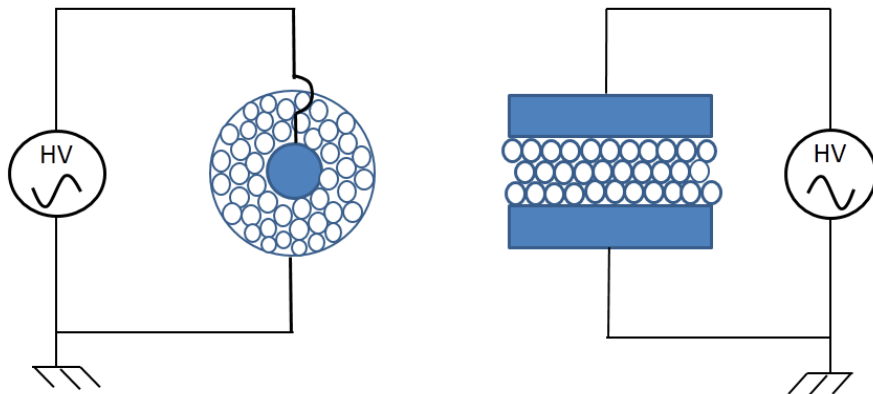


Figura 5. Descarga DBD en configuración de *packed-bed* con geometrías cilíndrica (izquierda) y plano paralela (derecha).

El uso de esta técnica de plasma presenta ventajas sobre otras modalidades dado que es operable a presión atmosférica sin riesgo excesivo de formación de arco, y requiere un menor voltaje de operación. El principal atractivo de la descarga barrera frente a la

tecnología actual empleada es la posibilidad de utilizar condiciones suaves de operación, sin ser necesarias las elevadas presiones de decenas de bares ni las temperaturas de cientos de grados centígrados requeridas en los procesos industriales convencionales. No sólo eso, un valor añadido es la rapidez con la que se alcanza el estado estacionario de operación de los reactores frente a los largos tiempos necesarios en los métodos catalíticos establecidos en la industria. También es de gran interés la versatilidad que proporciona el empleo de esta tecnología de manera distribuida o, lo que es lo mismo, el uso de un gran número de pequeños reactores en lugar de un único reactor de grandes dimensiones. Por ejemplo, un vehículo podría alimentar su célula de combustible con un reactor portátil en lugar de ser necesaria una gran estación surtidora de hidrógeno. Del mismo modo podrían alimentarse ordenadores u otros equipos con consumos moderados de energía.

El inconveniente actual de la descarga barrera, aquel que las líneas actuales de investigación pretenden solventar o al menos disminuir, es la baja eficiencia energética de los procesos que con ella se desarrollan. El consumo de potencia es elevado en relación a la cantidad de producto útil obtenido.

a) Producción de hidrógeno a partir de reformado de metano

El hidrógeno representa en la actualidad una alternativa prometedora a los combustibles fósiles, dado que el único producto de su combustión es vapor de agua y no se producen gases de efecto invernadero. El uso de hidrógeno como combustible contribuye enormemente a la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera. Sin embargo, su almacenamiento presenta problemas debido a su baja densidad y su alta inflamabilidad [31]. La producción anual mundial de hidrógeno es de unas 10⁸ toneladas, el 98% de las cuales procede del reformado de combustibles fósiles [32]. Los métodos actuales de producción de hidrógeno incluyen el reformado de metano con vapor de agua (*Steam Methane Reforming* o SMR), gasificación de carbón, electrólisis, gasificación de biomasa y procesos termoquímicos. En la Tabla 1 se pueden ver las eficiencias energéticas de diferentes métodos de producción de hidrógeno [32].

Tabla 1. Tecnologías de producción de hidrógeno y eficiencias energéticas. [32]

Tecnología de producción	Eficiencia Energética ^a
SMR	83%
Oxidación parcial de metano	70-80%
Reformado autotérmico	71-74%
Gasificación de carbón	63%
Gasificación directa de biomasa	40-50%
Electrólisis	45-55%
Separación fotocatalítica del agua	10-14%

^a La eficiencia energética se define como el valor energético del hidrógeno producido dividido por la energía requerida para producir ese hidrógeno.

Con métodos catalíticos, las tasas de conversión de metano son muy elevadas, del orden del 95% [33]. Estos procesos requieren elevadas presiones –varias decenas de bares- y temperaturas -del orden de 700 °C y superiores-. En los últimos años, el uso de técnicas de reformado asistido por plasma no térmico, tanto en presencia como en ausencia de catalizador, ha suscitado un gran interés por las ventajas que presentan sobre los procesos clásicos, a saber, la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas y a presión atmosférica. Sin embargo, todavía hay un largo camino por recorrer hasta igualar las grandes producciones de hidrógeno y las eficiencias que se pueden alcanzar con los métodos clásicos. En esta tesis se ha estudiado la producción de hidrógeno fundamentalmente a partir del reformado de metano en sus versiones seca, húmeda y oxidativa en un reactor de plasma *packed-bed* con diferentes configuraciones y modos de operación.

b) Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

Al hablar de compuestos orgánicos volátiles (VOCs o COV) nos referimos a líquidos o sólidos que contienen carbono orgánico, es decir, enlaces C-C, C-H, C-N o C-S. No se incluyen en esta categoría los carbonatos –como el CaCO_3 - ni los carburos, que son compuestos formados por la unión entre carbono y un elemento menos electronegativo, como el CaC_2 [34].

Los VOCs abarcan una gran familia de compuestos. Algunos de ellos son de origen natural, como el isopreno, pineno y limoneno. Otros, como el benceno y nitrobenzeno, son de origen artificial. Otros ejemplos los encontramos en disolventes como el tolueno, xileno, acetona y percloroetileno (o tetracloroetileno), el disolvente más utilizado en la industria del lavado en seco [35]. Muchos VOCs se emplean en industrias relacionadas con la pintura, lacas, pegamentos adhesivos, tratamiento del cuero y procesos de impresión [34].

El control sobre el contenido de VOCs en la atmósfera se ha convertido en un problema medioambiental de vital importancia debido a su capacidad para formar ozono en la troposfera y a su papel en la eliminación de este compuesto en la estratosfera. De igual manera, estos compuestos contribuyen a la formación de *smog* fotoquímico al reaccionar con óxidos de nitrógeno y con la luz solar [35].

Asimismo, debido al papel que juegan los VOCs en problemas relacionados con la salud, también es muy necesaria su eliminación en locales cerrados. La Tabla 2 detalla la máxima concentración esperada de algunos VOCs, las fuentes de las que proceden en locales cerrados y sus efectos potenciales sobre la salud [36].

Existen diferentes técnicas que posibilitan la destrucción de los compuestos orgánicos volátiles. Una de ellas es la adsorción, una técnica física de alta eficiencia incluso a bajas concentraciones de contaminante. En este método, la adsorción del VOC la lleva a cabo un adsorbente adecuado. Los más utilizados son el carbón activo y las zeolitas debido a su gran superficie específica y su alta capacidad de almacenamiento. La ventaja de esta técnica es su bajo coste, sin embargo requiere reemplazar con frecuencia el material adsorbente ya que el contaminante no es destruido, sino simplemente retenido sobre la fase sólida que representa el mencionado material.

Tabla 2. Máxima concentración esperada, origen en espacios cerrados, y efectos potenciales sobre la salud de algunos VOCs [36].

Compuesto y Concentración máxima ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Fuentes de emisión	Efectos potenciales sobre la salud
Formaldehído (20)	Madera prensada (paneles de madera contrachapada), combustión, humo de tabaco, pegamentos	Irritación de garganta, ojos y nariz; asma; daño pulmonar, náuseas, dificultad respiratoria; riesgo de cáncer
Acetona (60)	Quitaesmalte, aglomerados, disolventes de pintura, ceras, pulimentos, ciertos detergentes, productos de limpieza	Irritación de ojos y del tracto respiratorio; dolor de cabeza, mareo, intoxicación del sistema nervioso
1,2-Dicloroetano (1)	Adhesivos, productos de limpieza, disolventes de pintura/barniz, pesticidas, pegamento para alfombras/papel para empapelar paredes	Somnolencia, náuseas y pérdida de consciencia; daño en riñón e hígado; intoxicación del sistema nervioso y del inmune
Tricloroetano (1)	Decapante, disolvente para adhesivos, barniz, pintura	Narcosis; intoxicación sistémica acumulativa; mutágeno/posible cancerígeno; posible teratógeno; daños en el sistema nervioso central, efectos sobre la salud en la reproducción y el desarrollo
Tetracloroetano (10)	Limpieza en seco de tejidos, quitamanchas, limpiadores de madera, pegamentos	Daño acumulativo en el riñón y en el sistema nervioso central; narcosis; efectos en la salud reproductiva
Cloruro de vinilo (1)	Fabricación de cloruro de polivinilo (PVC), tuberías, recubrimientos de cables, embalajes, tapicerías de automóvil, artículos del hogar, juguetes	Cáncer de pulmón, de hígado y de riñón; angiosarcoma; intoxicación del sistema nervioso y del inmune
Benceno (5)	Humo de tabaco, combustibles almacenados, emisiones de automóviles en espacios reducidos, pegamentos, pinturas, resinas, nailon y lubricantes, tintes, detergentes, medicamentos y pesticidas	Cáncer; leucemia; daño acumulativo en la médula ósea; depresión del sistema nervioso central; paro respiratorio; insuficiencia cardíaca; anemia aplásica; irritación
Tolueno (1)	Humo de tabaco, pinturas, disolvente de pintura, lacas, adhesivos, goma, impresiones, procesos de curtido del cuero	Irritación de ojos, del tracto respiratorio y de la piel; narcosis
Diclorometano (5)	Decapantes, aerosoles, adhesivos, pintura en spray	Dolor de cabeza, confusión, efectos adversos en el sistema nervioso, riesgo de intoxicación de hígado y riñón

Otro procedimiento muy común consiste en la oxidación fotocatalítica, en la cual un semiconductor, normalmente TiO_2 , recibe radiación ultravioleta de manera que foto-cataliza la degradación del compuesto VOC a H_2O y CO_2 . A pesar de las ventajas de esta técnica, se pueden generar cantidades significativas de productos secundarios más dañinos que los contaminantes eliminados, como por ejemplo O_3 , CO y otros productos orgánicos. Otras desventajas son su baja eficiencia y su lenta cinética de reacción, las cuales reflejan la necesidad de estudios adicionales que mejoren el funcionamiento de este proceso en ambientes interiores.

Como alternativa, existen métodos basados en plasmas en los que se utiliza una descarga de alta tensión para destruir VOCs. Su desarrollo a lo largo de las últimas décadas ha hecho que mejore su rendimiento y los ha convertido en técnicas más rentables y aplicables a la purificación de aire en edificios sostenibles y energéticamente eficientes. En concreto, en esta tesis doctoral se ha utilizado la descarga barrera en configuración de *packed-bed* para eliminar metano, tolueno, acetona y cloroformo. Estrictamente, el metano no se considera un VOC ya que no se encuentra como producto secundario en ninguna de las industrias anteriormente mencionadas en este apartado. Sin embargo, el estudio de su eliminación es interesante porque sus enlaces C-H son más difíciles de romper que en la mayoría de los VOCs. En la eliminación de contaminantes, al igual que en la producción de hidrógeno, también se ha estudiado la influencia del material de la barrera en los reactores *packed-bed* DBD [34].

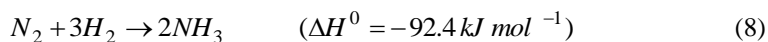
c) Producción de amoníaco

El amoníaco es un compuesto de gran relevancia en la actualidad. Se utiliza, entre otros, para producir fertilizantes utilizados en explotaciones agrícolas y en procesos de producción de biocombustible. La importancia del amoníaco radica en la necesidad actual de una gran producción de alimentos, debido a la elevada población y a su constante crecimiento.

La capacidad de producción típica de amoníaco en una planta de tipo Haber-Bosch catalítica es de entre 1000 y 1500 toneladas al día, aunque las plantas más recientes pueden dar más de 3000 toneladas al día. Dichas plantas presentan un diseño integrado con otras plantas, en concreto plantas de producción de urea que reutilizan el CO₂ producido durante el proceso [37].

El coste de la producción de amoníaco no sólo se debe a la reacción de nitrógeno con hidrógeno, sino al proceso de obtención del segundo. El nitrógeno no representa un problema, pues abunda en el aire atmosférico. Sin embargo el hidrógeno hay que obtenerlo bien a partir de reformado de gas natural con vapor o de otros hidrocarburos ligeros, bien a partir de la oxidación parcial de *heavy fuel oil* o de residuo de vacío [37].

Ciñéndonos a la propia síntesis de amoníaco, la técnica más utilizada hasta la fecha es el proceso de Haber-Bosch, que consume grandes cantidades de energía puesto que debe ejecutarse a presiones y temperaturas elevadas. En este proceso se hace reaccionar nitrógeno atmosférico con hidrógeno, proveniente del reformado de gas natural en la mayoría de los casos, de acuerdo a la reacción exotérmica



Este proceso se realiza a 200 bar y no menos de 400 °C, con lo que es esencial la investigación en métodos alternativos con una menor demanda y una mayor eficiencia energéticas. Entre estas técnicas se encuentra la síntesis de amoníaco asistida por plasma, como por ejemplo descargas de microondas, arcos de plasma o microdescargas. En esta tesis estudiaremos procesos de producción de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno en un reactor de plasma *packed-bed*. Con este tipo de configuración y sin usar gas de arrastre, las conversiones más altas de nitrógeno reportadas hasta la fecha han sido del 2% [38, 39] e incluso del 2.7% [22].

2. Objetivos

Los procesos que se abordarán empleando plasma a presión atmosférica en descarga de barrera dieléctrica en configuración de *packed-bed* son la producción de hidrógeno por medio del reformado de metano, la producción de amoníaco, y la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Concretamente se abordará el incremento de la eficiencia energética de los procesos optimizando tanto los parámetros de operación implicados como la configuración geométrica de los reactores DBD.

Según la temática descrita, los objetivos de esta tesis doctoral pueden plantearse de la siguiente manera:

- Conseguir altas eficiencias energéticas en todos los procesos mencionados y optimizarlos a través del estudio de los factores que intervienen en dichas eficiencias:
 - Análisis de parámetros geométricos del reactor.
 - Estudio de la naturaleza del material de la barrera y su estructura.
 - Influencia de las señales de alimentación y de corriente.
- Determinar los mecanismos de reacción en el reformado de metano y agua mediante marcado isotópico, sustituyendo la forma isotópica más común H₂O por agua deuterada D₂O.
- Diseño y construcción de un segundo reactor de placas plano paralelas para estudiar el efecto del escalado en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.
- Análisis de la eficiencia de la eliminación de VOCs por medio del estudio de la energía de los electrones generados y de la capacidad del sistema.
- Determinar condiciones de operación óptimas –tiempo de residencia, frecuencia, tamaño de *pellet*, y espesor de barrera– que permitan aumentar significativamente la conversión de nitrógeno en el proceso de producción de amoníaco.

- Estudio de la eficiencia en la conversión de nitrógeno en el proceso de producción de amoníaco a través del análisis de la densidad y energía electrónicas de los plasmas generados.

3. Resumen global de resultados y discusión

En esta sección se procede a describir en detalle las condiciones experimentales empleadas en esta tesis doctoral, así como a la presentación de los resultados obtenidos aplicando la descarga DBD a todos los procesos que se han mencionado previamente en la sección de objetivos.

3.1. Descripción del montaje experimental y técnicas de diagnóstico

Para la realización de esta tesis doctoral se ha empleado un reactor DBD de acero inoxidable de geometría plana y configuración cilíndrica (ver Figura 6). Dicho de otra manera, las superficies que confinan la zona en la que se genera el plasma es plana. El electrodo activo circular está conectado a un amplificador de alta tensión a través de un pasamuros situado en la parte superior del reactor, tiene 7.5 cm de diámetro y se encuentra en el interior de una cámara cilíndrica cuyo volumen aproximado es de 335 cm³. Dicha cámara constituye, a su vez, el electrodo a tierra. El reactor es asimétrico, en el sentido de que el electrodo a tierra envuelve completamente al electrodo activo. La cámara cuenta con una ventana de cuarzo que permite una visión del interior del reactor, por la que se pueden realizar medidas de espectroscopía de emisión con ayuda de un colimador.

Los reactivos entran en la región de plasma a través de una apertura situada en el centro del electrodo a tierra, mientras que tanto productos como especies introducidas que no reaccionan abandonan la zona de plasma por la zona lateral de los electrodos, tal y como se ha representado en la Figura 6.

Como barrera contamos con materiales de diferentes arquitecturas y propiedades eléctricas. En concreto, disponemos de *pellets* y de discos de material tanto dieléctrico como ferroeléctrico:

- Discos ferroeléctricos de niobato de litio (LiNbO_3 , Roditi International Corporation Ltd., Inglaterra) de 0.5 mm de espesor y 10 cm de diámetro. Los discos tienen una de sus caras pulidas –la que enfrentamos al plasma– y están cortados con un ángulo de 128° con respecto al eje Y. Las constantes dieléctricas dadas por el proveedor son $T_{11} = 85.2$, $T_{22} = 85.2$ y $T_{33} = 28.7$.
- Discos dieléctricos de cuarzo de 1 mm de espesor y 10 cm de diámetro (Sceram, France), con constantes dieléctricas de $T_{11} = 4.60$ y $T_{33} = 4.51$, según si el campo eléctrico es paralelo o perpendicular al eje óptico, respectivamente [40].
- *Pellets* ferroeléctricos de titanato zirconato de plomo (PZT) sintetizados en nuestro laboratorio con diámetros comprendidos en los intervalos 0.5-2 mm y 2-3 mm. La constante dieléctrica del PZT dada por el proveedor es 1900.
- *Pellets* de material dieléctrico –alúmina (Al_2O_3 , RGPBALLS S.r.l., Italia)– de 3 mm de diámetro, con constantes dieléctricas $T_{11} = T_{22} = 9.34$, $T_{33} = 11.54$ [41].

El uso del PZT en lugar del comúnmente usado titanato de bario (BaTiO_3) se justifica, entre otros factores, por su mayor temperatura de Curie. La temperatura de Curie es la temperatura de transición de fase de un material ferroeléctrico a la que éste pierde estas propiedades y se convierte en material dieléctrico. Como se ha determinado en este trabajo a través de calorimetría de barrido diferencial o DSC (TA Instruments Q600), el BaTiO_3 tiene una temperatura de Curie de 120°C mientras que la del PZT es de 332°C . Debido a esto, el PZT es ideal para nuestras condiciones de trabajo con rangos de temperaturas que oscilan entre los 60°C y los 130°C .

Los *pellets* de PZT se prepararon en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid a partir de polvo de este material proporcionado por APC International, LTD. Dicho polvo se introdujo en una mezcladora intensiva (Eirich GmbH, modelo RV02) y se roció con un spray de una solución al 10% en agua de alcohol de polivinilo o PVA (Optapix PAF 35, Zschimmer-Schwarz, Alemania). Dicha solución se añadió hasta que el aumento en peso fue del 17%, iniciándose así el proceso de sinterización y la formación de *pellets*. El tamaño se controló regulando la intensidad del mezclado y de la agitación. A continuación los *pellets* se secaron a 100°C durante 24 horas, se

clasificaron por tamizado, se colocaron en crisoles de alúmina y se sinterizaron en aire a 835 °C durante 2 horas con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C min⁻¹. Para eliminar imperfecciones en su superficie, los *pellets* se introdujeron en un molino de bolas (sin bolas) durante 1 hora. Finalmente, se volvieron a clasificar por tamizado.

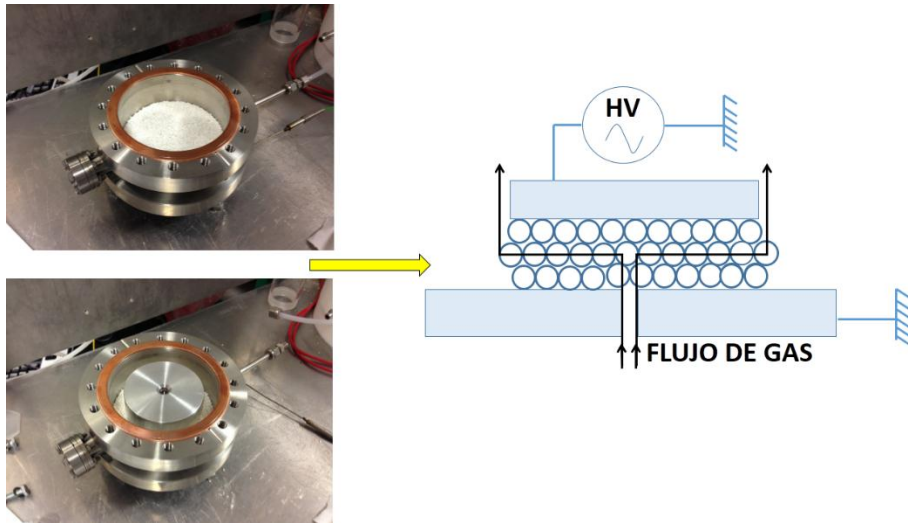


Figura 6. Reactor de placas plano paralelas en configuración de *packed-bed* utilizado. A la izquierda tenemos imágenes de la cámara abierta sin electrodo activo (arriba) y con electrodo activo (abajo). A la derecha se presenta un esquema de la sección transversal del reactor.

Hay que señalar que los *pellets* no son compactos. Su superficie específica se midió mediante adsorción de N₂ usando el método BET (Brunauer–Emmett–Teller) con un analizador de fisisorción (Micrometrics, modelo ASAP 2010), obteniéndose un valor de 0.74 m² g⁻¹.

El espesor de la barrera se controla depositando en el interior de la cámara la cantidad necesaria de *pellets* que definen la distancia deseada entre electrodo activo y electrodo a tierra.

Es importante destacar la gran versatilidad del reactor utilizado por las posibilidades que ofrece en cuanto al estudio de electrodos activos de diferente tamaño, diferentes espesores de barrera (distancia entre electrodo activo y electrodo a tierra), y diferentes arquitecturas. Por ejemplo, permite estudiar sin dificultad barreras exclusivamente constituidas por *pellets* y barreras resultantes de la combinación de *pellets* y discos de diferentes materiales.

El plasma se genera por medio de un amplificador de alta tensión conectado a un generador de funciones (Standford Research Systems, Modelo DS345) que proporciona señales de tensión con diferentes formas de onda. En nuestro dispositivo experimental disponemos de dos amplificadores de alta tensión (Trek, Modelos 20/20C y PD05034), cada uno de los cuales opera en diferentes rangos de frecuencia, tensión y corriente. El modelo 20/20C posee un ancho de banda desde DC hasta 7.5 kHz, y proporciona tensiones y corrientes de hasta 20 kV y 20 mA, respectivamente; y el modelo PD05034 trabaja en rangos de frecuencia comprendidos entre DC y 15 kHz proporcionando tensiones y corrientes máximas de 7.5 kV y 50 mA, respectivamente. Ambos dispositivos pueden alcanzar valores de pico de corriente de 25 mA (modelo 20/20C) y de 160 mA (modelo PD05034).

La introducción de reactivos se realiza a temperatura ambiente empleando diferentes dispositivos según sean gases o líquidos. Si se trata de gases, como por ejemplo CH₄, O₂ y CO₂, se controla su flujo utilizando controladores de flujo de gas BronkHorst. En el caso de líquidos, como H₂O, C₇H₈ o C₃H₆O, se tienen dos opciones: una bomba de jeringa de acero calefactada o hacer pasar un flujo de aire por un burbujeador que contenga el líquido correspondiente.

3.1.1. Técnicas de análisis y de diagnosis

A continuación se presentan las diferentes técnicas de análisis y de diagnosis utilizadas en esta tesis, que comprenden espectrometría de masas, espectroscopía de emisión óptica y la caracterización eléctrica del reactor.

a) Espectrometría de masas

Los productos de las reacciones se analizan cuantitativamente por medio de un espectrómetro de masas (Sensorlab, Prisma Plus – Pfeiffer Vacuum) de tipo cuadrupolo simple conectado a la salida del reactor. El equipo consiste en una cámara de ionización de las especies a analizar y de un cuadrupolo constituido por cuatro varillas metálicas sometidas a tensión alterna de alta frecuencia. Este cuadrupolo crea un campo eléctrico oscilante que actúa como filtro de masas, permitiendo pasar iones de un determinado cociente masa/carga. Existe un modo de medida de barrido, en el que se escanean secuencialmente todos los valores masa/carga comprendidos en un intervalo dado. También existe la posibilidad de monitorizar una determinada razón masa/carga a lo largo del tiempo.

Con el fin de hacer esta cuantificación correctamente, el espectrómetro ha sido calibrado con mezclas conocidas de los gases implicados en los experimentos llevados a cabo.

b) Espectroscopía de emisión óptica

En la sección dedicada a la producción de amoníaco se realizan medidas de espectroscopía de emisión óptica (OES) a través de un pasamuros de fibra óptica situado en la pared lateral del reactor. La punta de la fibra se coloca lo más cerca posible de la región de plasma, y la radiación se recoge utilizando un colimador. Los espectros se miden por medio de un monocromador HORIBA Jobin Yvon modelo FHR640 que utiliza una red de difracción centrada en 330 nm, con una constante de red de 1200 líneas mm^{-1} . Las rendijas de entrada y salida tienen una anchura de 300 μm , el tiempo de integración es de 1 s y la resolución a 0.2 nm.

c) Caracterización eléctrica del reactor

La caracterización eléctrica de la descarga DBD clásica (ver Figura 7), como por ejemplo el cálculo de la potencia consumida o de las capacidades del sistema, se apoya sobre una sólida teoría desarrollada en los últimos décadas [42, 43]. Los primeros pasos de esta teoría fueron llevados a cabo por Manley en 1943 [44], calculando la potencia consumida por la descarga a través de una fórmula geométrica que utilizaba diferentes parámetros extraídos del diagrama Q - V o figura de Lissajous, con una forma similar a la de la Figura 7 b).

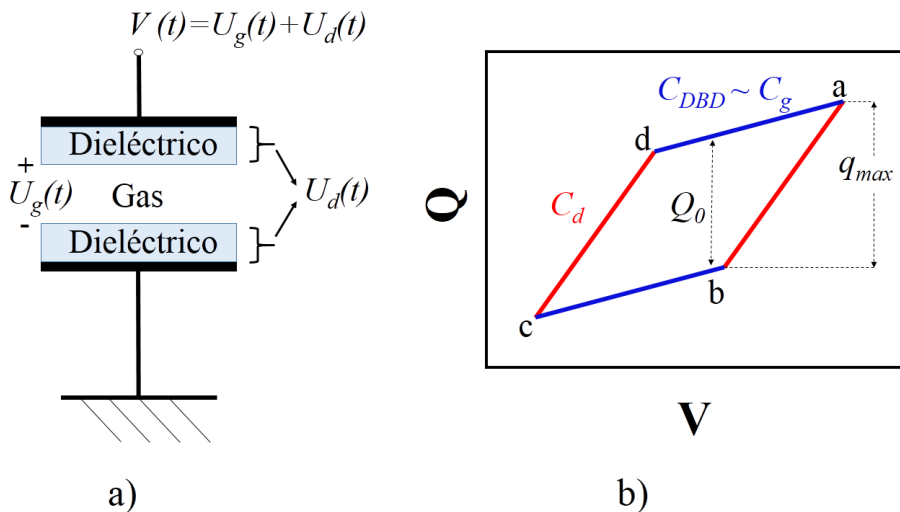


Figura 7. a) Esquema de una celda DBD clásica con excitación sinusoidal $V(t)$. b) Esquema de figura de Lissajous Q - V correspondiente a una descarga en la celda DBD representada en a). C_d corresponde a la capacidad del dieléctrico y C_g a la capacidad del gas en el interior del reactor, que coincide de forma aproximada con la capacidad de toda la celda DBD (C_{DBD}) cuando la descarga no está activa.

Las magnitudes eléctricas implicadas en los experimentos –el voltaje aplicado $V(t)$ y la corriente que circula por el sistema $I(t)$ (ver Figura 8)– se monitorizan con un osciloscopio gracias a sondas incorporadas en los amplificadores de alta tensión que disponen de conectores BNC. En concreto, la medida de la alta tensión se realiza por medio de una sonda atenuadora, mientras que la corriente se determina gracias a una

bobina en la que se induce una fuerza electromotriz que es el parámetro que se mide. Los datos de tensión y de corriente que se proporcionan en el texto son siempre valores de amplitud de dichas señales.

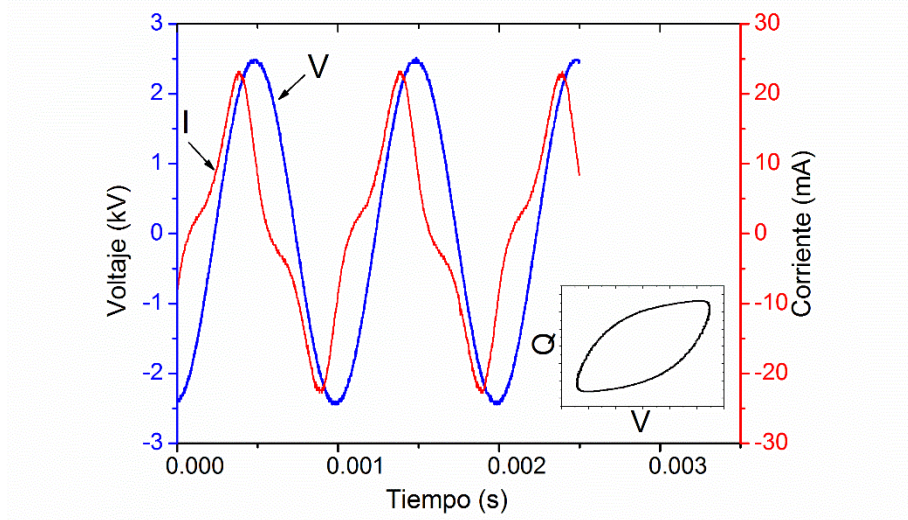


Figura 8. Señales típicas de tensión y de corriente en una descarga DBD en nuestro montaje experimental, y figura de Lissajous correspondiente (abajo a la derecha).

La potencia consumida se calcula como el producto de la frecuencia de operación por el área encerrada en el diagrama carga-voltaje (Q - V), más comúnmente conocido como figura de Lissajous Q - V (ver Figura 8), donde Q ($= Q(t)$) es la carga instantánea transferida y se determina en cualquier instante de tiempo integrando la corriente $I(t)$. Esta forma de calcular la potencia es rigurosamente cierta para cualquier tipo de descarga, pues no es más que una reformulación de la expresión

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V I dt \quad (9)$$

La capacidad del sistema se mide a partir de la pendiente de la curva Q - V , asumiendo que el modelo propuesto por Pipa et al. [42] es aplicable a nuestro sistema. En la Figura 7 b) se ha representado esquemáticamente un diagrama Q - V de una descarga DBD clásica alimentada por un voltaje sinusoidal. La existencia de dos pendientes diferentes indica que en cada ciclo hay dos intervalos temporales en los que el plasma

está encendido (regiones a-b y c-d) y dos intervalos en los que está apagado (regiones b-c y d-a). En la región de encendido, en la que el *gap* entre dieléctricos está puentado por el plasma, la capacidad del reactor viene dada por la capacidad de la barrera dieléctrica C_d . En la región de apagado, la capacidad del reactor es igual a la capacidad de toda la celda, es decir, la asociación en serie de C_d y de la capacidad del gas en el interior del reactor C_g

$$C_{DBD} = \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} \quad (10)$$

En la región con plasma, lados a-b y c-d de la Figura 7 b), la ecuación que describe el diagrama Q - V es

$$Q(t) = C_d (V(t) \pm U_g(t)) \quad (11)$$

En esta expresión la caída de tensión en el *gap* es constante e igual al voltaje de *breakdown* $U_g(t) = V_{bd}$. En la zona del ciclo en la que la descarga no está activa, lados b-c y d-a, el diagrama Q - V viene dado por

$$Q(t) \pm \frac{Q_0}{2} = C_{DBD} V(t) \quad (12)$$

La magnitud Q_0 está relacionada con la máxima carga transferida a través del *gap* mediante la expresión

$$Q_0 = \left(1 - \frac{C_{DBD}}{C_d} \right) q_{\max} \quad (13)$$

Por otro lado, también se ha abordado la elaboración de modelos para barreras constituidas por *pellets*. En [45] se realiza el cálculo de la densidad electrónica en el plasma haciendo la aproximación de suponer los huecos entre *pellets* esféricos, y así poder emplear fórmulas analíticas para el campo eléctrico fuera del material de la barrera. Otros autores han establecido la equivalencia entre la distancia que hay entre electrodos en un reactor de geometría cilíndrica *packed-bed* y los espesores de *gap* y barrera que debería tener la configuración clásica equivalente en ese mismo reactor cilíndrico (ver Figura 9) [46]. La existencia de esa equivalencia justifica la aplicación de la teoría expuesta en este apartado, desarrollada para configuraciones clásicas, al

cálculo de magnitudes eléctricas como la capacidad C_d en nuestra configuración experimental de *packed-bed*.

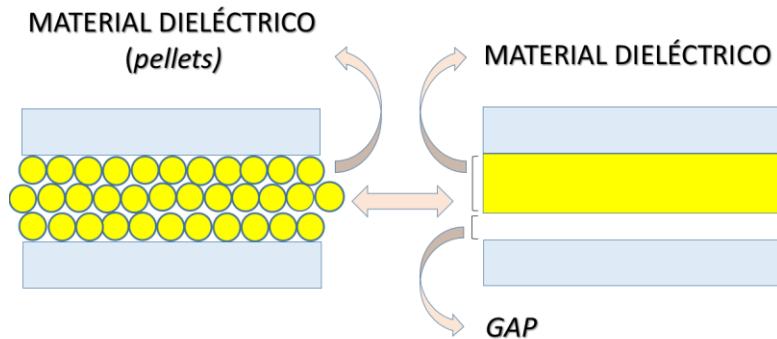


Figura 9. Equivalencia entre las barreras de un reactor cilíndrico DBD *packed-bed* (izquierda) y de un reactor cilíndrico DBD clásico (derecha).

3.2. Producción de hidrógeno a partir del reformado de metano

El estudio de la producción de hidrógeno usando descargas DBD con empaquetamiento ferroeléctrico se ha llevado a cabo realizando barridos en frecuencia para varios espesores de barrera y varias mezclas reactivas. En concreto, se han introducido en el reactor mezclas húmedas ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$), oxidativas (CH_4/O_2) y secas (CH_4/CO_2). Adicionalmente se han realizado experimentos para comprobar el efecto que tiene el tamaño de los *pellets*, el tamaño del electrodo activo, el flujo de entrada de los reactivos, la alimentación con trenes de pulsos bipolares y la introducción de mezclas ternarias ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) como reactivos sobre la producción de hidrógeno y su efecto sobre la eficiencia energética del proceso.

3.2.1. Montaje experimental

En esta sección se hace una descripción del montaje experimental utilizado y se exponen los diferentes parámetros considerados para evaluar la eficiencia energética de la producción de hidrógeno.

a) Reactor y *pellets* ferroeléctricos

El esquema del montaje experimental utilizado en el estudio de la producción de hidrógeno se muestra en la Figura 10. La distancia entre electrodo activo y electrodo a tierra se varía entre 3 y 10 mm, usando como barrera ferroeléctrica *pellets* de PZT con diámetros definidos por dos distribuciones diferentes, a saber, 0.5-2 mm y 2-3 mm. De esta manera, se ha verificado el efecto que tiene el tamaño de los *pellets* en el proceso de producción de hidrógeno. Los experimentos se realizaron con tres mezclas siempre a una temperatura de 130 °C para evitar cualquier posible condensación de agua. Los tres tipos de reformado fueron: húmedo (mezcla de CH₄ y H₂O), oxidativo (mezcla de CH₄ y O₂), y reformado seco (mezcla de CH₄ y CO₂). El flujo de los reactivos se ajusta con controladores de flujo másico en los casos de CO₂, CH₄ y O₂. La inyección de agua se realiza llenando una jeringa calibrada de agua líquida. Esta jeringa dosifica el agua en un tubo de acero caliente, donde tiene lugar la vaporización.

El rango de voltajes aplicados en los experimentos realizados se encuentra entre 2 y 7 kV con frecuencias comprendidas entre 50 Hz y 5 kHz. Otra forma de señal eléctrica aplicada es un tren de pulsos bipolar –con longitudes de pulso y separación entre pulsos del orden de ms–, para evaluar el efecto que tiene el pulsado de la alimentación sobre la eficiencia energética del proceso. Un ejemplo típico de estos pulsos puede verse en la Figura 11.

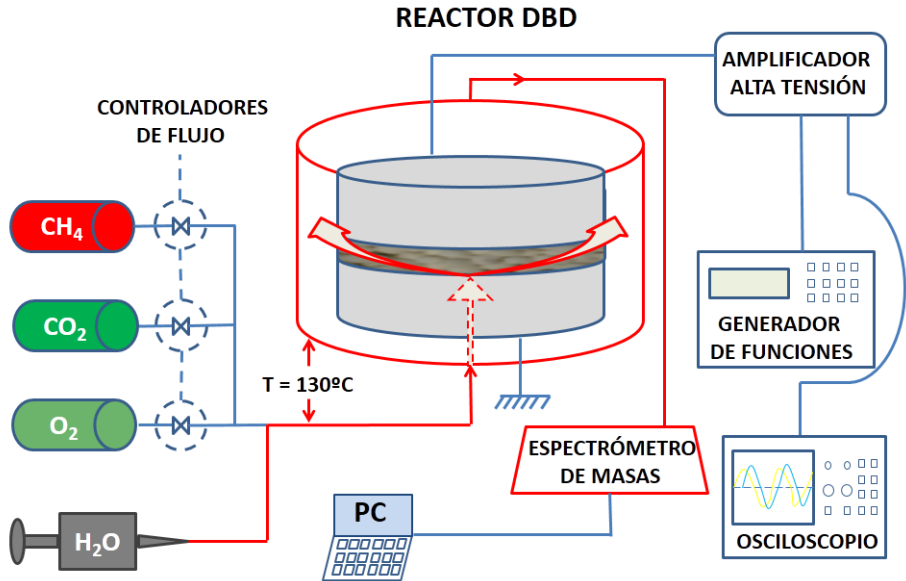


Figura 10. Esquema del reactor DBD y del montaje experimental utilizado en el reformado de metano. Consta de: reactor de placas plano paralelas; amplificador de alta tensión de la señal de alimentación producida por el generador de funciones; osciloscopio para monitorizar las señales de tensión y de corriente; espectrómetro de masas para determinar la composición de los productos de salida; y un distribuidor de gases para introducir los reactivos en el sistema.

b) Parámetros utilizados en la evaluación energética

La eficiencia energética de las reacciones que se producen en el plasma se determina por medio del parámetro EE , definido como el número de litros de H₂ producidos por kilovatio hora consumido en condiciones estándar de presión y temperatura (presión atmosférica y 25 °C)

$$EE = \frac{V_{298K}}{E} \quad (14)$$

donde V_{298K} es el volumen en litros de H₂ producido y E la energía necesaria para obtenerlos.

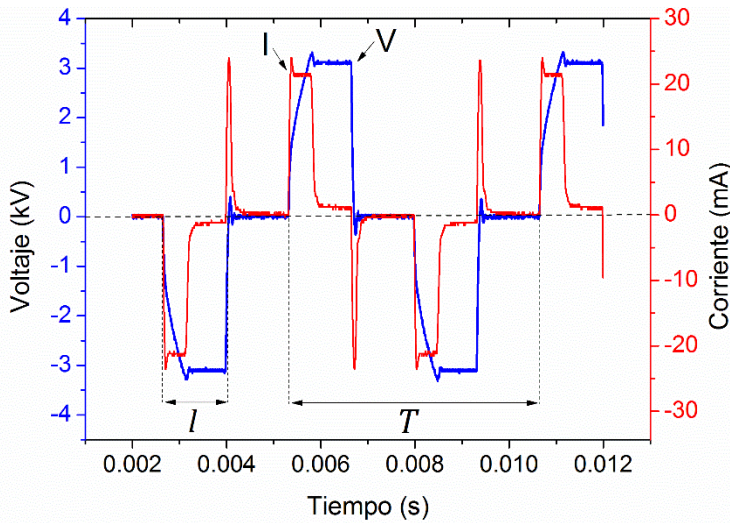


Figura 11. Ejemplo de tren de pulsos bipolar de voltaje (azul) y su respuesta en corriente (rojo). La duración y el período de los pulsos representados en la figura son $l = 1.3$ ms y $T = 5.3$ ms, respectivamente.

Este parámetro da cuenta de forma directa de la energía requerida para obtener el producto de interés, es decir el H_2 . Como parámetro adicional también se calcula la eficiencia LHV (*lower heating value*) o parámetro η , definido como

$$\eta(\%) = \frac{(H_2 + CO)_{\text{producido}} \times LHV(H_2)}{E + (CH_4)_{\text{introducido}} \times LHV(CH_4)} \times 100 \quad (15)$$

donde $LHV(H_2)$ y $LHV(CH_4)$ son los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno y del metano, respectivamente. La eficiencia η es muy utilizada en ingeniería ya que compara las energías liberadas en la combustión de reactivos y productos. En la ecuación (15) se supone que el CO contribuye a la formación de H_2 por medio de la reacción *water gas shift*



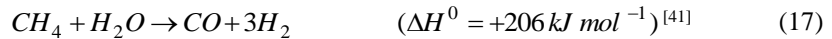
La producción de hidrógeno se aborda variando sistemáticamente la frecuencia y la amplitud de tensión sinusoidal aplicada al sistema. La corriente medida, sin embargo, no es sinusoidal pura, sino que presenta una cierta deformación dependiente de la excitación de alta tensión aplicada y de la separación de los electrodos. No sólo la

forma, sino también la amplitud y el desfase con el voltaje dependen de los dos parámetros mencionados, como se aprecia en la Figura 12. La energía consumida en el proceso se calcula a partir del área encerrada en el diagrama carga-voltaje (Q - V) o figura de Lissajous, obteniéndose la carga como la integral temporal de la intensidad de corriente. Ejemplos de estos diagramas también pueden verse en la Figura 12.

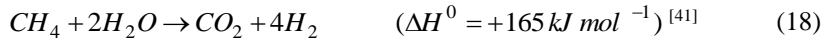
Dado que el reformado seco ha resultado menos eficiente energéticamente que los reformados húmedo y oxidativo, hemos centrado la presentación de resultados en estas últimas reacciones y los hemos comparado con los de reformado seco en los casos en los que ha sido necesario.

3.2.2. Reformado húmedo de metano

En primer lugar realizamos una serie de experimentos de reformado húmedo de metano según la reacción



Dado que la formación de CO_2 y otros productos es despreciable en nuestros experimentos, descartamos que la reacción



y otras que conduzcan a la aparición de hidrocarburos superiores jueguen un papel importante en nuestras condiciones de trabajo. Los experimentos se realizaron con flujos de agua y metano de 9 y 4.8 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, respectivamente.

En la Figura 13 se muestra la conversión de metano, la eficiencia EE y la eficiencia LHV en función de la potencia y de la frecuencia. Como se puede observar, mientras que la conversión de metano aumenta con la potencia aplicada, la cantidad de hidrógeno producido por kilovatio hora (parámetro EE) y la eficiencia LHV (parámetro η) disminuyen. Estas magnitudes también dependen de la frecuencia de operación y del espesor de la barrera (3 y 10 mm en los resultados presentados). El rango de voltajes aplicados se ajusta de modo que se maximice la corriente que circula por el reactor, variando de 1.8 kV a 2.6 kV y de 6 kV a 7.5 kV para las

barreras de 3 mm y 10 mm, respectivamente. En ambos casos tanto EE como η presentan una tendencia decreciente, con un valor máximo de EE de 15.3 L kWh^{-1} (3mm de barrera) y 12.3 L kWh^{-1} (10 mm de barrera) a 500 Hz y 50 Hz, respectivamente. Como se puede observar, el rango en frecuencias estudiado es más pequeño para la barrera de 10 mm porque a frecuencias superiores a 1 kHz la eficiencia energética cae drásticamente debido a un fuerte aumento en el consumo de potencia, condiciones de operación que están fuera del objetivo de este trabajo.

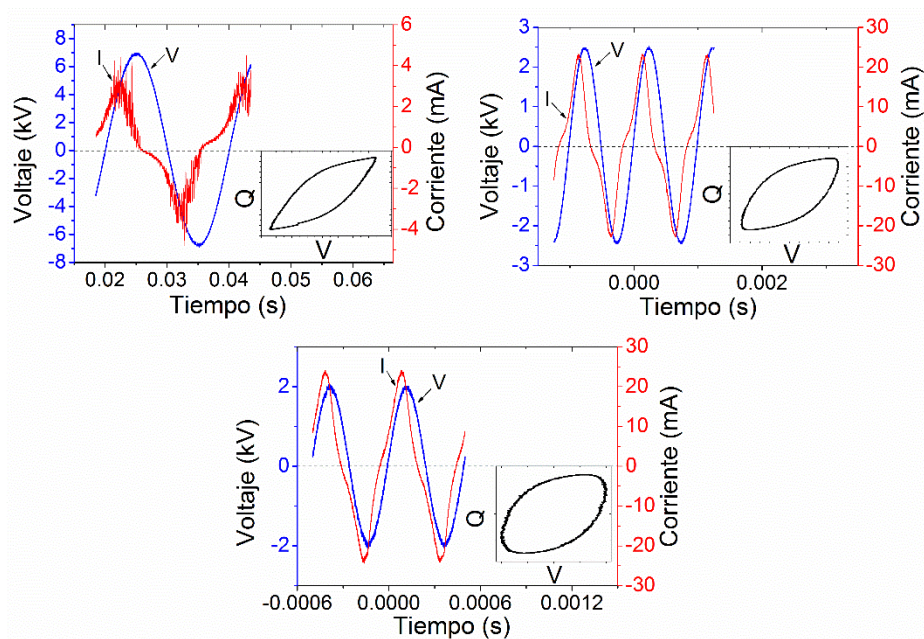


Figura 12. Curvas de tensión y de corriente recogidas tal y como se explica en la sección experimental para tres frecuencias de operación con distintos espesores de barrera: 50 Hz y 10 mm (arriba a la izquierda), 1 kHz y 3 mm (arriba a la derecha), y 2 kHz y 3 mm (abajo). Los subdiagramas representan las figuras de Lissajous determinadas en cada uno de los casos.

De acuerdo a la Figura 13 el porcentaje de conversión de metano y por tanto la producción de hidrógeno, según la reacción (17), tiene máximos relativos del 30.2% y del 41.7% a 1 kHz y 500 Hz para las barreras de 3 mm y 10 mm, respectivamente. En

el transcurso de estos experimentos también hemos explorado el efecto que tiene doblar el flujo total de entrada de los reactivos a frecuencias dadas. Los resultados en estas condiciones, representados como puntos individuales en la Figura 13, evidencian que aumentar el flujo origina un pequeño descenso en el porcentaje de metano reformado pero también un aumento en la eficiencia energética del proceso. Como veremos en la Sección 3.3, en procesos a alta potencia este aumento de eficiencia es realmente significativo. Este aumento es consecuencia de una mayor producción de hidrógeno sin aumento en la potencia consumida, dado que el área de las figuras de Lissajous no se ve alterada por cambios en el flujo de los reactivos. Por tanto, la energía del plasma se puede estar empleando no sólo en promover la reacción (17), sino también la reacción inversa, es decir, de productos a reactivos. Como consecuencia, disminuir el tiempo de residencia de los reactivos en el plasma puede contribuir a incrementar la eficiencia energética del proceso.

La influencia de los parámetros geométricos de operación tales como el espesor de la barrera, el tamaño del electrodo activo o el tamaño de los *pellets* ferroeléctricos se resume en la Tabla 3. Se observa que *EE* es superior para el electrodo más pequeño, un resultado que sugiere de nuevo que el plasma también está favoreciendo la reacción (17) inversa y que ajustar el tiempo de residencia de reactivos y productos en la región de plasma es importante para maximizar la eficiencia energética. Por consiguiente, separar los productos de la mezcla en cuanto se forman, por ejemplo usando membranas selectivas situadas dentro del reactor, contribuiría a aumentar la eficiencia del sistema.

Otro hecho relevante que se deduce de los experimentos realizados con 6 mm de barrera es el incremento de *EE* en el caso en que los *pellets* tienen un tamaño más grande. Pensamos que este comportamiento puede ser debido a que sea necesario un espacio crítico entre *pellets* para mantener el plasma encendido de una forma efectiva.

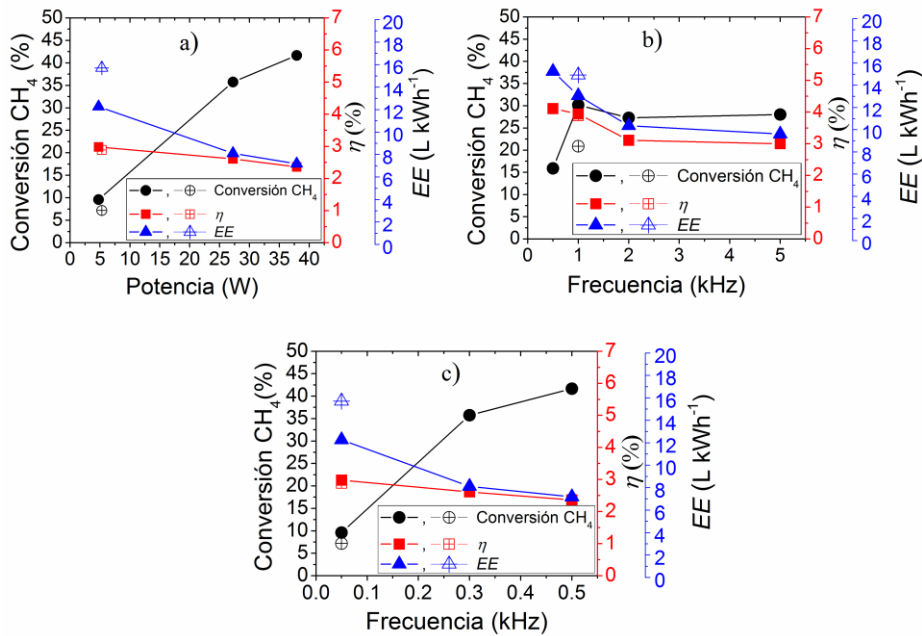


Figura 13. Conversión de metano, *EE* y eficiencia LHV en función de la potencia y la frecuencia en el reformado húmedo empleando CH₄ y H₂O como reactivos y *pellets* de PZT de tamaño 0.5-2 mm como barrera. a) Gráfica en función de la potencia aplicada en una barrera de 10 mm de espesor a frecuencias de 50 Hz (4.8 W), 300 Hz (27.2 W) y 500 Hz (37.9 W). b) Gráfica en función de la frecuencia en una barrera de 3 mm de espesor. c) Ídem para una barrera de 10 mm de espesor. Los puntos con una cruz representan datos de experimentos con flujo doble de CH₄ y H₂O.

Tabla 3. Influencia de parámetros geométricos y del tamaño de los pellets de PZT en el porcentaje de conversión de metano y en la eficiencia energética del reformado húmedo. Los datos corresponden a experimentos a 500 Hz.

	%CH ₄	EE (L kWh ⁻¹)
Barrera de 3 mm, tamaño de <i>pellet</i> 0.5-2 mm	15.9	15.2
Barrera de 3 mm y electrodo activo de diámetro mitad, tamaño de <i>pellet</i> 0.5-2 mm	16.9	16.2
Barrera de 6mm, tamaño de <i>pellet</i> 0.5-2 mm	33.2	9.6
Barrera de 6mm, tamaño de <i>pellet</i> 2-3 mm	30.3	13.3

En la Tabla 3 también se muestra otro efecto de gran importancia para optimizar el comportamiento del proceso, a saber, que *EE* es mayor en el caso de barreras delgadas. Esto indica que los altos voltajes que hacen falta para encender el plasma cuando tenemos barreras gruesas empeoran la eficiencia energética de la producción de hidrógeno, y que el establecer un espesor óptimo es crítico para optimizar las condiciones del proceso.

3.2.3. Reformado oxidativo de metano

Otra reacción inducida por plasma para producir hidrógeno es el reformado oxidativo de metano, de acuerdo a



Competiendo con la anterior reacción, en nuestras condiciones de trabajo se encontró también una cierta oxidación completa del metano de acuerdo a



El que prevalezca una u otra reacción viene dado por la proporción CH_4/O_2 en el flujo de entrada, siendo la contribución de la reacción (20) mínima cuando esta proporción es mayor que 6. También es importante señalar que con estas proporciones de flujo no se observa descomposición directa de metano en C y H_2 . Los resultados experimentales presentados se obtuvieron con flujos de metano y oxígeno de $10.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y $1.2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. En la Figura 14 podemos ver la evolución de la conversión de metano y de las eficiencias *EE* y LHV con la potencia aplicada, la frecuencia y el espesor de la barrera (3 y 10 mm). Las tendencias encontradas son similares a las de la Figura 13 con datos de reformado húmedo. Vale la pena señalar que para el reformado oxidativo *EE* alcanza valores máximos de 19.6 L kWh^{-1} y 39.2 L kWh^{-1} , a frecuencias de 1 kHz y 50 Hz para espesores de 3 y 10 mm, respectivamente. En estas condiciones, las conversiones de metano son del 31.3% y del 21.7%. Al mismo tiempo, para el reformado oxidativo, el flujo de los reactivos –que es equivalente el tiempo de residencia en la región de plasma– y el tamaño de los *pellets* tienen la misma influencia sobre el rendimiento de la reacción

que en el proceso de reformado húmedo debido, con toda probabilidad, a las mismas razones.

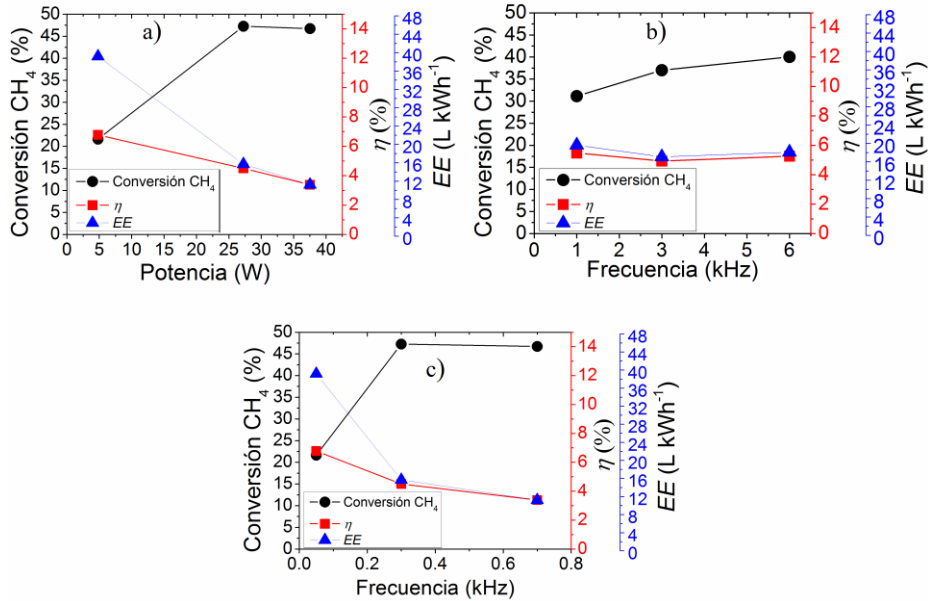
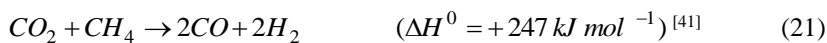


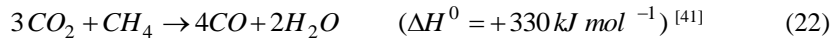
Figura 14. Valores de conversión de metano, *EE* y eficiencia LHV en función de la potencia y la frecuencia en el reformado oxidativo empleando CH₄ y O₂ como reactivos y *pellets* de PZT de tamaño 0.5-2 mm como barrera. a) Gráfica en función de la potencia aplicada en una barrera de 10 mm de espesor a frecuencias de 50 Hz (4.8 W), 300 Hz (27.2 W) y 700 Hz (37.5 W). b) Gráfica en función de la frecuencia en una barrera de 3 mm de espesor. c) Ídem para una barrera de 10 mm de espesor.

3.2.4. Reformado seco de metano

En otra tanda de experimentos también probamos el reformado seco de metano utilizando metano y dióxido de carbono como reactivos de acuerdo a la reacción



Por medio de espectrometría de masas se detectó una pequeña cantidad de agua, lo cual sugiere que hay una pequeña contribución de la reacción



Si comparamos la estequiometría de las reacciones (17), (19) y (21) podemos ver que la última es la que proporciona el menor cociente H_2/CO , un efecto no deseado en los casos en que se intenta obtener mezclas de gas de síntesis ricas en hidrógeno [47].

En el caso del reformado seco, con flujos de metano y dióxido de carbono de $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y $9.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ respectivamente, la dependencia de la conversión de metano, la eficiencia LHV y el parámetro EE con la potencia, la frecuencia de trabajo, el flujo de los reactivos y el tamaño de los *pellets* sigue la misma tendencia que la encontrada en los casos anteriores (ver Figura 15 y Tabla 4). Sin embargo, mientras que la conversión de metano se encuentra en el mismo orden de magnitud que en los otros dos procesos, la eficiencia energética en la producción de hidrógeno es claramente inferior en el reformado seco (ver Figura 15). Por ejemplo, el resultado que representa un compromiso óptimo entre conversión y eficiencia, obtenido a 1 kHz y 3 mm de espesor de barrera, corresponde a una conversión de metano del 31.3% y un valor del parámetro EE de 8 L kWh^{-1} . A frecuencias superiores el rendimiento energético disminuye siguiendo un comportamiento parecido el que presentan los reformados húmedo y oxidativo (como ejemplo, EE es 6 L kWh^{-1} a 2 kHz).

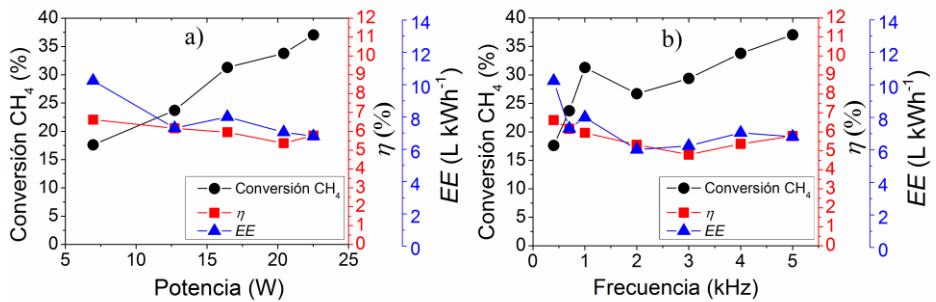


Figura 15. Conversión de metano, eficiencia LHV y parámetro EE en función de la potencia y la frecuencia en el reformado seco empleando CH_4 y CO_2 como reactivos y *pellets* de PZT de tamaño 0.5-2 mm como barrera. a) Gráfica en función de la potencia aplicada en una barrera de 3 mm de espesor a frecuencias de 0.4 kHz (7.0 W), 0.7 kHz (12.7 W), 1 kHz (16.4 W), 4 kHz (20.4 W) y 5 kHz (22.5 W). b) Gráfica en función de la frecuencia en una barrera de 3 mm de espesor.

Tabla 4. Efecto del espesor de la barrera, del tamaño de pellet y del flujo total en el porcentaje de conversión de metano y en la eficiencia energética de la reacción de reformado seco. El espesor de la barrera y el tamaño de pellet se estudian a una frecuencia de 0.4 kHz, mientras que el efecto del flujo total se analiza a 1 kHz.

	%CH ₄	EE (L kWh ⁻¹)
Barrera de 3 mm, tamaño de <i>pellet</i> 0.8-2 mm	17.6	10.2
Barrera de 6 mm, tamaño de <i>pellet</i> 0.8-2 mm	41.0	6.8
Barrera de 6 mm, tamaño de <i>pellet</i> 2-3 mm	35.6	7.5
Barrera de 3 mm, tamaño de <i>pellet</i> 0.8-2 mm	29.4	5.9
Barrera de 3 mm, tamaño de <i>pellet</i> 0.8-2 mm (Flujo total x5)	8.8	8.4

3.2.5. Mezclas ternarias y tren de pulsos bipolares

Una alternativa para mejorar la eficiencia del reformado es utilizar CH₄/H₂O/O₂ como mezcla reactiva y/o pulsar la tensión de alimentación. Estas condiciones experimentales de trabajo permiten encontrar valores óptimos tanto para la conversión como para la eficiencia energética.

El resumen de los mejores resultados obtenidos con diferentes mezclas de gas y diferentes condiciones de operación se presenta en la Figura 16 a). Según este diagrama de barras, a una frecuencia de operación de 1 kHz las cuatro primeras reacciones presentan conversiones parecidas, mientras que *EE* es claramente más alto para el proceso de reformado oxidativo. En el caso de la mezcla ternaria –con flujos de CH₄ de 9.8 cm³ min⁻¹, de O₂ de 1.2 cm³ min⁻¹ y de H₂O de 3.3 cm³ min⁻¹– y un tren de pulsos bipolar, es notable que la conversión de metano decrezca ligeramente pero que *EE* aumente de forma significativa. El diagrama de la Figura 16 b) presenta resultados adicionales con la mezcla CH₄/H₂O/O₂ y diferentes trenes de pulsos bipolares en los que se varía tanto la longitud del pulso *l* como periodo de la señal *T*. La eficiencia máxima alcanzada es de 23.8 L kWh⁻¹ con parámetros del tren de pulsos *l* = 0.2 ms y *T* = 2 ms.

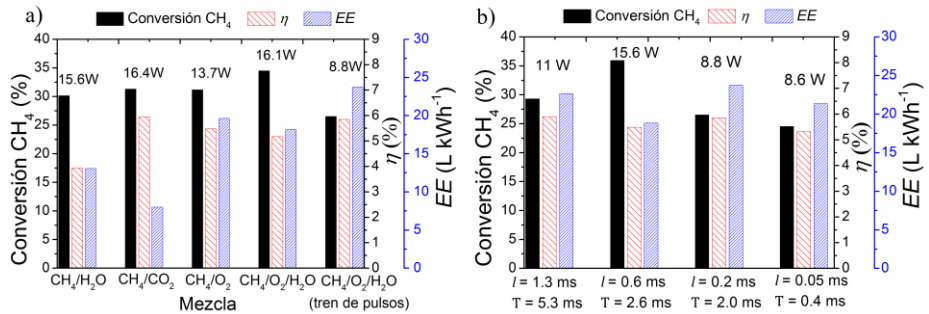


Figura 16. a) Comparación de los mejores resultados obtenidos con diferentes mezclas de reactivos utilizando una barrera de 3 mm de espesor de *pellets* de PZT con tamaños entre 0.5 y 2 mm. En todos los casos se aplica un voltaje alterno a la frecuencia de 1 kHz excepto en uno, en el que se utiliza un tren de pulsos caracterizado por una longitud de pulso $l = 0.2$ ms y un periodo $T = 2$ ms. b) Comparación de resultados conseguidos con la mezcla ternaria y diferentes trenes de pulsos. Todos los datos presentados se obtienen con una barrera de 3 mm de PZT de *pellets* de tamaños comprendidos entre 0.5 y 2 mm. La potencia aplicada en cada caso se indica en las gráficas.

3.2.6. Análisis de la eficiencia

Se han realizado una serie de experimentos de reformado de metano por medio de plasma DBD con el objetivo de determinar qué parámetros de la reacción contribuyen a mejorar la eficiencia del proceso. En comparación con investigaciones previas sobre reformado de metano usando plasmas DBD en configuraciones cilíndricas [48], el reactor aquí desarrollado tiene un diseño de placas plano paralelas en el que dos electrodos metálicos planos están separados por una cierta distancia o hueco relleno de material ferroeléctrico en forma de *pellets*. La función del material ferroeléctrico es triple: proporcionar una barrera con una alta permitividad relativa, reducir el voltaje de encendido del plasma y proporcionar una superficie sólida en la que radicales y especies activas se puedan recombinar o reaccionar de forma más eficiente que en la fase plasma [49, 50]. Una permitividad relativa elevada produce un campo eléctrico muy intenso en zonas muy localizadas o *hot spots*, donde se favorece el proceso de conversión. La posibilidad de disminuir el voltaje de encendido y, consecuentemente,

el voltaje de operación durante el reformado tiene importantes implicaciones en relación al consumo energético del sistema ya que, para operar el reactor a una corriente dada, el voltaje necesario es significativamente menor. Ventajas adicionales de rellenar el espacio entre electrodos con material ferroeléctrico son unos requerimientos de construcción menos severos (por ejemplo sistemas de aislamiento más sencillos) y una forma de trabajo más segura. En esta investigación también hemos mostrado que emplear un material ferroeléctrico posibilita encender el plasma para barreras bastante gruesas. Aunque por simplificar no se muestran gráficas, debe considerarse que se han conseguido plasmas con barreras de hasta 13 mm a una tensión de 8 kV. En general, el diseño y las condiciones de operación de nuestra configuración plana del reactor han permitido trabajar con voltajes más bajos –del orden de 2 kV y 7 kV para barreras de 3 mm y 10 mm, respectivamente– que los típicamente publicados en la literatura para reacciones similares de reformado mediante plasma DBD [31, 51-56].

En trabajos anteriores sobre reformado de metano, la mayoría de los cuales empleando reactores DBD concéntricos cilíndricos, se ha mostrado que la frecuencia es un parámetro crítico a la hora de optimizar el rendimiento de la reacción. Esta dependencia también se evidencia en esta tesis utilizando un reactor en configuración plano paralela. Para esta configuración y fijado el espesor de la barrera, hemos encontrado que la conversión, el parámetro *EE* y la eficiencia LHV alcanzan valores máximos a ciertas frecuencias. Aunque un análisis exhaustivo de las características eléctricas del reactor plano está fuera de los objetivos de esta tesis, vale la pena mencionar que este diseño permite encender el plasma a frecuencias relativamente bajas [57], incluso a 50 Hz, posibilitando de esta manera poder operar este tipo de proceso utilizando una fuente directa desde la red eléctrica y un transformador.

La flexibilidad de la configuración plana del reactor empleado en esta tesis ha permitido cambiar una serie de variables de trabajo tales como el espesor de la barrera, el tamaño de los *pellets* ferroeléctricos, o el diámetro del electrodo activo. Variando de forma sistemática estos parámetros hemos determinado las condiciones de operación que maximizan la conversión de metano y/o la eficiencia energética del

proceso. Los mejores resultados se han obtenido para barreras pequeñas y *pellets* grandes, limitando éstos últimos la distancia entre electrodos.

Uno de los resultados más novedosos del estudio llevado a cabo es la mayor eficiencia del reformado oxidativo (esto es, con O₂ como reactivo) en comparación con los reformados húmedo (con H₂O como reactivo) y seco (con CO₂ como reactivo). El reformado de metano oxidativo por plasma se ha estudiado menos en la literatura que las alternativas húmeda y seca. Nuestros resultados dicen que es posible evitar la transformación del metano en CO₂ y H₂O exclusivamente (reacción (20)) eligiendo un cociente CH₄/O₂ apropiado, es decir, un cociente mayor que 6 en nuestras condiciones de trabajo.

Una consecuencia interesante de la posibilidad de elegir entre éstas tres reacciones de reformado es la capacidad de ajustar el cociente H₂/CO en la mezcla producto. Los cocientes experimentales H₂/CO que se obtienen para las reacciones húmeda, oxidativa y seca son de 3.50, 2.10 y 0.85, respectivamente. Estos valores experimentales están próximos a los esperados a partir de la estequiometría teórica de estas reacciones, a saber, 3, 2 y 1, diferenciándose de éstos porque la oxidación de CO en CO₂ está limitada en las reacciones húmeda y oxidativa, en las que no tiene lugar una oxidación relevante de H₂ a H₂O. En el caso del reformado seco, la diferencia con el cociente H₂/CO teórico se debe a una mínima oxidación de CH₄ a H₂O (reacción (22)).

En la Tabla 5 se recogen los valores de eficiencia energética, porcentaje de conversión de CH₄ y selectividad hacia el hidrógeno, seleccionados entre los resultados de los diferentes procesos investigados que alcanzan un mejor compromiso entre todos estos parámetros. En el reformado húmedo de metano la selectividad hacia el hidrógeno viene definida por

$$S_{H_2} (\%) = \frac{[H_2]_p}{2[CH_4]_r + [H_2O]_r} 100 \quad (23)$$

mientras que en los reformados oxidativo y seco se calcula a través de la expresión

$$S_{H_2} (\%) = \frac{[H_2]_p}{2[CH_4]_r} 100 \quad (24)$$

El porcentaje de conversión es similar en los tres casos, mientras que la selectividad a hidrógeno es del 87.6% en el reformado seco, 89.6% en el reformado oxidativo y 100% en el reformado húmedo. Según estos valores y los resultados de la Figura 16 las mejores condiciones para maximizar el compromiso entre conversión y *EE* se consiguen con el reformado oxidativo de metano y una barrera de 3 mm de espesor constituida por *pellets* de tamaño 0.5-2 mm, a una frecuencia de 1 kHz. Bajo estas condiciones de trabajo *EE* es el más alto, demostrando que el reformado oxidativo por plasma puede ser muy favorable energéticamente para la producción de H₂. Esta valoración concuerda con un análisis comparativo de la entalpía de las reacciones (17), (19) y (21), del cual se deduce que el reformado oxidativo es el único termodinámicamente favorable. Aunque este indicio sostiene la importancia de la termodinámica para establecer de forma predictiva los rendimientos de reactores DBD, el hecho de que el plasma DBD sea un sistema fuera del equilibrio termodinámico también juega un papel crítico a la hora de determinar los productos de una reacción tal y como indican otros resultados obtenidos en el transcurso de esta tesis. Por ejemplo, incluso si la reacción (20) es más favorable termodinámicamente que la reacción (19), aquella no tiene lugar de forma apreciable si el cociente CH₄/O₂ es superior a 6. En este sentido, aunque las figuras de Lissajous no cambien con el flujo de entrada, el aumento encontrado en *EE* al doblar este parámetro indica que con flujos más bajos hay una ocurrencia mayor de procesos no deseados que consumen energía y que transforman los productos en reactivos. La mayor eficiencia energética hallada al utilizar electrodos activos con diámetro mitad apoya, de nuevo, que los efectos cinéticos relacionados con el tiempo de residencia puede que contribuyan a controlar la eficiencia del proceso. De acuerdo con varios autores que utilizan voltajes pulsados [58], las mejoras encontradas en *EE* y en la eficiencia LHV (ver Figura 16) apoyan de nuevo estas ideas.

Tabla 5. Eficiencia energética, grado de conversión y selectividad hacia el hidrógeno en los procesos de reformado más eficaces.

	Eficiencia LHV η (%)	EE (L kWh ⁻¹)	%CH ₄	S _{H₂} (%)
CH ₄ /O ₂ _3 mm_1 kHz	5.5	19.6	31.2	89.6
CH ₄ /CO ₂ _3 mm_1 kHz	6.0	8.0	31.3	87.6
CH ₄ /H ₂ O_3 mm_1 kHz	3.9	13.1	30.2	100

3.3. Reformado húmedo de metano con marcaje isotópico

Con el fin de analizar y cuantificar la extensión de posibles reacciones inversas que puedan contribuir a reducir la eficiencia energética en el proceso de reformado húmedo de metano, se han realizado experimentos usando agua deuterada y metano como reactivos. El reformado isotópico se ha estudiado realizando experimentos a diferentes flujos de reactivos circulando por el sistema. Fijada la corriente, se ha comprobado la influencia de duplicar y triplicar el flujo total de metano y agua deuterada. Por último, se han llevado a cabo pruebas añadiendo oxígeno a la mezcla CH₄/D₂O.

3.3.1. Montaje experimental

El reformado húmedo de metano se realiza ajustando la distancia entre placas a 3 mm, y llenando este espacio con *pellets* de PZT de tamaño 0.5-2 mm. En el estudio se aplican potencias de plasma que varían entre 7 W (11 mA de corriente) y 65 W (70 mA de corriente).

En los experimentos de marcado isotópico se usa agua deuterada (D₂O, Sigma-Aldrich) como reactivo. El D₂O se adiciona a la mezcla reactiva de la misma manera que el H₂O, esto es, con una jeringa controlada por una bomba que inyecta el líquido

en el conducto de entrada al reactor a 130 °C, provocando así la vaporización. El vapor de agua se mezcla con el flujo de CH₄ y, en su caso, también con el de O₂. Los flujos típicos en los experimentos son 4.8 cm³ min⁻¹ de CH₄ y 9 cm³ min⁻¹ de D₂O. En algunos experimentos se introdujeron flujos dobles y triples de estos reactivos para analizar el efecto que tiene el tiempo de residencia de los reactivos dentro del reactor. De manera análoga, en los experimentos llevados a cabo con oxígeno, se añadieron flujos de 0.7 y 1.4 cm³ min⁻¹ de este gas a la mezcla reactiva con los flujos ya mencionados de CH₄ y de D₂O. La temperatura del reactor se fija en 130 °C para evitar la condensación de agua en su interior.

El rendimiento de la reacción se define como la cantidad de metano descompuesto (en los experimentos realizados la cantidad de hidrocarburos producidos es despreciable y se considera que la mayor parte del metano produce hidrógeno). La eficiencia energética (*EE*) se expresa en términos de volumen de hidrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica producidos por kilovatio hora. Para evitar confusiones, los términos “hidrógeno”, “agua”, y “metano” se emplean para referirnos a todos los isótopos producidos de cada uno de estos compuestos, es decir, cuando no se evalúa la distribución de H/D en los gases de salida del reactor. Las fórmulas de las especies en las que se indica el número de isótopos de H/D se utilizan para reflejar de qué manera se ha reemplazado un isótopo de hidrógeno por otro. Los porcentajes producidos de moléculas marcadas de metano, agua e hidrógeno se han utilizado para analizar el tipo de fragmentación de esas tres especies en el reformado por plasma. Para este análisis hemos evaluado la intensidad de los picos masa/carga debidos a H₂ (2), HD (3), D₂ (4), D₂O (20), DHO (19), H₂O (18), CH₄ (16), CH₃D (17), y CH₂D₂ (18). En el caso en que varias moléculas y/o fragmentos contribuyan a la intensidad de un pico dado, cada contribución a ese pico se estima considerando los modelos de fragmentación de moléculas puras medidos en el espectrómetro de masas, según nuestro montaje experimental. Para diferenciar entre H₂O y CH₂D₂ hemos realizado experimentos análogos usando el isótopo de agua más abundante, esto es el H₂O, en lugar de agua deuterada. Asumiendo que el H₂O y el D₂O presentan el mismo comportamiento reactivo en procesos DBD de reformado húmedo, hemos supuesto que la conversión de agua en experimentos con D₂O es la misma que la conversión de

H₂O en los experimentos análogos usando esta última como reactivo. Las contribuciones menores del 5% (CD₄, CH₃D) se han ignorado en el análisis.

3.3.2. Eficiencia energética y rendimiento de la reacción en función de la corriente aplicada

En la Figura 17 se muestra la evolución del rendimiento de la reacción y de la eficiencia energética en función de la corriente aplicada para diferentes condiciones experimentales.

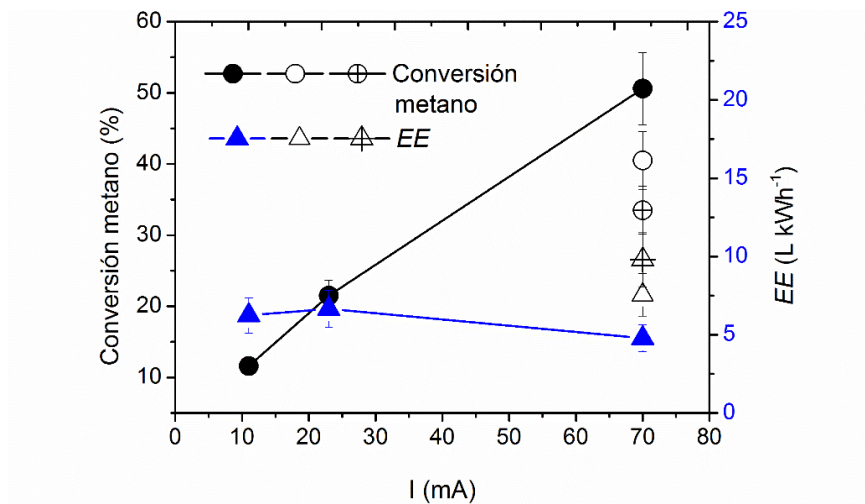


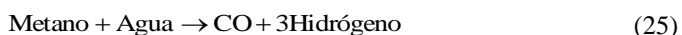
Figura 17. Conversión de metano y eficiencia energética en el reformado húmedo de metano con D₂O en función de la corriente aplicada, con un flujo total de entrada de 13.8 cm³ min⁻¹ (símbolos rellenos). Los datos correspondientes a experimentos doblando el flujo total de los reactivos se representan con símbolos huecos y los obtenidos triplicando el flujo total con símbolos con cruz.

Se observa que al aumentar la corriente se produce un aumento en la conversión de metano, aunque a costa de una inferior eficiencia energética. Esto es una tendencia general ya descrita en el apartado anterior de producción de hidrógeno. Como se

mostrará posteriormente en la Figura 18, el incremento de la corriente hace que el intercambio de deuterio entre D_2O y CH_4 experimente un aumento significativo. No obstante, la existencia de estos procesos de intercambio no conduce a un reformado adicional de metano pero sí, probablemente, a un consumo significativo de energía que de esta manera degradará la eficiencia energética del proceso. Además, el hecho de que la energía promedio de los electrones sea aproximadamente la misma en todos los experimentos –los experimentos se realizan a una tensión muy parecida y únicamente se cambia la frecuencia para aumentar la corriente– garantiza que los primeros pasos de la reacción, que implican la excitación inicial de los reactivos, sean siempre los mismos. En otras palabras, la energía se está desperdiciando en procesos que no conducen a la formación de H_2 y CO . Como se verá en la siguiente sección (ver Tabla 6), otro argumento que justifica que una mayor corriente origina más procesos ineficientes es la comparación entre el grado de conversión de metano (de todos los isótopos) y el grado de conversión de CH_4 , reflejando el efecto de los procesos de intercambio isotópico ineficientes, esto es, procesos que implican el intercambio de deuterio entre D_2O y CH_4 .

El efecto que tiene el flujo de los reactivos se ha analizado doblando y triplicando el flujo de éstos a alta corriente. Al doblar el flujo, la conversión de metano decrece ligeramente del 50% al 40% aproximadamente, lo cual va acompañado de un aumento de la eficiencia energética de 4.8 a 7.5 L kWh⁻¹. Al triplicar el flujo se observa un comportamiento parecido como queda patente en la Figura 17.

En todos estos procesos de reacción la estequiometría global se aproxima a la de la ecuación



con la producción de, aproximadamente, 3 moléculas de hidrógeno, una de CO y una pequeña cantidad de CO_2 por cada molécula de metano reformada. Conviene hacer notar que la reacción (25) es en esencia la reacción (17), recogiendo la primera las especies isotópicas para metano, agua e hidrógeno. Únicamente en condiciones de máxima corriente la producción de CO_2 fue ligeramente superior, indicando la contribución de reacciones como



y/o



Hay que indicar que no hay diferencias significativas entre en la producción de CO_2 al emplear D_2O como reactivo en lugar de H_2O .

3.3.3. Moléculas marcadas y procesos intermedios

Al introducir D_2O y realizar experimentos en función de la corriente se pueden detectar diferencias significativas en la redistribución de H/D en las moléculas del gas de salida. Los espectros de masas registrados en cada experimento y presentados en la Figura 18 a) muestran claramente que la distribución de H/D en las moléculas detectadas varía con la corriente. Estos espectros también revelan que la sustitución de hidrógeno por deuterio y viceversa tiene lugar entre las moléculas de metano y agua. A partir de la intensidad de los picos en los espectros de masas se ha obtenido una estimación cuantitativa de los porcentajes de moléculas marcadas. Los datos mostrados en la Figura 18 b) indican las siguientes tendencias:

- Hidrógeno: está presente en forma de H_2 , HD y D_2 con un descenso/aumento progresivo de H_2/HD para corrientes crecientes.
- Metano: está presente en forma de CH_4 , CH_3D y CH_2D_2 con un descenso/aumento importante de $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{D}-\text{CH}_2\text{D}_2$ para corrientes crecientes.
- Agua: está presente en forma de D_2O , DHO y cantidades despreciables de H_2O con un descenso/aumento significativo de $\text{D}_2\text{O}/\text{DHO}$ al aumentar la corriente.

La presencia de CH_3D y CH_2D_2 como isótopos de metano y de DHO como isótopo de agua evidencia sin lugar a dudas la existencia de diferentes caminos de reacción que implican especies intermedias marcadas –por ejemplo DO^* o CH_2D^* – que llevan a la formación de moléculas de agua y metano que aparentemente nunca reaccionaron y que contienen, respectivamente, átomos de hidrógeno y de deuterio que no estaban

presentes en las moléculas originales. El hecho de que esta tendencia aumente con la corriente aplicada concuerda con la disminución de la eficiencia energética que hemos observado, e indica que una cantidad importante de energía se consume en procesos ineficientes que conducen a la retro-formación de moléculas de reactivos. En la Tabla 6 se pone de manifiesto este efecto comparando el grado de conversión de metano y el grado de conversión de la forma isotópica CH_4 . Los datos muestran que la diferencia se hace más grande a mayor intensidad, revelando así que los procesos de intercambio isotópico cobran mayor importancia al trabajar con corrientes altas.

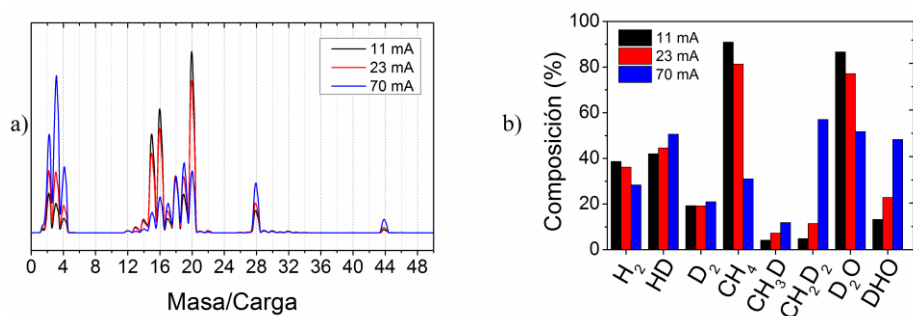


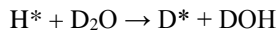
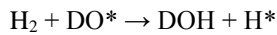
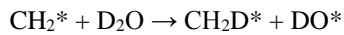
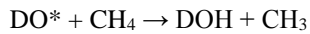
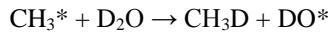
Figura 18. a) Conjunto de espectros de masas recogidos en la reacción de reformado húmedo a corrientes crecientes utilizando D_2O y CH_4 como reactivos. b) Porcentaje de las distintas moléculas marcadas detectadas en el gas de salida en función de la corriente aplicada.

Tabla 6. Comparación entre la conversión de metano incluyendo todos los isótopos (CH_4 , CH_3D y CH_2D_2) y la conversión de CH_4 en función de la corriente aplicada.

	11 mA	23 mA	70 mA
Conversión de metano	11.6%	21.5%	50.6%
Conversión del isótopo CH_4	19.8%	36.2%	84.6%

Estudios cinéticos sobre el reformado por plasma de metano con vapor [59] han puesto de manifiesto la importancia de la formación de radicales CH_3^* y, en menor medida, CH_2^* como especies intermedias en el mecanismo de reacción global a 400°C y 0.12 MPa . Además, se cree que los radicales OH^* , muy reactivos, juegan un

gran papel como especie intermedia en el reformado húmedo por plasma [60]. Nuestro estudio, en condiciones experimentales bastante distintas a las de [59], sugiere que el radical CH_2^* juega un papel más importante que el radical CH_3^* . Sin entrar en un análisis detallado de los procesos intermedios que tienen lugar en el plasma, se pueden sugerir algunas rutas de intercambio H/D con la intervención de aquéllas y otras especies intermedias formadas en el plasma. Una lista no exhaustiva de estos procesos es la siguiente:



Es evidente que estos mecanismos no conducen a la producción de CO ni hidrógeno, aunque sí deben emplear una cantidad significativa de energía para formar las especies intermedias que involucran. Obviamente, una de las condiciones para maximizar la eficiencia energética del reformado es disminuir la probabilidad de ocurrencia de dichos procesos.

3.3.4. Análisis con moléculas marcadas del efecto del tiempo de residencia y de la adición de oxígeno

La Figura 19 presenta los porcentajes de moléculas marcadas detectadas en el gas de salida al doblar y triplicar el flujo total de entrada con una corriente de 70 mA. El diagrama de barras indica que, al reducir el tiempo de residencia de los reactivos en el plasma, la formación de moléculas de CH_2D_2 y DHO decrece de forma relativa a la cantidad total de moléculas de metano y de agua, respectivamente. Esta tendencia muestra que cuando se acorta el tiempo de residencia disminuye la prevalencia de los procesos de reacción intermedios como los expuestos en el apartado anterior. En otras palabras, un menor tiempo de residencia de la mezcla gaseosa reduce la probabilidad

de que el plasma excite parte de las moléculas de los reactivos en procesos que conducen a intercambios de protones ineficientes desde el punto de vista del rendimiento de la reacción –conversión de reactivos a productos finales– y de la eficiencia energética (también deberían considerarse en esta categoría de procesos ineficientes que consumen energía las reacciones inversas, es decir, de productos a reactivos que podrían ser importantes en ciertas condiciones).

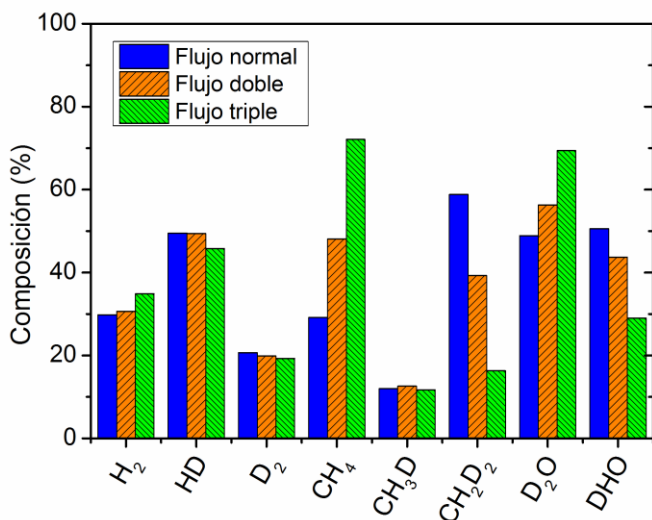


Figura 19. Porcentajes de las diferentes moléculas marcadas detectadas en el gas de salida del reformado húmedo con plasma usando D₂O y CH₄ como reactivos con una corriente de 70 mA y tres flujos de entrada (13.8 cm³ min⁻¹, 27.6 cm³ min⁻¹, 41.4 cm³ min⁻¹).

Con el fin de probar de otra manera la existencia de procesos que, implicando especies intermedias excitadas, son perjudiciales para el rendimiento global de la reacción, hemos comprobado la influencia que tiene añadir oxígeno a la mezcla CH₄/D₂O. Según la Figura 20 a) aumentar la cantidad de oxígeno en la mezcla reactiva –manteniendo constantes los flujos de CH₄ y D₂O– origina una disminución en el número de moléculas de agua que intervienen en el reformado de metano (del 35% al 12% de conversión aproximadamente), mientras que el grado de conversión

de metano se mantiene bastante estable. Al mismo tiempo, la producción de hidrógeno decae como consecuencia de la menor conversión de agua y, por tanto, disminuye la eficiencia energética del proceso, definida como la cantidad de hidrógeno producida por kWh. El hecho de que la conversión de agua disminuya al ir aumentando el flujo de oxígeno en los reactivos indica que el reformado de metano evoluciona progresivamente de una reacción húmeda (25) hacia el proceso oxidativo de la reacción (19). A pesar de ello, el porcentaje de moléculas marcadas de agua y metano que se producen se mantiene aproximadamente constante, lo cual indica que las reacciones inversas y/u otros procesos intermedios ineficientes tienen lugar en la misma proporción sin importar el flujo de oxígeno añadido ni la conversión de agua.

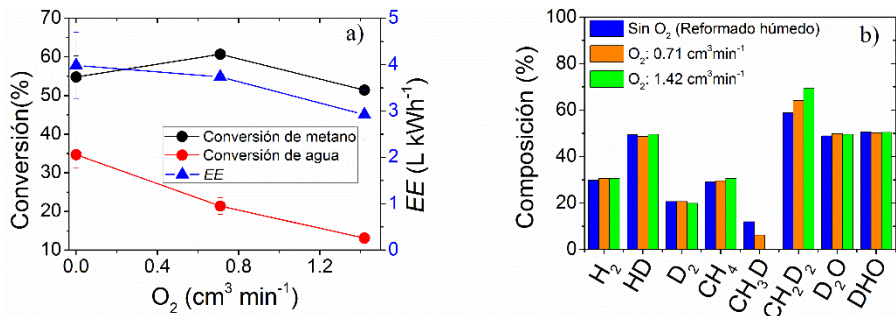


Figura 20. a) Conversiones de metano y agua junto a la eficiencia energética en el proceso de reformado de metano en función del flujo de oxígeno añadido a la mezcla CH₄/D₂O. b) Diagrama de barras mostrando los porcentajes de las moléculas marcadas detectadas en el gas de salida del reactor en función del flujo de oxígeno.

En paralelo, como se observa en la Figura 20 b), el porcentaje de moléculas de D₂O (CH₄) que intercambian átomos de D (H) por átomos de H (D) se remonta al 50% (más del 50%) en todos los casos, independientemente de la importancia relativa de las reacciones (25) y (19). De nuevo, esta figura muestra que la importancia relativa de las reacciones inversas se mantiene prácticamente constante independientemente del flujo de oxígeno introducido. Todos estos hechos sostienen que una parte considerable de la energía del plasma se emplea en inducir reacciones de intercambio

de hidrógeno entre moléculas de reactivos, en lugar de favorecer el reformado de metano de acuerdo a las reacciones (25) y/o (19).

3.4. Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

En este apartado se analiza la eliminación de VOCs (acetona, tolueno, y cloroformo) y metano contenidos en aire mediante reactores *packed-bed*, así como el escalado del reactor para su posible aplicación a nivel industrial. Hemos de destacar que en lo que se refiere a construcción y operación de reactores DBD destinados a objetivos de descontaminación [9, 30, 34, 36, 61-63], el carácter inocuo de los productos resultantes de la descomposición, el consumo de energía y la eficiencia de eliminación son tres aspectos primordiales. En esta línea, incorporar un catalizador en la barrera de *pellets* es una estrategia común para favorecer la oxidación total de los contaminantes orgánicos [21, 64, 65]. Como se verá en los siguientes apartados, en nuestro estudio no se detectan vestigios significativos de subproductos diferentes de CO₂ y H₂O en el gas de salida, por lo que suponemos que los *pellets* de PZT actúan a efectos prácticos como un catalizador que favorece la oxidación y que, por tanto, la inclusión de un material adicional no es necesaria.

El estudio fundamental que nos ocupa en este apartado se centra en los efectos que el diseño del reactor y las condiciones de operación tienen sobre las eficiencias energética y de eliminación de VOCs en procesos de descontaminación. En concreto, se ha comprobado el efecto del tiempo de residencia de las moléculas VOCs y metano en el reactor, el efecto de la frecuencia, y se han probado varias arquitecturas de barrera. Así mismo, se ha llevado a cabo una caracterización eléctrica por medio de simulaciones con los códigos Bolsig+ y COMSOL Multiphysics.

3.4.1. Montaje experimental

Para el estudio de la eliminación de compuestos VOCs usamos tres reactores tal y como se muestra en la Figura 21. Además del reactor estándar (Figura 21 (a)), se

utiliza un reactor con un área de electrodo 16 veces mayor (Figura 21 (c)) para estudiar el efecto del escalado en la eficiencia de eliminación de esos compuestos en aire. Por otra parte, se estudia también el efecto de una arquitectura de barrera totalmente nueva usando el reactor habitual, adhiriendo al electrodo activo un disco ferroeléctrico de niobato de litio (LiNbO_3) de 0.5 mm de espesor (Figura 21 (b)). En todos los casos el espesor de la barrera es de 3 mm y está constituida por *pellets* de PZT con 1.25 mm de diámetro medio. Con la idea de verificar que el uso de material ferroeléctrico en la barrera es crucial para las mejoras de funcionamiento encontradas se han realizado experimentos comparativos utilizando *pellets* dieléctricos de alúmina.

El reactor escalado de mayor tamaño consiste en un dispositivo con la misma configuración que el reactor estándar, pero con un electrodo activo de 30 cm de diámetro. El escalado se utiliza para determinar la influencia de la densidad de potencia y de otros parámetros eléctricos en la eficiencia de eliminación de contaminantes del plasma. Con objeto de comparar de forma adecuada la eficiencia en cada uno de los reactores, el tiempo de residencia del gas se ha mantenido constante en todos los experimentos.

En los tres sistemas se inyectó aire seco (mezcla de oxígeno y nitrógeno sin prácticamente CO_2 residual) como gas de arrastre junto con acetona, tolueno, y cloroformo tomados como ejemplos de VOCs con, respectivamente, átomos de oxígeno, una estructura aromática y átomos de cloro. La concentración de VOCs en el aire introducido en los reactores se ajusta mezclando aire puro con aire saturado conseguido por burbujeo a temperatura ambiente a través de estos compuestos en estado líquido. También hemos incluido el metano en este estudio porque es difícil de oxidar y se puede considerar una referencia en la eliminación de hidrocarburos alifáticos. El metano se mezcla directamente con el gas de arrastre en la proporción requerida. Los flujos típicos usados en los experimentos oscilan entre 100 - 1000 sccm para el reactor estándar y 1600 sccm para el reactor escalado. Las concentraciones de VOCs/metano, mantenidas constantes en todos los experimentos, fueron de 2000 ppm para metano y acetona, 3000 ppm para tolueno, y 4000 ppm para cloroformo.

La eficiencia de eliminación se define como el porcentaje molar de VOC/metano destruido, mientras que la eficiencia energética se calcula como la cantidad de contaminante eliminado por unidad de energía consumida (η , g kWh⁻¹). Hemos preferido esta definición de eficiencia energética en lugar del parámetro más comúnmente empleado –energía de entrada específica o *specific input energy* (J/L) [34]– porque éste último relaciona la energía consumida con el volumen total de gas introducido en el reactor y, en los experimentos de eliminación de VOCs/metano, el volumen total de gas es esencialmente el del gas de arrastre y no el del contaminante.

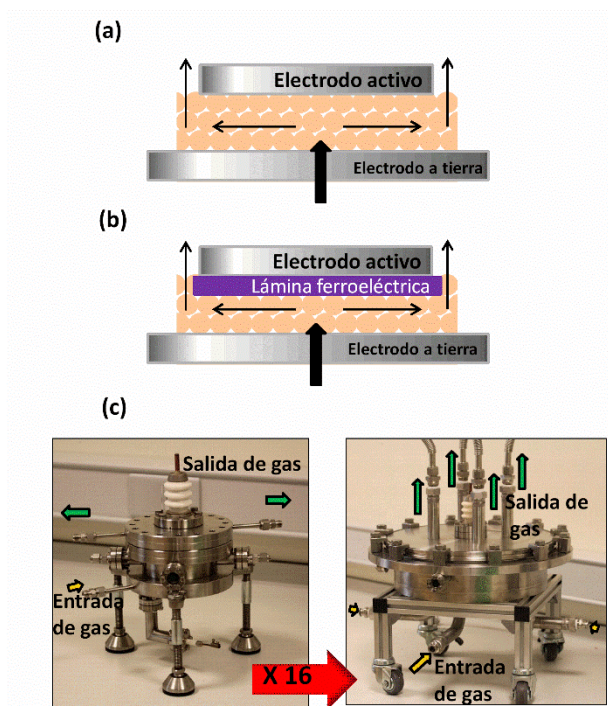


Figura 21. Esquemas de los reactores de placas plano paralelas empleados: (a) reactor estándar con *pellets* ferroeléctricos. (b) Reactor estándar con *pellets* ferroeléctricos y lámina de LiNbO₃ fijada en el electrodo activo. (c) Fotografías del reactor estándar (a la izquierda) y del reactor escalado (a la derecha), éste último con un área de electrodo activo 16 veces superior. Las flechas verdes y amarillas indican la dirección del flujo en cada caso.

La eficiencia de eliminación se determina por espectrometría de masas siguiendo la evolución de la razón masa/carga del contaminante tras encender el plasma. Los datos se recogen una vez que la temperatura –medida por medio de un termopar situado en la pared externa de los reactores– se estabiliza en su valor máximo después de unos 30 minutos de operación (hasta 70 °C al aplicar las potencias más elevadas). El error asociado a las medidas se determina por medio de la repetición de cuatro experimentos del mismo proceso de descontaminación utilizando la distribución *t* de Student. Dentro de los límites de esta técnica, el CO₂ y el H₂O son los únicos productos detectados como resultado del proceso de eliminación de contaminantes, indicando que éste consiste en la combustión completa de las moléculas de contaminante (ver Figura 22). En otras palabras, hay una buena correlación entre las intensidades de los picos de CO₂ y de H₂O y la disminución de los picos correspondientes a las moléculas orgánicas una vez encendido el reactor. En algunos experimentos medimos cantidades ínfimas de NO, atribuido a la reacción directa entre oxígeno y nitrógeno inducida por el plasma. La ausencia en los espectros de masas de compuestos clorados en los experimentos realizados con cloroformo se atribuye a su acumulación en la superficie de los *pellets* ferroeléctricos. La relativamente alta superficie efectiva de los *pellets* (0.74 m² g⁻¹), garantiza tiempos de operación muy elevados antes de que se produzca la saturación de su superficie y su evolución hacia la fase gaseosa.

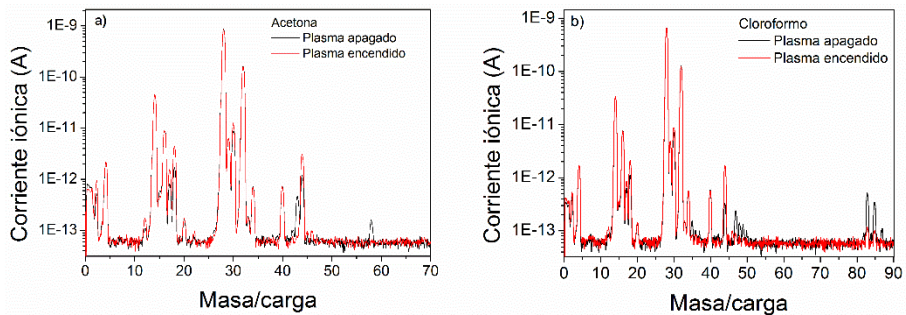


Figura 22. Espectros de masas para un flujo de 300 sccm y a) Acetona o b) Cloroformo como contaminante en el reactor estándar.

La forma de onda del voltaje aplicado es siempre sinusoidal con frecuencias fijadas a 5 kHz y a 1 kHz. En los experimentos realizados con el reactor estándar se usa un voltaje de 3 kV, mientras que en el reactor modificado con la lámina ferroeléctrica hace falta un voltaje más elevado para alcanzar corrientes equivalentes. El reactor escalado opera a voltajes más pequeños para evitar cortocircuitos (ver la Sección 3.4.2). Por tanto, para comparar correctamente las eficiencias de eliminación en todos los reactores, todos los experimentos se realizan con valores de corriente parecidos. Las señales $V(t)$ e $I(t)$ se describen como curvas de tipo sinusoidal modificadas con un pequeño desfase entre ellas (Figura 23) y sin señal alguna de microdescargas, a diferencia de lo que ocurre en otros procesos gaseosos en DBD en los que sí se producen microdescargas [34, 46, 50, 66, 67]. Esta diferencia se debe atribuir a la configuración de nuestro reactor (la corta distancia entre electrodos y el tamaño de los *pellets*), la frecuencia utilizada, y la formación de un plasma homogéneo entre los *pellets* ferroeléctricos irregulares que llenan todo el espacio que hay entre los electrodos.

La carga instantánea transferida, la potencia y la capacidad se determinan tal y como se explicó en la Sección 3.1.1. c).

La densidad de corriente, J , se calcula como se indica en [45]

$$J = I / (\alpha A) \quad (28)$$

donde A es el área del electrodo del reactor, α es la fracción de huecos (suponiendo una estructura perfecta *packed-bed* $\alpha = 0.09$) e I es el valor cuadrático medio o RMS de $I(t)$. De la misma manera, la densidad de potencia, P_d , se calcula teniendo en cuenta la fracción de huecos α

$$P_d = P / (\alpha A) \quad (29)$$

En descargas a alta presión la densidad electrónica del plasma se puede aproximar empleando la ecuación de transporte electrónica

$$n_e = J / (e \mu_e E_0) \quad (30)$$

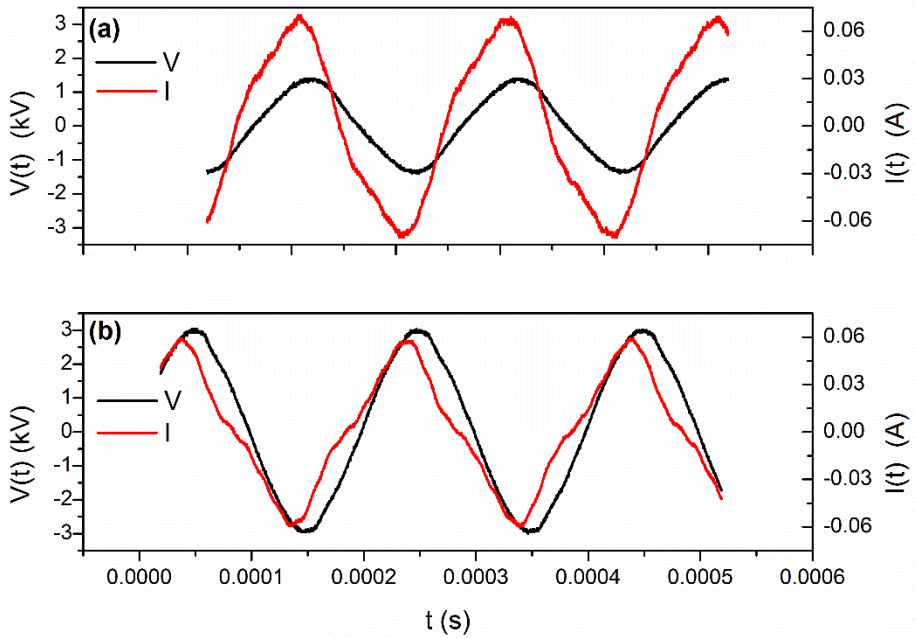


Figura 23. (a) Curvas $V(t)$ e $I(t)$ medidas a 5 kHz en el reactor escalado. (b) Ídem para el reactor estándar. Mezcla gaseosa de entrada: aire seco y metano.

donde e es la carga del electrón, E_0 es la intensidad de campo eléctrico y μ_e la movilidad electrónica calculada según el código Bolsig+ [68]. La energía promedio electrónica, ε_0 , también se estima con el código Bolsig+. Este código resuelve la ecuación de Boltzmann usando como parámetros de entrada la composición del gas de entrada y el campo eléctrico reducido aplicado, E_0/N , siendo N la densidad de gas expresada en número de moléculas por unidad de volumen. El campo eléctrico, E_0 , se calcula según la ecuación

$$E_0 = (1/3)(V_{\max} / d_{\max}) \quad (31)$$

donde V_{\max} es la amplitud del voltaje aplicado $V(t)$, y d_{\max} la máxima distancia entre *pellets* considerada como 0.7 veces su radio medio. Esta consideración se justifica por la suposición de que los *pellets* se agrupan formando una estructura hexagonal compacta (HCP) perfecta. La fracción 1/3 se debe a las tres franjas de plasma definidas por las dos capas de *pellets* ferroeléctricos –alojadas en el espacio que queda

entre electrodos– y a lo largo de las cuales cae el voltaje (ver Figura 24). Esta aproximación subestima considerablemente el valor real del campo eléctrico en los huecos que quedan entre los *pellets*, pero proporciona valores de referencia para poder seguir su variación al cambiar las condiciones experimentales. Para adquirir una visión cualitativa más clara de la distribución de campo eléctrico entre los *pellets* ferroeléctricos y entre éstos y los electrodos se han realizado simulaciones con el software COMSOL Multiphysics [69]. Estas simulaciones proporcionan la distribución de campo a través de los *pellets* y entre ellos en función de su permitividad, y se apoyan en la resolución de la ecuación de Poisson en las barreras ferroeléctricas presentes en el sistema en ausencia de plasma. La composición y dimensiones de los materiales ferroeléctricos utilizados en estas simulaciones son similares a las de nuestro dispositivo experimental.

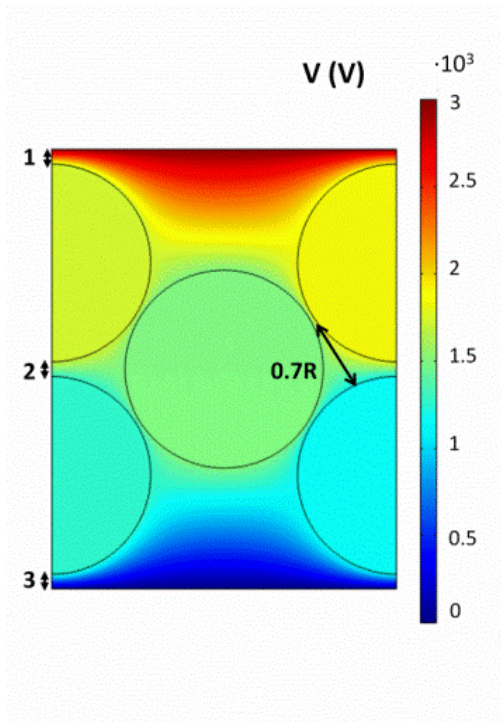


Figura 24. Caída de tensión en una barrera ferroeléctrica constituida por dos capas de *pellets* ferroeléctricos. Se indican explícitamente las tres regiones de plasma en las que se produce la caída de tensión, señaladas como “1”, “2” y “3”. La máxima separación entre *pellets* es de $0.7R$, siendo R el radio de los mismos. El voltaje externo aplicado es de 3 kV.

3.4.2. Eficiencia de eliminación

En la mayoría de trabajos que versan sobre la eliminación de contaminantes en aire por medio de plasmas *packed-bed*, el reactor posee una configuración cilíndrica y no se realizan estudios sistemáticos variando la geometría y/o el tamaño del reactor [21, 70-73]. En esta sección reportamos la eficiencia del proceso para distintos tiempos de residencia en el reactor estándar, así como al aumentar el área de los electrodos en una configuración de placas plano paralelas para un tiempo de residencia constante de 2 s. La Figura 25 muestra un conjunto de valores, expresados en tanto por ciento, de eficiencia de eliminación de VOC/metano en función del tiempo de residencia para el reactor estándar lleno con *pellets* de PZT. Estos experimentos se llevan a cabo a un voltaje de 3 kV y una frecuencia de 5 kHz, condiciones que proporcionan una corriente de 70 mA y una densidad de potencia de 20.6 W cm^{-2} . Con un flujo de 100 sccm se obtiene prácticamente el 100% de eficiencia de eliminación de acetona, cloroformo y tolueno mientras que para el metano sólo se llega al 50%. La eficiencia de descomposición siempre baja para tiempos de residencia más pequeños, aunque el perfil de la evolución depende del tipo de contaminante: para tolueno, acetona y cloroformo disminuye de una forma bastante lenta hasta un tiempo de residencia de 0.7 s, siendo la disminución más acusada para tiempos de residencia menores. Sin embargo, para el metano el descenso en la eficiencia de eliminación es continuo al disminuir el tiempo de residencia. Los dos puntos con forma de estrella de la gráfica corresponden al reactor escalado de mayor tamaño trabajando a 1.5 kV, 5 kHz y una corriente análoga de 70 mA, el máximo valor alcanzable con este reactor antes de que se produzca el cortocircuito eléctrico. Ya que el reactor escalado no se puede operar a voltajes superiores, este valor máximo de corriente permitida debería implicar la máxima eficiencia de eliminación alcanzable (para una comparación de resultados adecuada, este hecho también impuso operar el reactor estándar a la misma corriente de 70 mA). Para el reactor escalado estas condiciones generan una densidad de potencia de 0.6 W cm^{-2} y un porcentaje de eliminación bastante pequeño que demuestra claramente su ineficiencia.

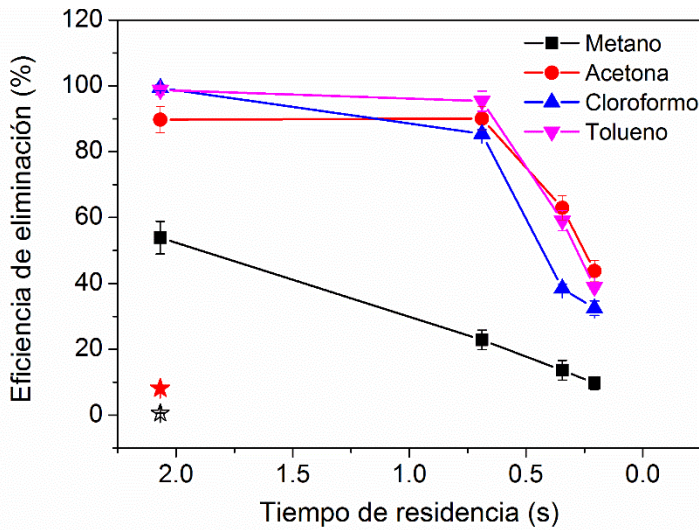


Figura 25. Representación de los porcentajes de eliminación de VOC/metano en función del tiempo de residencia para los cuatro contaminantes elegidos para el análisis. Se presentan datos procedentes del reactor estándar (puntos unidos con líneas) y del reactor escalado (estrellas) a 5 kHz. Las estrellas rellenas y huecas corresponden a acetona y metano, respectivamente.

La mayoría de los estudios en la literatura sobre reactores *packed-bed* utilizados para la eliminación de VOCs y otras reacciones usan *pellets* de BaTiO₃ o vidrio como material para la barrera [34, 62, 64, 66, 74, 75], mientras que los trabajos que usan materiales menos comunes son menos abundantes [21, 22]. Al elegir en esta investigación PZT en lugar de BaTiO₃, con una permitividad de 1300 frente a 1900 para el PZT, se quiso evitar el posible mal funcionamiento del reactor en el caso de que su temperatura interna alcanzara la temperatura de transición de fase de Curie del BaTiO₃ -120 °C tal y como se obtuvo por calorimetría de barrido diferencial o DSC (TA Instruments Q600)-, que está próxima a los 70 °C medidos experimentalmente en las paredes del reactor en condiciones de operación estacionarias y probablemente sea muy superior en el interior del reactor. Además, para otras reacciones llevadas a cabo con este diseño experimental hemos confirmado que el PZT presenta un mejor comportamiento [22]. Para intentar determinar la importancia de utilizar PZT como

material ferroeléctrico para aumentar la eficiencia del proceso, hemos realizado una serie de experimentos comparativos con el reactor estándar y *pellets* de Al_2O_3 . A pesar de que los parámetros de operación son los mismos que con los *pellets* ferroeléctricos –5 kHz y 3 kV– la corriente medida es mucho más baja en este caso (12.6 mA ó 2.6 W cm^{-2} , el reactor sufre cortocircuito para voltajes superiores a 3 kV haciendo imposible comparar a densidades de potencia constantes). El porcentaje de eliminación de contaminante en estos experimentos es despreciable: por ejemplo, con un tiempo de residencia de 2 s no se aprecia eliminación de metano alguna. De acuerdo con otros autores [45] atribuimos este resultado a la baja constante dieléctrica del Al_2O_3 .

3.4.3. Eficiencia energética

La frecuencia de trabajo fue primordial para controlar el rendimiento del reactor. En general, bajar la frecuencia a tensión constante produce una menor densidad de corriente que, sorprendentemente, no produce una disminución equivalente ni en la eficiencia energética ni en la eficiencia de la eliminación de VOCs. Esto se ve de forma clara en los datos de la Tabla 7 que comparan resultados para un tiempo de residencia de 2 s a dos frecuencias distintas, 5 kHz (70 mA, densidad de potencia equivalente de 20.6 W cm^{-2}) y 1 kHz (13 mA, densidad de potencia equivalente de 2.4 W cm^{-2}) a un mismo voltaje de 3 kV. La primera afirmación que podemos hacer a partir de esta comparación es que aunque el porcentaje de conversión disminuye a 1 kHz ($15 \pm 2\%$, $58 \pm 4\%$, $21.8 \pm 1.6\%$ y $65 \pm 2\%$ para CH_4 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CHCl_3 y C_7H_8 , respectivamente) frente a las medidas a 5 kHz (datos en la Figura 25), la eficiencia energética η es mucho mayor al operar el reactor estándar a la frecuencia más baja.

Los datos presentados en esta tabla confirmaron el bajo rendimiento del reactor escalado: sólo con acetona a 5 kHz la eficiencia η tiene un valor superior a pesar de presentar una eficiencia de eliminación mucho más baja en comparación con el reactor estándar (Figura 25). Debemos enfatizar que, debido a que el tiempo de residencia y la concentración de contaminante son constantes para los dos reactores, la cantidad de VOC/metano que circula por unidad de tiempo a través del reactor

escalado es 16 veces superior y, por tanto, las eficiencias serían similares sólo si se hubiera obtenido una eficiencia energética 16 veces más grande en el caso del reactor escalado.

Tabla 7. Datos de eficiencia energética en diferentes condiciones de operación para los reactores estándar y escalado.

	Eficiencia energética, η (g kWh ⁻¹)		
	Reactor estándar		Reactor escalado
	5 kHz	1 kHz	5 kHz
CH ₄	0.070 ± 0.006	0.14 ± 0.02	0.021 ± 0.003
C ₃ H ₆ O	0.38 ± 0.02	1.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1
CHCl ₃	1.94 ± 0.02	3.0 ± 0.2	-
C ₇ H ₈	0.87 ± 0.01	5.4 ± 0.2	-

En el diagrama de barras de la Figura 26 se muestran las eficiencias de eliminación obtenidas cuando el reactor estándar incorpora una lámina de material ferroeléctrico con una corriente de 13 mA, una densidad de potencia de 2.8 W cm⁻², un voltaje de operación de 4 kV y una frecuencia de 1 kHz. La inclusión de una lámina de ferroeléctrico produce un incremento sustancial en la eficiencia de eliminación, sobre todo en los casos del cloroformo, la acetona y el tolueno, y un aumento en la eficiencia energética que alcanza valores de 0.16 ± 0.01, 2.05 ± 0.08, 5.7 ± 0.3 y 5.6 ± 0.2 g kWh⁻¹ para CH₄, C₃H₆O, CHCl₃ y C₇H₈ respectivamente, valores que son superiores a los obtenidos sin lámina de ferroeléctrico (ver Tabla 7). Por lo que sabemos, nunca se ha publicado un enfoque similar combinando láminas ferroeléctricas y *pellets*. También es remarcable que las mejoras observadas se deban atribuir a la naturaleza ferroeléctrica de la placa: en experimentos equivalentes realizados con una lámina dieléctrica (cuarzo) los voltajes necesarios para encender el plasma fueron superiores y la baja corriente generada originó una eliminación de contaminantes despreciable.

En general nuestros resultados concuerdan con los de otros trabajos recientes de reactores *packed-bed*. Por ejemplo, se han publicado eficiencias de eliminación

parecidas en los casos de acetona y tolueno [36, 63, 64, 76], mientras que para el metano nuestro porcentaje de eliminación es mayor que cualquier otro previamente publicado [50, 77]. Recientemente, usando una microdescarga en cátodo hueco, Jiang et al. [78] han conseguido una eliminación de metano del 80%, aplicando 0.5 kV y una potencia muy baja. Este resultado confirma una clara dependencia entre conversión y tamaño de reactor, y sugiere la posibilidad de incrementar la eficiencia del proceso incorporando una lámina de ferroeléctrico en una agrupación de dispositivos DBD pequeños o de microplasma, como ya se ha intentado con dispositivos de microdescarga en cátodo hueco trabajando en paralelo [79].

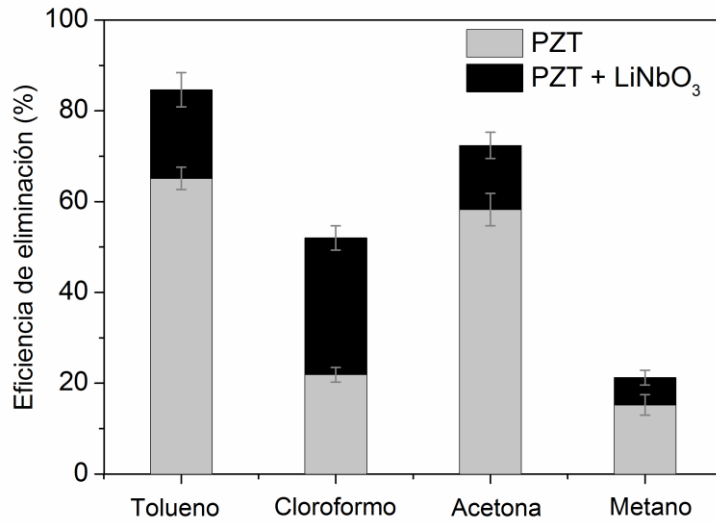


Figura 26. Comparación de los porcentajes de eliminación de los contaminantes estudiados descompuestos en el reactor estándar a 1 kHz con y sin lámina de ferroeléctrico LiNbO₃ (flujo: 100 sccm, tiempo de residencia: 2 s).

3.4.4. Caracterización eléctrica. Energía y densidad electrónicas

Las eficiencias de eliminación presentadas se pueden justificar a partir del comportamiento eléctrico del reactor. La Figura 27 muestra una representación de las

curvas de Lissajous modificadas, realizada para valores de la carga acumulada por unidad de área para los reactores escalado y estándar trabajando en las condiciones señaladas en la Tabla 7. A partir de estas curvas es posible estimar la capacidad del dieléctrico del sistema C_d [80]. Los valores obtenidos aparecen en la Tabla 8 y muestran la existencia de una correlación inversa entre la eficiencia energética (ver Tabla 7) y la capacidad. Además, esta última magnitud decrece para el reactor estándar cuando se opera a bajas frecuencias, e incluso más cuando se introduce una lámina de ferroeléctrico. Dado que estas medidas se realizaron para valores de corriente similares, la menor capacidad encontrada con la lámina sugiere que el mayor voltaje requerido contribuye a aumentar tanto la energía de los electrones como la eficiencia de eliminación. Volveremos a este punto más adelante en esta misma sección.

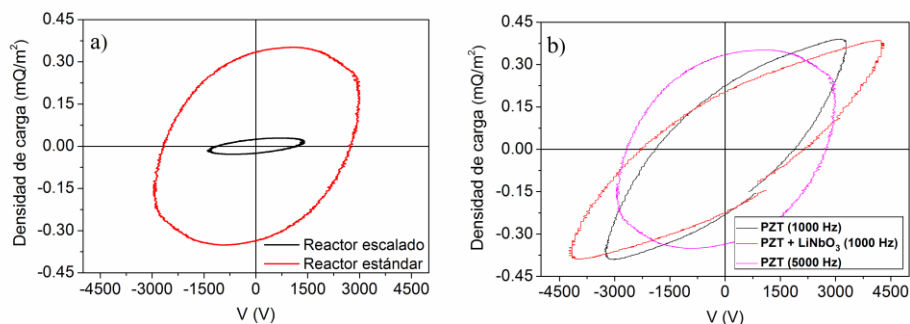


Figura 27. Curvas de Lissajous expresadas en términos de densidad de carga (carga por unidad de área del electrodo) para los reactores y condiciones de trabajo examinados. a) Reactores escalado y estándar trabajando a 5 kHz. b) Reactor estándar con y sin lámina de ferroeléctrico operando a las frecuencias indicadas. Mezcla de gas: aire seco y metano.

Las curvas de Lissajous nos dan otras pistas interesantes sobre el funcionamiento del sistema [80]. Por ejemplo, la comparación entre los reactores estándar y escalado a una frecuencia de 5 kHz en la Figura 27 a) demuestra que en el primer caso la carga máxima acumulada por unidad de área es significativamente superior (0.352 vs 0.029 mC m^{-2}), y que hace falta un voltaje dos veces superior para alcanzar corrientes

similares (70 mA). De acuerdo con otros estudios [14, 81], esta diferencia indica que la energía promedio de los electrones, que debe ser proporcional al campo eléctrico reducido E/N (siendo E el campo eléctrico y N la concentración de partículas neutras) y, por tanto, al voltaje aplicado, es menor en el reactor escalado. Las curvas de Lissajous en la Figura 27 b), correspondientes al reactor estándar con (a 1 kHz) y sin (a 1 y 5 kHz) lámina ferroeléctrica, muestran que el voltaje máximo aplicado es mayor con la lámina, corroborando de esta manera que la energía promedio de los electrones del plasma es más alta en este caso. Como se sugirió anteriormente, atribuimos este efecto a una intensificación del campo eléctrico por efectos de polarización en las proximidades de la placa [82]. El hecho de incorporar la lámina ferroeléctrica no altera la forma de las curvas $I(t)$ y $V(t)$, pero hace necesario un voltaje superior para mantener constante la corriente de la descarga (véase Figura 28).

Tabla 8. Valores de C_d para reactores y condiciones de operación específicas.

	C_d (nF)
5 kHz	1.6
1 kHz	1.0
1 kHz + LiNbO ₃	0.7
5 kHz (reactor escalado)	13.5**

** En este caso particular, la estimación de la capacidad no es inmediata debido a la forma redondeada de la curva de Lissajous en la Figura 27 a), este valor se obtiene de manera muy aproximada

En la Figura 27 b) se observa un redondeo de la Figura de Lissajous al ir subiendo la frecuencia. Puesto que los efectos de la frecuencia sobre la constante dieléctrica son despreciables [83-85], atribuimos esta variación a cambios en la constante dieléctrica del PZT con la temperatura [83, 86-90]. Variaciones particularmente importantes ocurrirán a la frecuencia más alta (5 kHz), a la que la temperatura de las paredes del reactor alcanza 70 °C en condiciones estacionarias. Otros autores han publicado cambios similares en la forma de las curvas de Lissajous y los han atribuido a modificaciones en el comportamiento resistivo o capacitivo del reactor [90, 91].

El porcentaje de eliminación de contaminante y la eficiencia energética deben depender tanto de la densidad electrónica del plasma como de la energía media de los

electrones. Estos parámetros se han calculado utilizando el código Bolsig+ para los diferentes montajes de reactor –reactor estándar con y sin lámina de ferroeléctrico y reactor escalado– y contaminantes. Los valores de campo eléctrico E_0 usados como parámetro de entrada para el código Bolsig+ se encuentran en la Tabla 9. A pesar de que estos valores sólo se pueden tener en cuenta para fines comparativos, nos están indicando que E_0 es más elevado en el caso del reactor estándar que en el caso del reactor escalado e incluso más elevado al incorporar la lámina de ferroeléctrico en el primer caso.

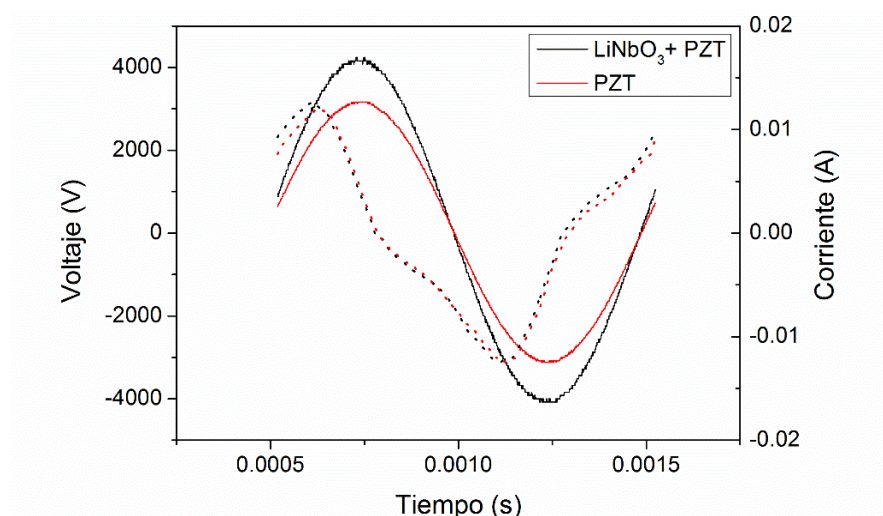


Figura 28. Curvas $V(t)$ e $I(t)$ para el reactor estándar con y sin lámina de niobato de litio. La línea continua corresponde al voltaje y la línea discontinua a la corriente.

Tabla 9. Campo eléctrico estimado, E_0 , y energía electrónica determinada mediante el código Bolsig+ para los reactores estándar y escalado, con y sin lámina de ferroeléctrico en el primer caso (2000 ppm de CH_4).

	E_0 (V/m)($\cdot 10^6$)	ϵ_0 (eV)
5 kHz	2.3	3.1
1 kHz	2.3	3.1
1 kHz + LiNbO_3	3.0	4.5
5 kHz (reactor escalado)	1.1	1.3

Por medio del software COMSOL Multiphysics se ha realizado una estimación más aproximada de la distribución de campo eléctrico dentro del reactor [69] considerando *pellets* esféricos. Otros autores han empleado este software para estimar la distribución de campo eléctrico en diferentes sistemas [92-94], incluyendo reactores *packed-bed* [95]. En nuestro caso, hemos utilizado esta herramienta de simulación para analizar la aparición de puntos de alta intensidad de campo eléctrico entre los *pellets* ferroeléctricos y los cambios que sufre el campo eléctrico al incluir el disco de LiNbO_3 en el reactor. La Figura 29 muestra los resultados obtenidos para el reactor estándar con y sin lámina de ferroeléctrico. Se observa que el campo eléctrico alcanza su valor máximo en los puntos de contacto entre *pellets*, aumentando incluso un 25% en estos puntos cuando se introduce la lámina de ferroeléctrico en la simulación. De forma análoga, simulaciones realizadas con *pellets* dieléctricos también muestran que la intensidad de campo aumenta en los puntos de contacto entre los mismos [95]. Es importante mencionar que los valores de E_0 presentados en la Tabla 9, en ausencia/presencia de lámina ferroeléctrica, siguen una tendencia similar a la distribución de campo eléctrico en la Figura 29 aunque el valor real difiera: a 3 kV sin lámina ferroeléctrica el campo eléctrico calculado en el punto de mayor intensidad es un orden de magnitud mayor que el valor E_0 de la Tabla 9. Para explicar los valores de las eficiencias con y sin lámina de LiNbO_3 presentadas en la Figura 26, proponemos que el intenso campo eléctrico que se origina en los espacios más estrechos que hay entre los *pellets* al incorporar el disco ferroeléctrico da lugar a electrones de mayor energía y, por tanto, más eficientes para la eliminación de VOCs. En las simulaciones llevadas a cabo con *pellets* de alúmina se obtuvo un campo eléctrico de muy baja intensidad en los puntos en los que antes se originaba el campo de mayor valor, de acuerdo con la baja constante dieléctrica de este material (véase Figura 30). Este cálculo explicaría la baja eficiencia de eliminación obtenida cuando el reactor se rellena con *pellets* de alúmina.

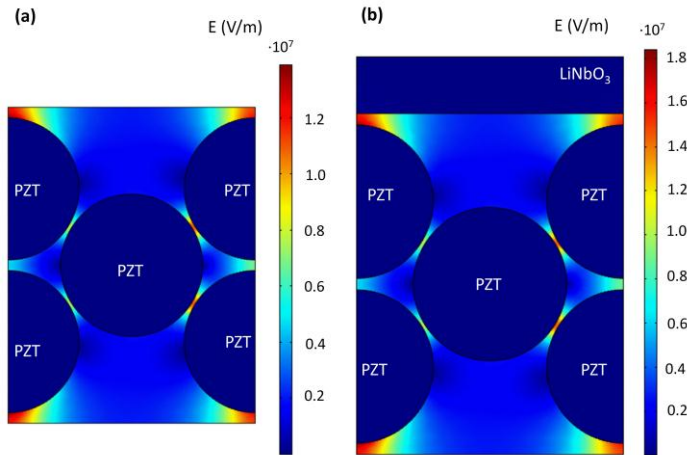


Figura 29. Distribución de campo eléctrico para el reactor estándar (a) y modificado añadiendo una lámina de LiNbO₃ (b). Parámetros de entrada: (a) $V = 3$ kV, (b) $V = 4$ kV. Material ferroeléctrico: *pellets* de PZT.

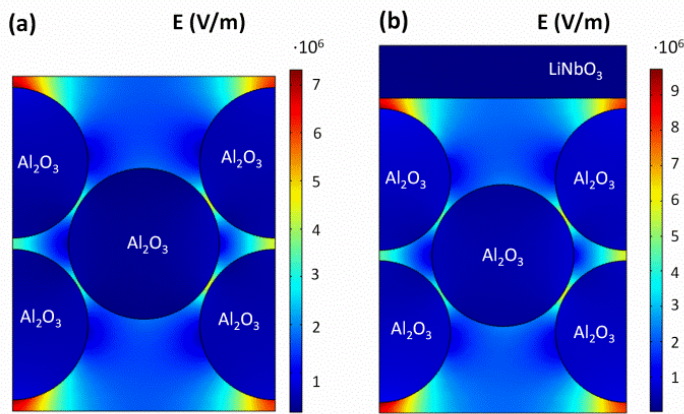


Figura 30. Distribución de campo eléctrico en una barrera *packed-bed* constituida por *pellets* de alúmina en el reactor estándar sin (a) y con lámina de ferroeléctrico (b). Tensión aplicada: (a) $V = 3$ kV, (b) $V = 4$ kV.

La Tabla 9 también incluye la energía electrónica media ε_0 calculada con el código Bolsig+. Tal y como sugieren las simulaciones con COMSOL, hay que relacionar el aumento observado en la energía de los electrones al incorporar la lámina de ferroeléctrico con una intensificación local del campo eléctrico en los pequeños huecos formados entre los *pellets* ferroeléctricos. Mediante el empleo de herramientas de simulación parecidas, Bogaerts et al. [82, 95, 96] y Kang et al. [97] han demostrado la importancia que, sobre distintos parámetros de plasma (campo eléctrico, temperatura electrónica, densidad electrónica), tiene la intensificación del campo eléctrico en aquellas zonas próximas a los puntos de contactos entre *pellets*. Con plasmas de nitrógeno, Takaki et al. [45] han demostrado que todos los parámetros del plasma aumentan con la constante dieléctrica de los *pellets* y con el voltaje aplicado. Apoyándose en estas ideas, Van Laer et al. [82] destacaron lo importante que puede ser situar catalizadores en esos pequeños huecos entre *pellets*.

Otra magnitud eléctrica importante a la hora de controlar la eficiencia del plasma es la densidad electrónica, que también se puede estimar usando el código Bolsig+. El diagrama de barras de la Figura 31 revela que la densidad electrónica de menor valor se obtiene con el reactor escalado operando a 5 kHz, seguida por la del reactor estándar modificado con la lámina ferroeléctrica trabajando a 1 kHz. En este caso, sorprendentemente, la densidad electrónica fue ligeramente menor que en el reactor estándar sin modificar. De forma aproximada, las densidades electrónicas calculadas siguen la misma tendencia que las densidades de potencia utilizadas en los experimentos, esto es, 20.6 y 2.4 W cm⁻² a 5 y 1 kHz en el reactor estándar, y 0.6 W cm⁻² en el reactor escalado a 5 kHz. Considerando conjuntamente los datos de densidad electrónica y de eficiencia energética de la Tabla 7 parece que, a pesar de la densidad electrónica similar o incluso más pequeña obtenida en el reactor estándar con la lámina ferroeléctrica incorporada, en este caso los electrones del plasma deben ser más eficientes para activar las reacciones de eliminación. Tentativamente, proponemos que una mayor energía electrónica promueve de forma más efectiva la activación de los procesos de descomposición de contaminantes. Esta hipótesis concuerda con las afirmaciones cualitativas realizadas acerca de las energías electrónicas deducidas a partir de las figuras de Lissajous, en las que influye de forma importante el voltaje aplicado, y sobre el valor de las energías electrónicas medias

calculadas a partir del código Bolsig+ presentadas en la Tabla 9 (insistimos en que estos valores sólo deben considerarse con fines comparativos ya que no representan una evaluación exacta de esa magnitud). Es importante recalcar que las energías que aparecen en la Tabla 9 son valores medios, con lo que los electrones que se encuentren en la cola de la función de distribución de energía electrónica tendrán energías superiores (10 eV o más). Estos electrones serían los responsables de la descomposición directa de VOCs a través de procesos de disociación y/o de excitación electrónica [36, 98]. Además, estos electrones de alta energía promoverían otros procesos como la disociación directa del oxígeno (energías del orden de 5.5 eV) y la excitación electrónica de la molécula de nitrógeno, que serían pasos preliminares para una oxidación efectiva de los contaminantes. En concreto, la disociación del oxígeno interviene en la destrucción del VOC por oxidación directa, mientras que la excitación electrónica del nitrógeno podría promover la disociación del VOC inducida por colisión con especies excitadas. Por otra parte, los procesos de excitación vibracional, que conllevan energías del orden de 1 eV [5], apenas producirían la combustión y eliminación de contaminantes que tienen lugar en nuestros experimentos.

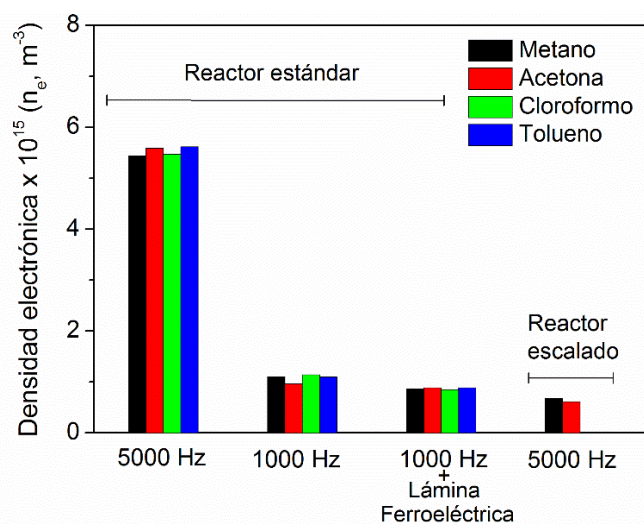


Figura 31. Densidades electrónicas calculadas para diferentes contaminantes y configuraciones de reactor tal y como se indica en la gráfica (flujo total: 100 sccm).

3.5. Producción de amoníaco

En este último aparatado se aborda el estudio de la producción de amoníaco mediante descargas DBD usando como gases reactivos únicamente nitrógeno e hidrógeno. Se ha realizado un análisis detallado de los parámetros que contribuyen a aumentar la eficiencia energética del proceso y la conversión de nitrógeno. En esta línea, los diferentes experimentos realizados incluyen barridos en frecuencia a voltaje constante para diferentes espesores de barrera y tamaño de *pellets*. Para los *pellets* de mayor tamaño se han ejecutado barridos en frecuencia a dos tensiones diferentes. Al igual que en la sección de eliminación de VOCs, se han empleado los códigos Bolsig+ y COMSOL Multiphysics para hacer una caracterización eléctrica consistente en cálculos de energía y densidad electrónicas, así como de la distribución de campo eléctrico entre *pellets* de diferente tamaño.

3.5.1. Montaje experimental

La Figura 32 muestra un esquema del montaje experimental utilizado para la producción de amoníaco. El espacio ajustable entre los electrodos, fijado a 3 y 10 mm, se ha rellenado con *pellets* de PZT con distintas distribuciones de tamaños con el fin de estudiar el efecto que tiene el diámetro de los *pellets* ferroeléctricos en la producción de amoníaco. El empleo de *pellets* de PZT viene justificado por un trabajo previo del grupo de investigación [22] en el que se demostró que, para la producción de amoníaco, estos *pellets* son más efectivos que los de BaTiO₃ de tamaño similar.

Los experimentos se realizaron cuando las paredes del reactor alcanzaron una temperatura de 60 °C, mantenida mediante refrigeración por corriente de aire. La refrigeración necesaria cambia según el experimento concreto dado que el grado de calentamiento Joule depende de la frecuencia de operación del plasma. La luz emitida por la descarga se capta por medio de una fibra óptica (véase Figura 32) y se analiza mediante espectros de emisión óptica recogidos con un monocromador Jobin-Yvon

FHR640, tal y como se detalla en la Sección 3.1.1.b). Los espectros se registraron para descargas producidas a diferentes frecuencias manteniendo el voltaje constante. El espesor de la barrera es de 10 mm en todos los casos puesto que, debido a limitaciones de posicionamiento óptico de la fibra, no es posible hacer medidas espectrales con espesores menores.

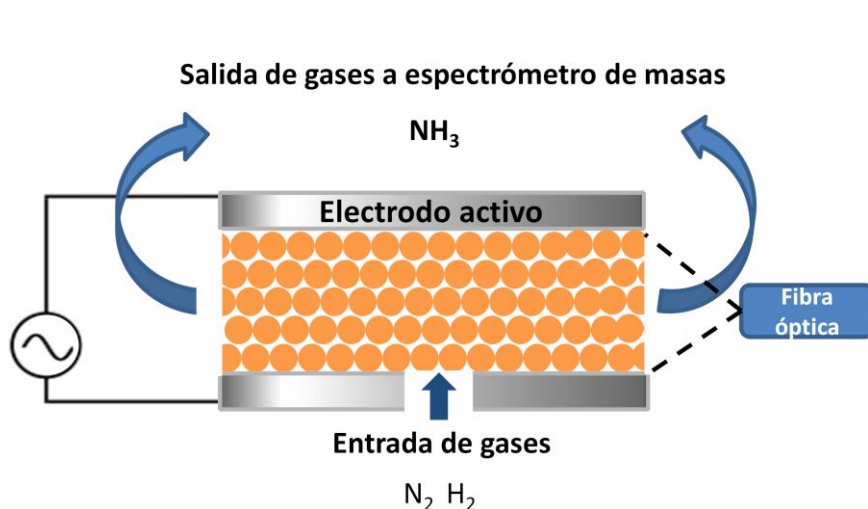


Figura 32. Esquema del montaje experimental empleado en la producción de amoníaco.

La frecuencia de operación varía entre 500 y 5000 Hz con voltajes aplicados entre 2.5 y 5.5 kV, dependiendo del tamaño de los *pellets* y del espesor de la barrera. Como viene siendo habitual, la potencia aplicada se determina a partir del área de las figuras de Lissajous [44]. Esto permite el cálculo de la eficiencia energética del proceso, definida en este caso como la producción de amoníaco por unidad de energía consumida (g kWh^{-1}). El grado de producción de amoníaco se da en términos de porcentaje de nitrógeno reaccionado, expresado como N_2 (%), esto es, el porcentaje de moléculas de nitrógeno convertidas en amoníaco. Este porcentaje se puede estimar a partir de los flujos de entrada de N_2 y de salida de NH_3 según la siguiente expresión

$$Y_{N_2} = 100 \dot{M}_{NH_3} / 2\dot{M}_{N_2} \quad (32)$$

donde \dot{M} denota el flujo másico de estos dos gases.

La movilidad (μ_e) y energía promedio de los electrones (ε_0) se obtienen por medio del código Bolsig+ [68]. Al igual que en la sección dedicada a la eliminación de VOCs, la distribución de campo eléctrico en ausencia de plasma se simula a través del software COMSOL Multiphysics [69] para diferentes tamaños de *pellets* de PZT, considerados esferas, con un espesor de barrera constante (10 mm). La densidad electrónica (n_e) se obtuvo a partir de la ecuación (30) suponiendo que ésta es aplicable en una descarga a alta presión. De acuerdo con [45], la densidad de corriente J se calcula suponiendo que los *pellets* de PZT se agrupan formando una red hexagonal compacta (HCP) utilizando la ecuación (28).

En el reactor se inyectó una mezcla estequiométrica 1:3 de $N_2:H_2$ con un flujo total que varía entre 5.7 y 76.7 sccm. Suponiendo que los *pellets* constituyen una red HCP, estos flujos corresponden a tiempos de residencia del gas dentro de la región de plasma comprendidos entre 121 y 9 s. En la mayoría de los experimentos, si no se menciona lo contrario, el flujo se mantiene constante a un valor de 11.5 sccm (tiempo de residencia de 60 s). Se usa una proporción de reactivos 1:3 porque en un estudio anterior llevado a cabo en nuestro grupo de investigación [22] se comprobó que era la que producía las conversiones más elevadas. En todos los casos el error en la medida de la conversión de nitrógeno fue del orden del 10%.

3.5.2. Efecto de la frecuencia de operación

En un primer conjunto de experimentos se cambió la frecuencia del voltaje aplicado entre 500 y 5000 Hz para dos configuraciones de reactor caracterizadas por separaciones entre electrodos de 3 y 10 mm, con un tamaño de *pellet* común comprendido entre 0.5 y 2 mm. Los voltajes aplicados para los dos espesores de barrera fueron 2.5 kV y 5.5 kV, respectivamente. Se eligieron estos voltajes porque dieron las eficiencias más altas en un trabajo previamente realizado en el grupo de investigación, en el que se estudió el efecto de la tensión aplicada [22]. De la

Figura 33 a) y b) resulta evidente que la conversión aumenta de forma prácticamente lineal hasta casi el 7% en las dos configuraciones. La eficiencia energética es más alta para la barrera más pequeña, aunque en ambos casos se produce un descenso al aumentar la frecuencia de trabajo. La conversión máxima de N_2 del 7% obtenida a 5000 Hz supera notablemente el valor máximo conseguido previamente a 6 kV y 500 Hz [22]. Hasta donde sabemos, esta conversión sobrepasa la conseguida con anterioridad por otros autores [38, 39] y, en concreto, las publicadas por Bai et al. (1.25%) [99], Hong et al. (4.2% usando Ar como gas de arrastre) [100], Peng et al. (4% aproximadamente) [101] y Hong et al. (2%) [28].

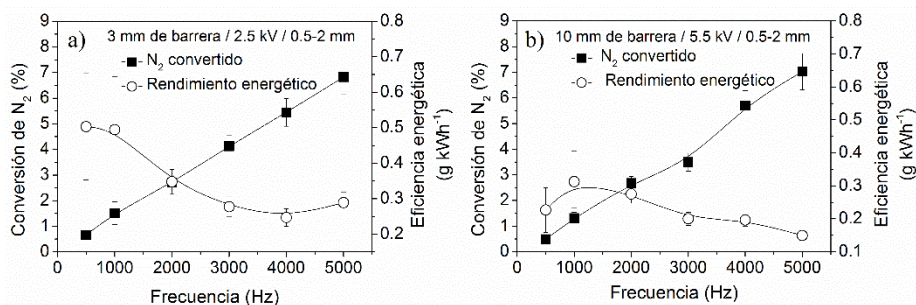


Figura 33. Conversión de N_2 y eficiencia energética en función de la frecuencia. Los espesores de barrera son 3 mm en a) y 10 mm en b), con tensiones aplicadas de 2.5 kV y 5.5 kV, respectivamente. El tamaño de los *pellets* se encuentra en un rango 0.5-2 mm.

También se realizaron experimentos con *pellets* de 2-3 mm de diámetro, una barrera de 10 mm de espesor y voltajes aplicados de 4.1 kV y 5.5 kV. La variación de la frecuencia en estas condiciones de trabajo produce las conversiones y las eficiencias energéticas que aparecen en la Figura 34. Para ambos voltajes la conversión aumenta con la frecuencia: con 4.1 kV aplicados el efecto es muy pronunciado para frecuencias por encima de los 2000 Hz. Al igual que ocurre en los resultados de la Figura 33, el aumento de la conversión va unido al descenso de la eficiencia energética. Es particularmente notable que en este caso al incrementar el voltaje de operación a 5.5 kV se produce una mejora considerable en la conversión conforme aumenta la frecuencia. En concreto, se alcanza el 7.2% de conversión a 2000 Hz. Con

este tamaño de *pellet* no se pudieron hacer medidas a frecuencias superiores porque se producían arcos de corriente entre los dos electrodos, haciendo imposible conseguir una descarga estable. Esto representa un descubrimiento muy prometedor que nos indica el camino a seguir en futuras investigaciones: se deberían poder conseguir conversiones incluso superiores al 7.2% optimizando de forma adecuada la arquitectura del reactor y las condiciones de operación para así evitar el cortocircuito eléctrico. Por ejemplo, colocar una capa ferroeléctrica/dieléctrica delgada en lo alto de la barrera de *pellets* ferroeléctricos podría evitar cortocircuitos eléctricos a través de la barrera.

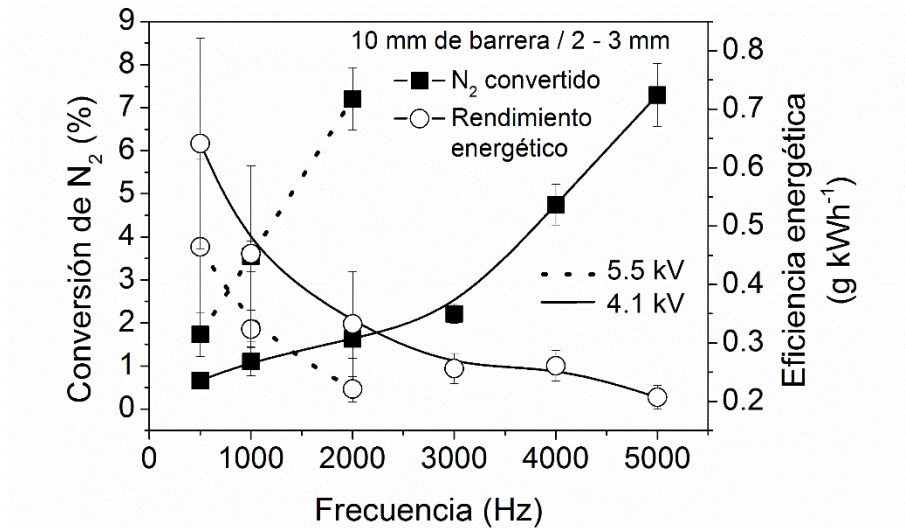


Figura 34. Conversión de N₂ y eficiencia energética en función de la frecuencia de operación con una barrera de 10 mm de espesor y voltajes aplicados de 4.1 kV y 5.5 kV. Tamaño de *pellet* comprendido entre 2 y 3 mm.

3.5.3. Características eléctricas del reactor y densidades electrónicas

En esta sección se analiza el efecto que tienen las propiedades eléctricas sobre la producción de amoníaco. Las curvas $V(t)-I(t)$ tienen formas parecidas: la tensión es

una senoide bien definida mientras que la corriente es una senoide ligeramente deformada, desfasada con respecto a la tensión. Las curvas de Lissajous derivadas de los datos $V(t)-I(t)$ se presentan en la Figura 35 para diferentes frecuencias de operación. Al ir aumentando la frecuencia, las curvas pasan de tener dos tramos diferenciados relativamente rectos a tener una forma más redondeada. Esto corresponde a un aumento progresivo de la capacidad del sistema en presencia de plasma, tal y como determina la pendiente de la curva en la rama de voltaje positivo [80]. Ya que la geometría del sistema no cambia durante los experimentos, el aumento de la capacidad (ver Figura 35) debe ser consecuencia de cambios en la constante dieléctrica del PZT. Los efectos que tienen la temperatura y la frecuencia sobre las propiedades dieléctricas del PZT son conocidos [83-89]. Como ya se ha señalado en secciones anteriores, a diferencia de lo que ocurre con la temperatura, que tiene un fuerte efecto sobre la constante dieléctrica de las perovskitas PZT [83, 86-89] –por ejemplo, cambia de 625 a 1125 a 298 K y 473 K, respectivamente, a frecuencia constante de 1 kHz [102]– la variación de la frecuencia apenas produce cambios en la constante dieléctrica [83-85]. Por consiguiente, los aumentos de la capacidad (ver Figura 35) y de la conversión química (ver Figura 33 y Figura 34) que hemos observado al aumentar la frecuencia pueden ser atribuidos a incrementos locales de temperatura en regiones muy concretas, a saber, las zonas entre los *pellets* donde el campo eléctrico y el plasma son mucho más intensos. Un calentamiento local de este tipo debido a la frecuencia alterna es un efecto análogo al calentamiento por microondas en un medio dieléctrico, fenómeno totalmente reconocido y aceptado [103], y estaría relacionado con la conmutación de los dominios ferroeléctricos durante la aplicación del campo alterno [104]. Se sabe que se pueden producir aumentos de temperatura de hasta 60 °C en cerámicas de PZT a frecuencias tan bajas como 60 Hz [105].

Al igual que se hizo en la sección anterior sobre eliminación de VOCs, para la producción de amoníaco también estimamos valores globales de densidad y energía electrónicas. La Figura 36 a) muestra los valores calculados de la densidad electrónica, exhibiendo una clara tendencia a aumentar con la frecuencia de operación. En primera instancia, esto podría justificar el aumento en la conversión de nitrógeno ilustrado en la Figura 33 y en la Figura 34. Sin embargo, el aumento de n_e

con la frecuencia no es suficiente para justificar el incremento de la conversión porque no hay correlaciones parecidas entre n_e y otras variables (tamaño de *pellet* y espesor de barrera) que también afectan a la conversión (ver, por ejemplo, las barras para dos tamaños diferentes de *pellet* y 10 mm de espesor de barrera en la Figura 36 a).

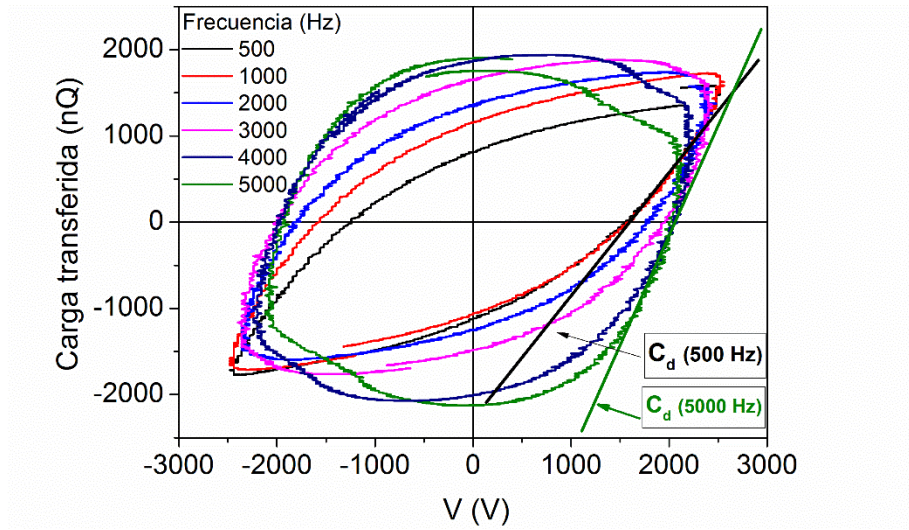


Figura 35. Curvas de Lissajous para el reactor trabajando a las frecuencias indicadas con una barrera de 3 mm de espesor, *pellets* de tamaño 0.5-2 mm y un voltaje de 2.5 kV. Las líneas rectas dibujadas en la figura se usan para determinar la capacidad del sistema según la referencia [80].

En la Figura 36 b) se representan las energías electrónicas promedio estimadas con el código Bolsig+ [68]. Estos valores no deben considerarse cuantitativamente, si bien proporcionan pistas que pueden justificar tendencias observadas en el funcionamiento del sistema de plasma. De acuerdo a la figura, la energía electrónica no cambia significativamente con la frecuencia de trabajo, aunque sí que varía con otros parámetros como son el tamaño de *pellet* y la tensión aplicada, alcanzando valores máximos para un tamaño de 2-3 mm y un voltaje de 5.5 kV. Por tanto, podemos suponer que la conversión depende tanto de la energía promedio de los electrones

como de la densidad electrónica según una secuencia no trivial de reacciones que tienen lugar a través de una serie de pasos intermedios.

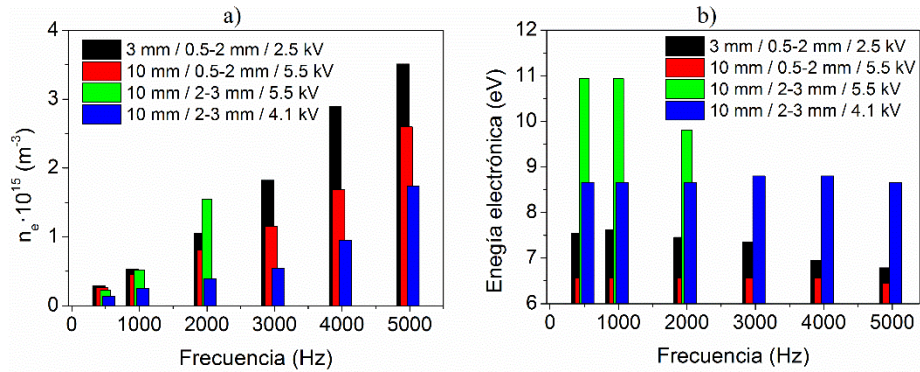


Figura 36. a) Densidad electrónica en función de la frecuencia de operación en las condiciones de trabajo indicadas. b) Ídem para la energía electrónica promedio, determinada usando el código Bolsig+.

El código Bolsig+ hace uso del campo eléctrico promedio para determinar las energías electrónicas. Este campo promedio se ha estimado a partir del valor de la tensión aplicada e incluyendo correcciones que tienen en cuenta que el espacio entre electrodos está ocupado por *pellets* ferroeléctricos. No obstante, como ya se ha indicado por Bogaerts *et al.* para el caso de *pellets* dieléctricos [95], en reactores *packed-bed* DBD la distribución espacial del campo eléctrico no es uniforme y alcanza valores muy elevados en las zonas donde los *pellets* están muy próximos entre sí. Es de esperar que estas inhomogeneidades sean aún más pronunciadas cuando se usan tanto *pellets* ferroeléctricos –caracterizados por altos valores de la constante dieléctrica– como *pellets* rugosos, debido esencialmente al efecto punta. Usando el programa COMSOL Multiphysics [69] simulamos la distribución de campo eléctrico en un sistema modelo constituido por *pellets* esféricos con dos diámetros distintos. Como resulta evidente a partir de la Figura 37, la distribución de campo eléctrico calculada se maximiza a medida que se reduce la distancia de separación entre la superficie de los *pellets*, y es mucho mayor en el caso de los *pellets* grandes que en el caso de los pequeños (nótese las diferentes escalas de la figura).

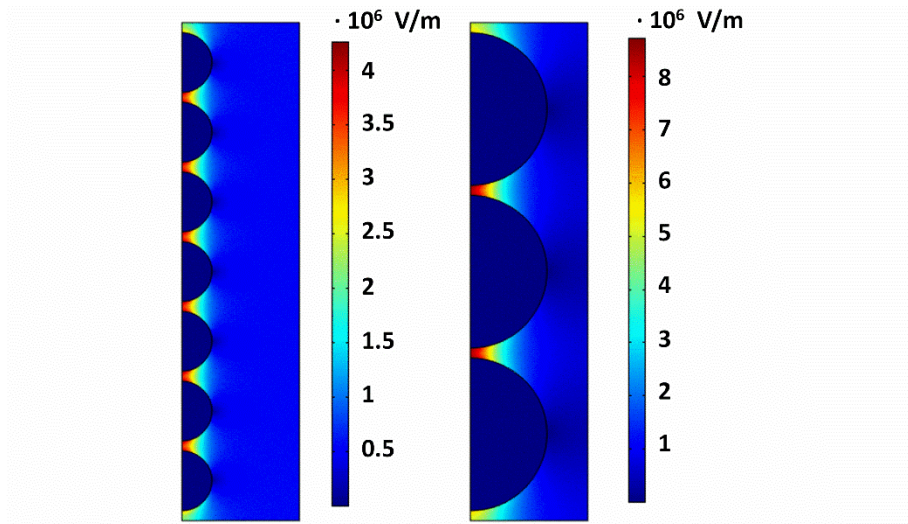


Figura 37. Distribución de la intensidad de campo eléctrico determinada con el programa COMSOL para dos sistemas ferroeléctricos ideales formados por *pellets* esféricos de 1.25 mm (izquierda) y 3.12 mm (derecha). Nótese que las escalas de campo son diferentes.

Suponiendo un comportamiento similar en el reactor *packed-bed* real, es decir una distribución no homogénea de la densidad electrónica de plasma que sería superior en aquellos puntos en los que el campo eléctrico es máximo –las zonas próximas a los puntos de contacto entre *pellets* [45, 82, 95, 96]–, se puede concluir que los cálculos de campo eléctrico que aparecen en la Figura 37, magnitud íntimamente relacionada con la distribución de la densidad de plasma, son cualitativamente coherentes con los valores de E_0 empleados para determinar la energía electrónica promedio por medio del código Bolsig+. Así, los valores de energía mostrados en la Figura 36 b) proporcionan un criterio para explicar cualitativamente las tendencias de conversión de nitrógeno que se muestran en la Figura 33 y en la Figura 34 en función de la frecuencia. Los cálculos de las variaciones locales del campo eléctrico también refuerzan la hipótesis de que los aumentos locales de temperatura con la frecuencia podrían provocar cambios sustanciales en la constante dieléctrica de los *pellets* ferroeléctricos y, consecuentemente, una intensificación adicional en la intensidad de

plasma en aquellos puntos, lo que produce un aumento en la conversión química global del proceso.

3.5.4. Espectros de emisión óptica y efecto del tiempo de residencia

El análisis anterior describe cualitativamente la dependencia de la conversión con la frecuencia, el tamaño de *pellet* y el espesor de la barrera. Sin embargo, falta por explicar la relativamente baja eficiencia energética del proceso (Figura 33 y Figura 34). En un trabajo previo sobre síntesis de formaldehído con un reactor *packed-bed* DBD [13] y en los resultados mostrados en esta tesis sobre reformado de metano señalamos que los descensos en la eficiencia energética probablemente se deban a la ocurrencia de reacciones inversas y a otros procesos intermedios que, consumiendo una cantidad considerable de energía, no contribuyen a la formación de productos de interés. Como aclaración, cabe decir que por reacciones inversas nos referimos a cualquier proceso que origina la descomposición de amoníaco, por ejemplo $NH_3 + e^- \rightarrow NH^* + 2H^* + e^-$. Para comprobar si en el proceso de producción de amoníaco están ocurriendo procesos similares, examinamos en primer lugar la dependencia de los valores de conversión y de la eficiencia energética con el flujo total de reactivos a una frecuencia fija de 5000 Hz. Los flujos totales introducidos son 5.7, 11.5, 23, 38.3 y 76.6 sccm, correspondiendo a tiempos de residencia de 121, 60, 30, 18 y 9 s, respectivamente. Estos experimentos (Figura 38) indican que, al disminuir el tiempo de residencia, la conversión también disminuye pero la eficiencia energética aumenta. Lo primero sugiere una menor probabilidad de reacción debido al menor tiempo de residencia de hidrógeno y nitrógeno en la zona de reacción, mientras que lo segundo indica que cuando el flujo de entrada es elevado se emplea menos energía en reacciones secundarias y/u otros procesos parásitos que reducen la formación de amoníaco. Este comportamiento se parece al observado en la Sección 3.2 y en otros estudios [13], llevando a la conclusión de que las reacciones inversas no deseadas (la descomposición de amoníaco) se minimizan a menores tiempos de residencia.

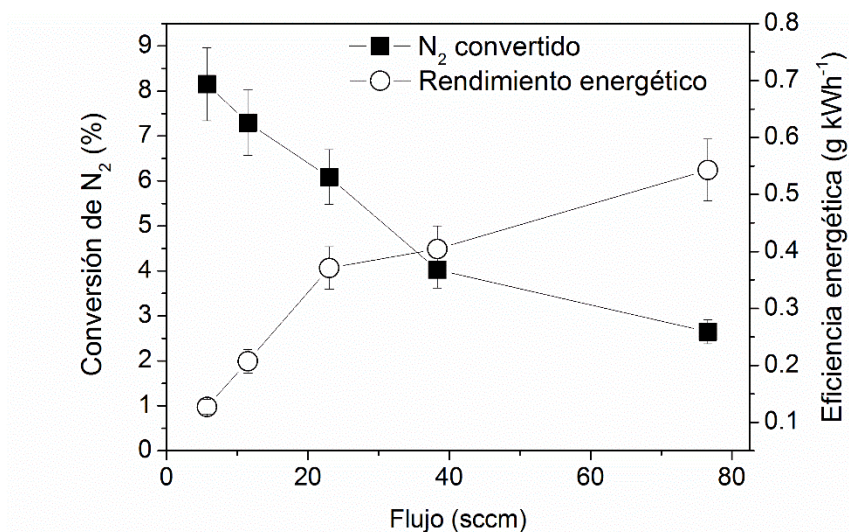


Figura 38. Dependencia de la conversión y de la eficiencia energética con el flujo total de entrada para un voltaje aplicado de 4.1 kV a 5000 Hz, con *pellets* ferroeléctricos de tamaño 2-3 mm.

El análisis de espectros de emisión óptica confirma esta interpretación. La Figura 39 presenta un espectro medido a 5000 Hz. La intensidad global del espectro aumenta con la frecuencia de la misma manera que la conversión (véase Figura 33 y Figura 34). Las líneas espectrales se pueden asignar a varias especies de nitrógeno excitado, en concreto al segundo sistema positivo de N_2 y al primer sistema negativo de N_2^+ . El primero, correspondiente a la transición $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$, se identifica por la línea de emisión a 357.9 nm, mientras que la línea a 391.4 nm se debe a la transición $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$. También observamos los radicales NH^* excitados (transición $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$) a 336.0 y 337.0 nm, teniendo la primera línea una intensidad relativa superior [106, 107]. No se observan líneas atribuibles a hidrógeno atómico. En un trabajo previo del grupo de investigación [22] el N_2^+ y el NH^* se identificaron como las principales especies que intervenían en el proceso de formación de amoníaco, es decir, aquellas cuya variación de intensidad en función del voltaje podía desvelar información sobre posibles mecanismos de reacción [29, 38, 39, 99, 100, 108]. En concreto, el N_2^+ formado a través de las reacciones $N_2 + e^- \rightarrow N_2^+ + 2e^-$ o

$N_2^* + N_2^* \rightarrow N_2^+ + N_2 + e^-$ es la especie intermedia más implicada en la formación de amoniaco, mientras que el NH^* procede tanto de la formación como de la descomposición de amoniaco (reacciones $N_2^+ + H_2 \rightarrow NH^*$ y $NH_3 + e^- \rightarrow NH^* + 2H^* + e^-$, respectivamente). El análisis de las intensidades relativas de emisión originada por estas especies revela que el cociente NH^*/N_2^+ decrece con el flujo de gas de entrada, como aparece en la Figura 39 b). Ya que los espectros de emisión óptica se miden a voltaje y frecuencia constantes, es de esperar que no haya cambios ni en las propiedades generales del plasma (la energía y densidad electrónicas deberían ser esencialmente las mismas) ni en los mecanismos de reacción. La tendencia observada en el cociente de intensidades NH^*/N_2^+ debe atribuirse a un descenso en el ritmo de formación de radicales NH^* como consecuencia de la descomposición de menos moléculas de NH_3 , puesto que el tiempo de residencia disminuye drásticamente al aumentar el flujo de entrada.

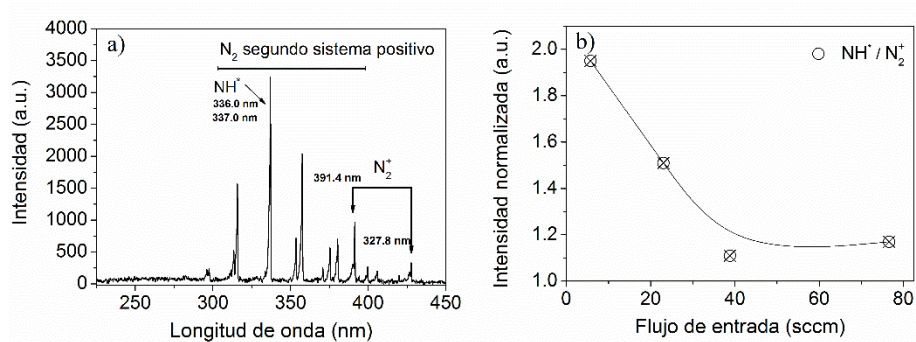


Figura 39. a) Espectros de emisión óptica recogidos a 4.1 kV y 5000 Hz. b) Intensidad normalizada a N_2^+ conforme el tiempo de residencia del gas disminuye. El espesor de barrera es de 10 mm y el tamaño de *pellet* 2-3 mm.

Aparte de los procesos de plasma anteriormente señalados, debemos tener en cuenta que las reacciones en superficie también pueden estar implicadas en la formación de amoniaco. Por ejemplo, se ha publicado que algunos procesos que conducen a la producción de amoniaco ($N_2^+ + 2H \rightarrow 2NH^*$, $NH + 2H \rightarrow NH_2 + H$, $NH_2 + 2H \rightarrow NH_3 + H$) tienen lugar en superficies expuestas al plasma, como las

paredes del reactor [109-111]. En la publicación previa sobre producción de amoníaco realizada en el grupo de investigación se señaló que las superficies de material ferroeléctrico podrían estar actuando como catalizador, favoreciendo de este modo la reacción [22]. Aunque se haya afirmado que los procesos de plasma-catálisis potencian la producción de amoníaco [112], los efectos sinérgicos plasma-catalíticos aún están lejos de ser entendidos y su comprensión requiere de más trabajos de investigación.

4. Conclusiones

A continuación se detallan las principales conclusiones para cada uno de los procesos estudiados y que forman la relación de conclusiones globales de la tesis.

a) Producción de hidrógeno a partir del reformado de metano

Los resultados y la discusión de la Sección 3.2 han abordado aspectos fundamentales de la producción de hidrógeno, a partir del reformado de metano, por plasma DBD en un reactor plano operado con *pellets* de PZT como material ferroeléctrico de alta permitividad dieléctrica y temperatura de Curie. En el transcurso de esa investigación hemos demostrado la importancia que tiene controlar diferentes parámetros de trabajo tales como el espesor de la barrera, el tamaño de los *pellets* ferroeléctricos y las características (frecuencia, pulsado) del potencial eléctrico usado para activar la descarga por plasma. Este estudio ha sido posible gracias a un nuevo concepto de reactor paralelo en el que se pueden variar parámetros de operación fundamentales – espesor de barrera, tamaño de *pellets* ferroeléctricos o diámetro de electrodo activo– sin alterar la configuración del mismo. Ajustando todas estas variables en condiciones de baja potencia, hemos sido capaces de obtener una alta eficiencia energética. En concreto, hemos averiguado que la mejor configuración del reactor a una frecuencia de 1 kHz corresponde a una barrera de 3 mm de espesor y *pellets* de tamaño comprendido entre 0.5 y 2 mm.

Con el objetivo de maximizar la producción de H₂ hemos realizado experimentos con agua, oxígeno, mezclas de estos dos reactivos y dióxido de carbono. El mejor compromiso entre conversión de metano y eficiencia energética se ha obtenido en el proceso oxidativo (31.2% de conversión de CH₄ y 19.6 L kWh⁻¹) eligiendo el cociente metano/oxígeno en el flujo de entrada de manera que se evite la combustión del metano y se consiga CO y H₂ como productos mayoritarios (los hidrocarburos superiores son prácticamente inexistentes en todas las condiciones de reacción

exploradas). Las eficiencias energéticas máximas encontradas para esta mezcla y las pequeñas mejoras adicionales –bien en la conversión de metano bien en la eficiencia energética– conseguidas con la mezcla triple $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ apoyan la importancia de considerar reacciones alternativas para favorecer la obtención de los productos deseados.

b) Reformado húmedo de metano con marcaje isotópico

El estudio del reformado húmedo de metano por plasma utilizando moléculas marcadas de agua, esto es agua pesada D_2O , como reactivo revela datos importantes sobre los procesos intermedios que ocurren en el plasma en paralelo con las reacciones principales conducentes a la formación de CO y H_2 (ver Sección 3.3). En particular, hemos averiguado que en las especies a la salida del reactor –hidrógeno, agua y metano– se produce un intercambio considerable de átomos de hidrógeno por átomos de deuterio y viceversa. Este hecho prueba que gran parte de la energía se utiliza para producir especies intermedias que no son de ninguna utilidad para la formación de los productos de interés. La distribución de átomos de deuterio entre las moléculas de productos y reactivos cambia con la corriente aplicada o el tiempo de residencia, un cambio que se puede relacionar con las variaciones de la eficiencia energética del sistema. Los procesos utilizando marcaje isotópico representan una técnica muy prometedora para desentrañar los mecanismos del plasma implicados en reacciones en fase gaseosa. Su empleo debería ayudar a la hora de modificar el diseño de reactores y procesos para mejorar la eficiencia energética y así hacer del plasma una alternativa competitiva frente a otras reacciones clásicas térmicas o catalíticas.

c) Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

La discusión y los resultados obtenidos en este apartado de la tesis (ver Sección 3.4) han mostrado que los reactores *packed-bed* DBD de placas paralelas son bastante eficientes para la eliminación de VOCs y otros contaminantes en aire. En particular,

se han presentado resultados para acetona, tolueno, cloroformo y metano. También hemos probado que el diseño de placas paralelas permite valorar el efecto que tiene incrementar el área de la descarga o, lo que es lo mismo, el tamaño del reactor sin afectar a otros parámetros de trabajo como la distancia entre electrodos o la distribución del flujo de gas. En este aspecto, una conclusión importante es que la eficiencia decrece al aumentar el tamaño del electrodo activo, principalmente porque la capacidad del dieléctrico es más alta en reactores de gran tamaño. Otras conclusiones importantes conciernen a características de la barrera *packed-bed* que ayudan a incrementar las eficiencias energética y de eliminación de VOCs. En primer lugar, sustituir *pellets* de material dieléctrico por *pellets* de material ferroeléctrico ha resultado ser esencial para mejorar el comportamiento del sistema. En segundo lugar, hemos averiguado que adherir una lámina ferroeléctrica al electrodo activo metálico contribuye de forma sustancial a incrementar la energía promedio de los electrones del plasma, dando como resultado una menor capacidad del sistema y una mejora en el comportamiento del reactor. La aparición de zonas muy intensas de plasma o *hot spots* entre los *pellets* ferroeléctricos con elevadas densidad y energía electrónicas ha resultado ser crucial para mejorar el comportamiento global de la descarga en reactores *packed-bed*.

d) Producción de amoníaco

La síntesis de amoníaco por plasma a partir de N_2 y H_2 es una reacción sencilla que permite la deducción de principios básicos que relacionan los mecanismos de reacción en plasma con sus condiciones de operación. Buscando optimizar las condiciones de reacción en DBD, los resultados de esta tesis (ver Sección 3.5) nos indican qué parámetros de trabajo podría ser conveniente analizar en otros sistemas. Hemos aprendido que en reactores ferroeléctricos *packed-bed* DBD la frecuencia juega un papel fundamental en el aumento de la densidad electrónica y, consecuentemente, en el aumento del rendimiento de la reacción. Proponemos que este aumento está ligado al aumento del campo eléctrico en las zonas más próximas entre los *pellets* ferroeléctricos, debido al incremento de la constante dieléctrica provocado por el

aumento de temperatura. En estas zonas de elevada intensidad de campo los incrementos locales de temperatura inducirían un aumento muy acentuado de la constante dieléctrica, que podría ser la causa de los cambios observados en la capacidad macroscópica del sistema. El aumento casi lineal de la conversión con la frecuencia sería consecuencia de estos cambios en las propiedades eléctricas intrínsecas del reactor durante la fase de encendido de plasma. Otra conclusión importante de esta tesis es que se pueden modificar estas características eléctricas ajustando parámetros de trabajo tales como el espesor de la barrera y el tamaño de los *pellets* ferroeléctricos. Variando estos parámetros, junto con el voltaje aplicado y la frecuencia, hemos sido capaces de aumentar sustancialmente todas las variables del plasma y la conversión de nitrógeno a frecuencias relativamente bajas. Aun así, se podrían alcanzar mejoras superiores en el proceso buscando la forma de evitar la formación de cortocircuitos a través de la barrera de *pellets*.

A pesar de que la conversión de nitrógeno del 7% es la más alta conseguida hasta la fecha usando reactores *packed-bed*, la eficiencia energética del proceso no puede competir con la técnica clásica de síntesis de amoníaco (proceso Haber-Bosch). La dependencia de la conversión con el flujo de entrada y el análisis de los espectros de emisión del plasma sugieren que, con mucha probabilidad, están ocurriendo reacciones inversas y otros procesos parásitos de excitación que son responsables de la relativamente baja eficiencia energética. Las dependencias opuestas que tienen la conversión de nitrógeno y la eficiencia energética del proceso con la frecuencia podrían hacernos pensar que la química del plasma DBD es incapaz de alcanzar eficiencias competitivas con otros métodos. Sin embargo, los hallazgos de esta tesis indican con toda claridad posibles maneras de incrementar simultáneamente la conversión y la eficiencia energética. Estas estrategias incluyen modificar la configuración del reactor (abarcando la arquitectura del material de la barrera), inyectar de forma secuencial los reactivos y pulsar la descarga. Además, el uso de trampas para capturar el amoníaco una vez formado y de técnicas de recirculación para los gases residuales podría aumentar de forma muy significativa la limitada eficiencia química alcanzada por el modo de operación convencional en un único paso.

5. Bibliografía

- [1] U. Kogelschatz, Y.S. Akishev, A.P. Napartovich, History of Non-Equilibrium Air Discharges, in: K.H. Becker, U. Kogelschatz, K.H. Schoenbach, R.J. Barker (Eds.) Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure, IOP Publishing, London, 2005, pp. Ch. 2.
- [2] H.E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke, The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment, *Vacuum*, 71 (2003) 417-436.
- [3] J. Meichsner, Low Temperature Plasmas, in: A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard (Eds.) Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. Ch. 5.
- [4] A. Piel, Plasma Physics - An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas, Springer, Heidelberg, 2010.
- [5] A. Fridman, Plasma Chemistry, Cambridge University Press, New York, 2008.
- [6] J. Cotrino, J.M. Albella, Descargas eléctricas en gases: Plasmas, in: J.M. Albella (Ed.) Capas Delgadas y Modificación Superficial de Materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 2017, pp. Ch. 2.
- [7] Y.P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer, Berlin, 1991.
- [8] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges, *The European Physical Journal - Applied Physics*, 47 (2009).
- [9] U. Kogelschatz, Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 23 (2003) 1-46.
- [10] I. Adamovich, S.D. Baalrud, A. Bogaerts, P.J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J.G. Eden, P. Favia, D.B. Graves, S. Hamaguchi, G. Hieftje, M. Hori, I.D. Kaganovich, U. Kortshagen, M.J. Kushner, N.J. Mason, S. Mazouffre, S.M. Thagard, H.R. Metelmann, A. Mizuno, E. Moreau, A.B. Murphy, B.A. Niemira, G.S. Oehrlein, Z.L. Petrovic, L.C. Pitchford, Y.K. Pu, S. Rauf, O. Sakai, S. Samukawa, S. Starikovskaia, J. Tennyson, K. Terashima, M.M. Turner, M.C.M.v.d. Sanden, A. Vardelle, The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 50 (2017) 323001.

- [11] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 1819-1828.
- [12] M. Kraus, B. Eliasson, U. Kogelschatz, A. Wokaun, CO₂ reforming of methane by the combination of dielectric-barrier discharges and catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 294-300.
- [13] A. Gómez-Ramírez, V.J. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, R.M. Lambert, Low temperature production of formaldehyde from carbon dioxide and ethane by plasma-assisted catalysis in a ferroelectrically moderated dielectric barrier discharge reactor, *ACS Catal.*, 4 (2014) 402-408.
- [14] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications, *J. Phys. IV Colloque*, 07 (1997) C4-47 - C44-66.
- [15] U. Kogelschatz, Collective phenomena in volume and surface barrier discharges, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 257 (2010) 012015.
- [16] T. Callegari, B. Bernecker, J.P. Boeuf, Pattern formation and dynamics of plasma filaments in dielectric barrier discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 23 (2014) 054003.
- [17] M. Chen, K. Takashima, A. Mizuno, Effect of Pellet-Diameter on Discharge Characteristics and Performance of a Packed Bed Reactor, *I.J.PEST*, 7 (2013) 89-95.
- [18] K. Takaki, S. Takahashi, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, K. Sugawara, T. Sugawara, Influence of Pellet Shape of Ferro-Electric Packed-Bed Plasma Reactor on Ozone Generation and NO Removal, *I.J.PEST*, 3 (2009) 28-34.
- [19] X. Tu, H.J. Gallon, J.C. Whitehead, Transition Behavior of Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge in Argon, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 39 (2011) 2172-2173.
- [20] Z. Abd Allah, Non-thermal atmospheric pressure plasma for remediation of volatile organic compounds, in: Faculty of Engineering and Physical Sciences, The University of Manchester, Doctoral Thesis, 2012.
- [21] F. Holzer, F.D. Kopinke, U. Roland, Influence of Ferroelectric Materials and Catalysts on the Performance of Non-Thermal Plasma (NTP) for the Removal of Air Pollutants, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 25 (2005) 595-611.
- [22] A. Gómez-Ramírez, J. Cotrino, R.M. Lambert, A.R. González-Elipe, Efficient synthesis of ammonia from N₂ and H₂ alone in a ferroelectric packed-bed DBD reactor, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 24 (2015) 065011.
- [23] W. Siemens, Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten, *Ann. Phys.*, 178 (1857) 66-122.

- [24] G. Borcia, C.A. Anderson, N.M.D. Brown, Using a nitrogen dielectric barrier discharge for surface treatment, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14 (2005) 259-267.
- [25] S. Wieneke, C. Uhrlandt, W. Viöl, New additional cooling effect of diffusion cooled sealed-off CO₂ lasers excited by dielectric barrier discharges at about 1 MHz with an all-solid-state generator, *Laser Phys. Lett.*, 1 (2004) 241-247.
- [26] B. Sarmiento, J.J. Brey, I.G. Viera, A.R. González-Elipe, J. Cotrino, V.J. Rico, Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge, *J. Power Sources*, 169 (2007) 140-143.
- [27] W.-C. Chung, K.-L. Pan, H.-M. Lee, M.-B. Chang, Dry Reforming of Methane with Dielectric Barrier Discharge and Ferroelectric Packed-Bed Reactors, *Energy Fuels*, 28 (2014) 7621-7631.
- [28] J. Hong, M. Aramesh, O. Shimoni, D.H. Seo, S. Yick, A. Greig, C. Charles, S. Praver, A.B. Murphy, Plasma Catalytic Synthesis of Ammonia Using Functionalized-Carbon Coatings in an Atmospheric-Pressure Non-equilibrium Discharge, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 36 (2016) 917-940.
- [29] M. Bai, Z. Zhang, M. Bai, X. Bai, H. Gao, Synthesis of Ammonia Using CH₄/N₂ Plasmas Based on Micro-Gap Discharge under Environmentally Friendly Condition, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 28 (2008) 405-414.
- [30] H.-H. Kim, Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects, *Plasma Process. Polym.*, 1 (2004) 91-110.
- [31] G. Petitpas, J.D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies, *Int. J. Hydrog. Energy*, 32 (2007) 2848-2867.
- [32] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *Int. J. Hydrog. Energy*, 35 (2010) 1160-1190.
- [33] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar, Energy efficient methane-to-syngas conversion with low H₂/CO ratio by simultaneous catalytic reactions of methane with carbon dioxide and oxygen, *Catal. Lett.*, 32 (1995) 391-396.
- [34] T. Zhu, VOCs Removal Using the Synergy Technology Basing on Nonthermal Plasma Technology, in: N. Mazzeo (Ed.) *Chemistry, Emission Control, Radioactive Pollution and Indoor Air Quality*, InTech, Shanghai, 2011, pp. Ch. 4.
- [35] c.d. Wikipedia, Compuestos orgánicos volátiles, in: Wikipedia, La enciclopedia libre.
- [36] M. Bahri, F. Haghghat, Plasma-Based Indoor Air Cleaning Technologies: The State of the Art-Review, *Clean-Soil Air Water*, 42 (2014) 1667-1680.

- [37] I. Rafiqul, C. Weber, B. Lehmann, A. Voss, Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties, *Energy*, 30 (2005) 2487-2504.
- [38] T. Mizushima, K. Matsumoto, J.-i. Sugoh, H. Ohkita, N. Kakuta, Tubular membrane-like catalyst for reactor with dielectric-barrier-discharge plasma and its performance in ammonia synthesis, *Appl. Catal. A-Gen.*, 265 (2004) 53-59.
- [39] T. Mizushima, K. Matsumoto, H. Ohkita, N. Kakuta, Catalytic Effects of Metal-loaded Membrane-like Alumina Tubes on Ammonia Synthesis in Atmospheric Pressure Plasma by Dielectric Barrier Discharge, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 27 (2007) 1-11.
- [40] V.E. Bottom, Dielectric Constants of Quartz, *J. Appl. Phys.*, 43 (1972) 1493-1495.
- [41] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., CRC Press, United States, 2003-2004.
- [42] A.V. Pipa, J. Koskulics, R. Brandenburg, T. Hoder, The simplest equivalent circuit of a pulsed dielectric barrier discharge and the determination of the gas gap charge transfer, *Rev. Sci. Instrum.*, 83 (2012) 115112.
- [43] L. Shuhai, N. Manfred, Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 36 (2003) 3144-3150.
- [44] T.C. Manley, The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge, *Trans. Electrochem. Soc.*, 84 (1943) 83-96.
- [45] K. Takaki, J.S. Chang, K.G. Kostov, Atmospheric pressure of nitrogen plasmas in a ferroelectric packed bed barrier discharge reactor. Part I. Modeling, *IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul.*, 11 (2004) 481-490.
- [46] D. Mei, X. Zhu, Y.-L. He, J.D. Yan, X. Tu, Plasma-assisted conversion of CO₂ in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 24 (2015) 015011.
- [47] L.M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz, B. Eliasson, Nonequilibrium Plasma Reforming of Greenhouse Gases to Synthesis Gas, *Energy Fuels*, 12 (1998) 1191-1199.
- [48] V.J. Rico, J.L. Hueso, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, Evaluation of different dielectric barrier discharge plasma configurations as an alternative technology for green C1 chemistry in the carbon dioxide reforming of methane and the direct decomposition of methanol, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 4009-4016.

- [49] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, M.B. Chang, Review of Packed-Bed Plasma Reactor for Ozone Generation and Air Pollution Control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 2122-2130.
- [50] H.J. Gallon, X. Tu, J.C. Whitehead, Effects of Reactor Packing Materials on H₂ Production by CO₂ Reforming of CH₄ in a Dielectric Barrier Discharge, *Plasma Process. Polym.*, 9 (2012) 90-97.
- [51] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, Y. Chao, M.B. Chang, Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—Interaction, integration, and prospects, *Appl. Catal. B-Environ.*, 85 (2008) 1-9.
- [52] H.J. Alves, C. Bley Junior, R.R. Niklevicz, E.P. Frigo, M.S. Frigo, C.H. Coimbra-Araújo, Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 38 (2013) 5215-5225.
- [53] P.K. Chu, X. Lu, *Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications*, CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2013.
- [54] T. Nozaki, K. Okazaki, Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications, *Catal. Today*, 211 (2013) 29-38.
- [55] R. Chaubey, S. Sahu, O.O. James, S. Maity, A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 23 (2013) 443-462.
- [56] E. Tatarova, N. Bundaleska, J.P. Sarrette, C.M. Ferreira, Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 23 (2014) 063002.
- [57] M.Y. Naz, A. Ghaffar, N.U. Rehman, S. Shukurullah, M.A. Ali, Optical characterization of 50 Hz atmospheric pressure single dielectric barrier discharge plasma, *Prog. Electromagn. Res. M*, 24 (2012) 193-207.
- [58] J. Pan, Z.Y. Tan, X.L. Wang, C. Sha, L.L. Nie, X.X. Chen, Effects of pulse parameters on the atmospheric-pressure dielectric barrier discharges driven by the high-voltage pulses in Ar and N₂, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 23 (2014) 065019.
- [59] H. Zheng, Q. Liu, Kinetic Study of Nonequilibrium Plasma-Assisted Methane Steam Reforming, *Math. Probl. Eng.*, 2014 (2014) 10.
- [60] M. Sugawara, T. Terasawa, S. Futamura, Effects of initial water content on steam reforming of aliphatic hydrocarbons with nonthermal plasma, *J. Electrostat.*, 68 (2010) 212-217.
- [61] T. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, Non-Thermal Plasma Technic for Air Pollution Control, in: B. Haryanto (Ed.) *Air Pollution - A Comprehensive Perspective*, InTech, Rijeka, 2012, pp. Ch. 9.

- [62] A.M. Harling, D.J. Glover, J.C. Whitehead, K. Zhang, Industrial Scale Destruction of Environmental Pollutants using a Novel Plasma Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 5856-5860.
- [63] G. Xiao, W. Xu, R. Wu, M. Ni, C. Du, X. Gao, Z. Luo, K. Cen, Non-Thermal Plasmas for VOCs Abatement, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 34 (2014) 1033-1065.
- [64] A.M. Vandembroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *J. Hazard. Mater.*, 195 (2011) 30-54.
- [65] Y. Li, Z. Fan, J. Shi, Z. Liu, J. Zhou, W. Shanguan, Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) at Room Temperature Using Dielectric Barrier Discharge and Plasma-Catalysis, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 34 (2014) 801-810.
- [66] W. Liang, J. Li, J. Li, Y. Jin, Abatement of toluene from gas streams via ferroelectric packed bed dielectric barrier discharge plasma, *J. Hazard. Mater.*, 170 (2009) 633-638.
- [67] A. Mizuno, H. Ito, Basic performance of an electrostatically augmented filter consisting of a packed ferroelectric pellet layer, *J. Electrostat.*, 25 (1990) 97-107.
- [68] G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford, Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14 (2005) 722 <https://nl.lxcat.net/solvers/BOLSIG+>.
- [69] COMSOL Multiphysics Modelling Software, www.comsol.com.
- [70] T. Oda, Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air, *J. Electrostat.*, 57 (2003) 293-311.
- [71] A. Ogata, K. Mizuno, S. Kushiyama, T. Yamamoto, Methane Decomposition in a Barium Titanate Packed-Bed Nonthermal Plasma Reactor, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 18 (1998) 363-373.
- [72] L. Jiang, R. Zhu, Y. Mao, J. Chen, L. Zhang, Conversion Characteristics and Production Evaluation of Styrene/o-Xylene Mixtures Removed by DBD Pretreatment, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12 (2015) 1334-1350.
- [73] M. Takayama, K. Ebihara, H. Stryczewska, T. Ikegami, Y. Gyoutoku, K. Kubo, M. Tachibana, Ozone generation by dielectric barrier discharge for soil sterilization, *Thin Solid Films*, 506-507 (2006) 396-399.
- [74] T. Kuwahara, M. Okubo, T. Kuroki, H. Kametaka, T. Yamamoto, Odor Removal Characteristics of a Laminated Film-Electrode Packed-Bed Nonthermal Plasma Reactor, *Sensors*, 11 (2011) 5529-5542.

- [75] A. Ogata, D. Ito, K. Mizuno, S. Kushiyama, T. Yamamoto, Removal of dilute benzene using a zeolite-hybrid plasma reactor, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 37 (2001) 959-964.
- [76] C. Zheng, X. Zhu, X. Gao, L. Liu, Q. Chang, Z. Luo, K. Cen, Experimental study of acetone removal by packed-bed dielectric barrier discharge reactor, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (2014) 2761-2768.
- [77] K.J. Pringle, J.C. Whitehead, J.J. Wilman, J. Wu, The Chemistry of Methane Remediation by a Non-thermal Atmospheric Pressure Plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 24 (2004) 421-434.
- [78] J. Chunqi, A.A.H. Mohamed, R.H. Stark, J.H. Yuan, K.H. Schoenbach, Removal of Volatile Organic Compounds in Atmospheric Pressure Air by Means of Direct Current Glow Discharges, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 33 (2005) 1416-1425.
- [79] J.G. Eden, S.J. Park, N.P. Ostrom, S.T. McCain, C.J. Wagner, B.A. Vojak, J. Chen, C. Liu, P.v. Allmen, F. Zenhausern, D.J. Sadler, C. Jensen, D.L. Wilcox, J.J. Ewing, Microplasma devices fabricated in silicon, ceramic, and metal/polymer structures: arrays, emitters and photodetectors, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 36 (2003) 2869-2877.
- [80] A.V. Pipa, T. Hoder, J. Koskulics, M. Schmidt, R. Brandenburg, Experimental determination of dielectric barrier discharge capacitance, *Rev. Sci. Instrum.*, 83 (2012) 075111-075116.
- [81] S. Mohanty, S.P. Das, G. Sahoo, R. Paikaray, P.S. Das, S. Samantaray, D.S. Patil, Effect on plasma parameters in a dielectric barrier discharge reactor with volatile organic compounds, *Proceedings of the International Conference on Plasma Science and Applications (ICPSA-2014)*, 10 (2014) 24–33. No II.
- [82] K. Van Laer, A. Bogaerts, Improving the Conversion and Energy Efficiency of Carbon Dioxide Splitting in a Zirconia-Packed Dielectric Barrier Discharge Reactor, *Energy Technol.*, 3 (2015) 1038-1044.
- [83] M.W. Hooker, Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramics Between-150 and 250 °C, in: *Nasa Report – NASA/CR- 1998–208708*, 1998.
- [84] S.K. Han, S.J. Lee, J. Kim, K.-Y. Kang, Measurement of microwave dielectric constant for ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ thin films, *J. Korean Phys. Soc.*, 32 (1998) S364–S366.
- [85] E.M. Bourim, H.-Y. Kim, J.-S. Yang, J.-W. Yang, K.-S. Woo, J.-H. Song, S.-K. Yun, Creep behavior of undoped and La–Nb codoped PZT based micro-piezoactuators for micro-optical modulator applications, *Sens. Actuator A-Phys.*, 155 (2009) 290-298.

- [86] Q.M. Zhang, H. Wang, N. Kim, L.E. Cross, Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 454–459.
- [87] C. Miclea, C. Tanasoiu, L. Amarande, C.F. Miclea, C. Plavitu, M. Cioangher, L. Trupina, C.T. Miclea, C. David, Effect of temperature on the main piezoelectric parameters of a soft PZT ceramic, *Rom. J. Inform. Sci. Technol.*, 10 (2007) 243–250.
- [88] T. Singh, A. Kumar, U.C. Naithani, Field dependent dielectric study of PbTiO_3 and KNbO_3 ferroelectric perovskites, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 48 (2010) 47–51.
- [89] L. Jin, Broadband Dielectric Response in Hard and Soft PZT: Understanding Softening and Hardening Mechanisms, THÈSE NO 4988 (Ph.D. thesis), in: École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Lausanne, 2011.
- [90] A.M. Harling, H.-H. Kim, S. Futamura, J.C. Whitehead, Temperature Dependence of Plasma–Catalysis Using a Nonthermal, Atmospheric Pressure Packed Bed; the Destruction of Benzene and Toluene, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 5090–5095.
- [91] H.-H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, H. Takagi, T. Nanba, Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 36 (2016) 45–72.
- [92] K.S. Shin, J.H. Ji, K.S. Hwang, S.C. Jun, J.Y. Kang, Sensitivity Enhancement of Bead-based Electrochemical Impedance Spectroscopy (BEIS) biosensor by electric field-focusing in microwells, *Biosens. Bioelectron.*, 85 (2016) 16–24.
- [93] M. Li, H. Liu, Z. Ning, J. Ren, H. Tang, D. Yu, E.V. Demidov, S.I. Eliseev, A.A. Kudryavtsev, 2-D Extended Fluid Model of Applied-Field Magnetoplasma-dynamic Thruster With Solid and Hollow Cathodes, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 43 (2015) 4034–4042.
- [94] X. Liu, C. Liu, J. Zou, Similarities and differences of AC/DC arc plasma characteristics in vacuum interrupter, *Chin. J. Vac. Sci. Technol.*, 35 (2015) 1203–1208.
- [95] K.V. Laer, A. Bogaerts, Fluid modelling of a packed bed dielectric barrier discharge plasma reactor, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 25 (2016) 015002.
- [96] K.V. Laer, S. Kolev, A. Bogaerts, Modelling of a packed bed dielectric barrier discharge plasma reactor, in: 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, Book of abstracts, Antwerp, Belgium, 2015.
- [97] K. Woo Seok, P. Jin Myung, K. Yongho, H. Sang Hee, Numerical study on influences of barrier arrangements on dielectric barrier discharge characteristics, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31 (2003) 504–510.

- [98] M.P. Cal, M. Schluep, Destruction of benzene with non-thermal plasma in dielectric barrier discharge reactors, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 20 (2001) 151–156.
- [99] M. Bai, Z. Zhang, X. Bai, M. Bai, W. Ning, Plasma synthesis of ammonia with a microgap dielectric barrier discharge at ambient pressure, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31 (2003) 1285-1291.
- [100] J. Hong, S. Prawer, A.B. Murphy, Production of Ammonia by Heterogeneous Catalysis in a Packed-Bed Dielectric-Barrier Discharge: Influence of Argon Addition and Voltage, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 42 (2014) 2338-2339.
- [101] P. Peng, Y. Li, Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, R. Ruan, Atmospheric Pressure Ammonia Synthesis Using Non-thermal Plasma Assisted Catalysis, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 36 (2016) 1201-1210.
- [102] C.-C. Chung, Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics, Doctoral Dissertations, Paper 293, in: University of Connecticut, Connecticut, 2014.
- [103] A.C. Metaxas, R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd., London, UK, 1993.
- [104] O.V. Malyshkina, A.Y. Eliseev, Power Dissipation during Dielectric Loop Evolution in PZT Ceramics, *Ferroelectrics*, 480 (2015) 10-15.
- [105] H.-W. Wang, S.-Y. Cheng, Ferroelectric Heater by use of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ and BaTiO_3 Ceramics, *Tamkang J. Sci. Eng.*, 3 (2000) 243-248.
- [106] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall Ltd., London, 1965.
- [107] N.K. Bibinov, A.A. Fateev, K. Wiesemann, On the influence of metastable reactions on rotational temperatures in dielectric barrier discharges in He-N_2 mixtures, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 34 (2001) 1819.
- [108] J.H. Helden, W. Wagemans, G. Yagci, R.A.B. Zijlmans, D.C. Schram, R.A.H. Engeln, G. Lombardi, G.D. Stancu, J. Röpcke, Detailed study of the plasma-activated catalytic generation of ammonia in $\text{N}_2\text{-H}_2$ plasmas, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 043305.
- [109] K.S. Yin, M. Venugopalan, Plasma chemical synthesis. I. Effect of electrode material on the synthesis of ammonia, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 3 (1983) 343-350.
- [110] H. Kiyooka, O. Matsumoto, Reaction scheme of ammonia synthesis in the ECR plasmas, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 16 (1996) 547-562.

[111] T. Nomura, Recent Trends in Magneto Optic Disk, *Technocrat*, 16 (1983) 9.

[112] B.S. Patil, Q. Wang, V. Hessel, J. Lang, Plasma N₂-fixation: 1900–2014, *Catal. Today*, 256, Part 1 (2015) 49-66.

Agradecimientos

Dicen que ésta es la parte más difícil de escribir de una tesis... no sé si es la más difícil, pero desde luego no es sencillo. Uno no se hace una idea de la cantidad de personas que aparecen en tu camino a las que les vas a estar agradecido en infinitas de diferentes maneras, la cantidad de lazos personales que se crean, algunos de ellos de por vida. Así que quiero agradecerles de corazón todo lo que he vivido y aprendido junto a todas ellas.

En primer lugar quisiera expresar mi agradecimiento al Catedrático de Universidad José Cotrino Bautista y al Profesor de Investigación Agustín Rodríguez González Elipe por acogerme en su grupo y brindarme, el primero esa curiosidad innata por descifrar y entender y el segundo su increíble visión científica. El caso de Ana Gómez merece dobles agradecimientos, los primeros por su amistad, espontaneidad y alegría desde que nos conocimos en Granada mucho mucho antes de comenzar esta tesis (cosas de la vida), y los segundos por compartir conmigo todo su conocimiento y guiarme. También quiero expresar mi gratitud a los miembros del grupo Ángel Barranco, Ana Borrás, Juan Pedro Espinos, Juanra, Richard Lambert, Víctor López, Víctor Rico, Alberto Palmero, Paco Yubero y Curro.

No puedo olvidarme de mi primera fase en el mundo de la investigación en la Universidad de Granada, de la que agradezco a Jesús Fornieles su infinita bondad, calidez y dedicación al trabajo que allí desarrollamos, a Katy esas charlas filosóficas acompañadas de alguna que otra cerveza y a Sergio enseñarme el mundo de la escalada.

Gracias a mis compañeros de grupo Aurelio, Pedro Castellero, Pedro Salazar, Fran, Noé, Youssef, Jorge, Manuel Oliva, Manuel Macías, Carmen, Rafa, Ana Mora, Ana García, María Alcaire y Toñi porque siempre que he necesitado ayuda no han dudado ni un segundo en prestármela, y por crear tan buen ambiente de trabajo. A Julián por sus magistrales reflexiones *yo no quiero saber tanto*. Le agradezco enormemente a Víctor González de la Cruz que sea una de las personas más “buena gente” que he

conocido, y a Rosa y Alberto por hacerme sentir en su laboratorio como si fuera uno más de su grupo.

Le agradezco a Nico haber podido contar con él siempre que lo he necesitado, y por supuesto las innumerables ingestas masivas que hemos disfrutado; a Jaime y César ser “Los Grandes” y compartir juntos esos momentos impagables en el río... ¡Los echo tanto de menos!; a Astrid todas esas quedadas moteras y no moteras con las que he disfrutado tanto; a Loyda ser... Loyda, no la puedo describir mejor, pero sí puedo decir que le agradezco rebosar cariño y bondad a espuestas; a Silvia su contagioso espíritu de superación y su apoyo; a Carmen Urbaneja despertar en mi la curiosidad por todo el Algarve; y a Matí todo lo que me ha hecho reír, no cambies!

Gracias Andrea (Colombia) por esas conversaciones sin sentido (¿o con mucho?) con las que no nos hemos podido reír más; a Alberto Fernández por las maravillas gastronómicas que me ha enseñado, mi vida sería distinta sin *un solomilitooo...paaaa la tres* (gracias Eme, aunque nunca leas esto); a Alberto Escudero y a su armadura; gracias a Elena, Andrea (Italia) y Félix que hicieron posible ese fantástico “EXPERIMENTO I”; a Elena también debo agradecerle haber soportado “chaparrones” y ayudarme en tantas ocasiones...¡tienes el cielo ganado!; a Mariana por tantos buenos momentos y risas en el almuerzo; a Sara por su frase fantástica que me encanta y su increíble naturalidad; a Lourdes y su microclima que ahora echo de menos aunque no se lo crea; y a Ángeles y sus súper mosqueos que generan más risas que temores.

Realmente la lista de personas es muy grande, y siento un enorme cariño cuando recuerdo a Lili, Carlos, Antonio Perejón, Pedro Sánchez, Rocío Rodríguez, Cristina, Eva, Alma y Miguel Anaya.

Por último, no quiero acabar estos agradecimientos sin dedicar algunas líneas a mi gente de Granada. A las chicas de Aplicada o “consejo de sabias” Mónica, Kasia, Laura y María del Mar, a la que también le agradezco su infinita locura y amistad que siempre han sabido entenderme, ¡y su ayuda con la portada!. A Manolo, Luis y Víctor R. y todos los buenos ratos que hemos pasado juntos en nuestros amados comedores y fuera de ellos. A Fernando Alonso (no, no el piloto) y todos sus chistes

malísimos (si me hubieran dicho que te los iba a agradecer...); a Raul y ese paseo por Sicilia. A Diego y la multitud de tonterías que nos hemos inventado con las que nos hemos partido, propongo firmemente que continuemos; a Laura, Margarita y Leo, que aun estando cada uno en una punta del mundo casi nunca fallamos a esa barbacoa en casa de Leo o a esa reunión navideña. A mis amigos del colegio Armando, Jose, Juanjo, Rafa y Salva, por las innumerables cosas que hemos hecho juntos a lo largo de 30 años y las que nos quedan.

Y finalmente, a mi madre por ser un ejemplo único de fortaleza y honradez. A Alí y a Víctor J. M. por ser lo más parecido que tengo a dos hermanos, gracias por estar en mi vida.