



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA
DOCTORADO EN ENERGÍA**

**MEDICIÓN EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE CONVERSIÓN DE
HIDROCARBUROS TIPO NAFTA EN UNA DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN ENERGÍA

PRESENTA

M. C. MIGUEL ÁNGEL SEGURA RAMÍREZ

DIRECTORES DE TESIS

DRA. ROSA DE GUADALUPE GONZÁLEZ HUERTA

DR. MARTÍN DE JESÚS NIETO PÉREZ



2022



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-13
REP 2017

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

Ciudad de México, 21 de junio del 2022

El Colegio de Profesores de Posgrado de Centro Mexicano para la Producción más Limpia en su Sesión
(Unidad Académica)

Ordinaria No. 6 celebrada el día 21 del mes junio de 2022 conoció la solicitud presentada por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Segura	Apellido Materno:	Ramirez	Nombre (s):	Miguel Ángel
-------------------	--------	-------------------	---------	-------------	--------------

Número de registro: B 1 7 0 7 6 3

del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en Energía

Referente al registro de su tema de tesis; acordando lo siguiente:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Medición experimental de la cinética de conversión de hidrocarburos tipo nafta en una descarga de barrera dieléctrica

Objetivo general del trabajo de tesis:

Mostrar cómo se puede obtener experimentalmente una constante cinética en la química del plasma.

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director: Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta 2° Director: Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez

No aplica: ☐

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

ESIQIE/CICATA Querétaro

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director(a) de Tesis:

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta

Aspirante

M. en C. Miguel Ángel Segura Ramirez

2° Director de Tesis

Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez

Presidente del Colegio

Dra. Martha Cecilia Galaz Laros

CENTRO MEXICANO PARA LA
PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 10 horas del día 21 del mes de junio del 2022 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de Centro Mexicano para la Producción más Limpia para examinar la tesis titulada: Medición experimental de la cinética de conversión de hidrocarburos tipo nafta en una descarga de barrera dieléctrica del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Segura	Apellido Materno:	Ramírez	Nombre (s):	Miguel Ángel
-------------------	--------	-------------------	---------	-------------	--------------

Número de registro:

B 1 7 0 7 6 3

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Doctorado en Energía

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 4 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI** ☐ **NO** ☒ **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*

El 4% de similitud encontrado se debe a coincidencias de formato y de publicaciones realizadas por el autor, la mayoría menores al 1%.

Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** ☒ **SUSPENDER** ☐ **NO APROBAR** ☐ la tesis por **UNANIMIDAD** ☒ o **MAYORÍA** ☐ en virtud de los motivos siguientes:

El documento satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

COMISIÓN REVISORA DE TESIS



Directora de Tesis
Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta



Director de tesis
Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez



Dr. Pedro Quinto Díez



Dr. Alejandro Trajo Baños



Dra. Martha Cecilia Gasca Santos
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA



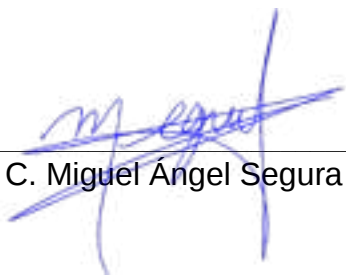
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE AUTORIZACIÓN DE USO DE OBRA PARA DIFUSIÓN

En la Ciudad de México el día 20 del mes de junio del año 2022, el (la) que suscribe Miguel Angel Segura Ramirez alumno(a) del programa **Doctorado en Energía** con número de registro **B170763**, adscrito(a) a Centro Mexicano para la Producción más Limpia manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de **Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta y Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez** y cede los derechos del trabajo intitulado **Medición experimental de la cinética de conversión de hidrocarburos tipo nafta en una descarga de barrera dieléctrica**, al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expresado del autor y/o director(es). Este puede ser obtenido escribiendo a las siguiente(s) dirección(es) de correo rgonzalezh@ipn.mx y mnieto@psu.edu. Si el permiso se otorga, al usuario deberá dar agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.



M. en C. Miguel Ángel Segura Ramírez

Dedicatorias

Porque tal como podemos sentirnos seguros de que una cadena aguantará cuando se nos asegura que cada uno de sus eslabones es de buen material y que está bien sujeto a los eslabones vecinos, es decir, al que le precede y al que le sigue, de ese mismo modo podemos estar seguros de la precisión del razonamiento cuando es de buen material, es decir, cuando nada dudoso entra él y cuando su forma consiste en una concatenación perpetua de verdades que no permiten ningún hueco.

Gottfried Leibniz

A $\mathcal{L}$, de lo mejor que me pasó en el doctorado...

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del IPN a los siguientes proyectos:

Proyecto multidisciplinario 2181, del área Desarrollo y Aprovechamiento de Energías Renovables Limpias. Planta piloto de electrólisis alcalina de 5 KW.

Proyecto de innovación 20212105, 2021-2022, Planta piloto de manufactura de electrodos modificados para transferencia tecnológica de electrolizadores alcalinos que generan hidrógeno verde, ESIQIE.

Se agradece al CONACYT por el apoyo a los siguientes proyectos:

Proyecto ciencia básica A1-S-15770, Desarrollo de un sistema de gestión de energía renovable solar y del océano, considerando como sistema de regulación el hidrógeno y baterías Ion-Li, Grupo consolidado 2019-2022, UAM-IPN.

CEMIE-Océano 249795, línea transversal “I-LT1 Tecnologías y estrategias de interconexión eléctrica de energías del océano para el mar Territorial Mexicano (2017-2022).

Resumen

El desarrollo económico y social de un país depende en gran medida de su consumo energético. En México, el más utilizado es el petróleo y sus derivados, y una de las principales formas de consumo de los hidrocarburos son los combustibles líquidos, como la gasolina y el diésel. Pero el panorama está cambiando a medida que las fuentes de electricidad limpia se generalizan, esto como una estrategia para frenar el cambio climático y reducir la dependencia energética de los combustibles fósiles. Este cambio se traducirá en una reducción significativa en el consumo de combustibles líquidos, sumado a la necesidad generalizada de transitar hacia una actividad económica sustentable, se requiere redefinir la industria del petróleo para hacerla más limpia, eficiente y enfocada en productos distintos de los combustibles líquidos. Esta redefinición abre la puerta para la implementación de estrategias de intensificación de procesos, que es una rama relativamente nueva de la ingeniería de procesos, enfocada principalmente en el diseño de procesos de producción que son sustancialmente más pequeños, más seguros y más limpios. El uso de plasmas de Descargas de Barrera Dieléctrica para realizar transformaciones químicas se considera un candidato potencial para llevar a cabo la intensificación de procesos, el cual tiene dos características principales distintas a los típicos procesos térmicos: el primero es que la inyección de energía es mayoritariamente eléctrica a través de un campo eléctrico y no en forma de calor; la segunda es la presencia de electrones libres con una energía cinética equivalente a temperaturas superiores a los 10000 K. Estas condiciones alejan al sistema del equilibrio térmico, donde la química del plasma está dominada por colisiones electrón-átomo y molécula electrón, lo que conduce a procesos de excitación rotovibratoria, excitación electrónica, ruptura de enlaces y ionización. En este trabajo se realizó la degradación de iso-octano usando distintos arreglos de microreactores, el plasma se creó a través de una fuente de alto voltaje (5 kV) y alta frecuencia (25 kHz), se utilizó una mezcla altamente diluida de iso-octano en argón para tiempos de residencia bajos. Se encontró que para estas condiciones la degradación sigue una cinética de primer orden con una constante de reacción de 0.002 s⁻¹. Dado que no se encontraron diferencias significativas entre los arreglos en serie y paralelo de los microreactores, se puede inferir que no existe variación axial y la densidad electrónica se puede suponer constante al igual que la constante de reacción. Del análisis cromatográfico se pudieron ver distintas especies presentes en la corriente gaseosa de salida de los microreactores, de las cuales la mayoría corresponden a hidrocarburos del C7 al C16, resultado de la degradación del iso-octano en moléculas más pequeñas que se pueden recombinar entre ellas en un proceso de isomerización.

Abstract

Social and economic development of a country relies in huge amount on their energy demand and consumption, the most use in Mexico its oil and its derivatives and liquid fuels is one of the main ways of hydrocarbon consumption as gasoline and diesel. The landscape, however, is changing as clean electricity sources become more widespread as strategy to curb climate change and reduce our energy dependency in fossil fuels. This change will translate in a significant reduction in liquid fuels consumption with a generalized desire to transition towards a sustainable economic activity, will require the rethinking of oil industry in order to make it cleaner, efficient and focus on other products than liquid fuels. This rethinking open the doors for the implementation of process intensification strategies, a relative new branch of process engineering wich are substantially smaller, safer and cleaner. The use of plasma Dielectric Barrier Discharge is considered a potential candidate to carry out chemical transformations. This kind of process has two main characteristics different from tehrmic ones, first is that energy injection is mostly electrical in form of electric field and not in form of heat, and second, the presence of free electrons with average kinetic energies equivalent to 10000 K. this two things places the system far from thermal equilibrium where plasma chemistry is dominated by electron-atom and electron-molecule collisions wich leads to process such as rotovibrational excitation, electronic excitation, bond breaking and ionization. In the present work, experiments on iso-octane degradation using different arrays of Dielectric Barrier Discharge microreactors were performed. Plasma was created throughout a high voltage (5 kV) and high frequencies (25 kHz) power source, for the case of iso-octane in high dilution argón gas and low residence time conditions. A rate coefficient of 0.002 s^{-1} was found for these experimental conditions. Since no significant differences were found between series and parallel arrays of reactors, it can be inferred that no axial variation occurs and electron density could be assumed as constant, as well as the rate constant. From gas chromatography we can see different species present in gas stream, most of them corresponding to C7-C16 hydrocarbons, a result from iso-octane degradation into smaller pieces that can recombine into bigger ones in a isomerization process.

Índice

Dedicatoria

Agradecimientos

Resumen

Abstract

Índice figuras.....	8
Indice de tablas.....	9
Introducción	10
Justificación	11
Hipótesis.....	11
Objetivos	11
Capítulo 1. Antecedentes.....	12
1.1 Demanda energética	12
1.3 Posibles medidas	14
1.4 El hidrógeno	16
1.5 Reformación húmeda de metano	17
1.5.1 Proceso de síntesis.....	17
1.6 Plasmas de Descarga de Barrera Dieléctrica	18
1.7 Conversión de hidrocarburos	20
Capítulo 2. Fundamentos del plasma	28
2.1 Plasma de Descarga de Barrera Dieléctrica	28
2.1 Colisiones	30
2.1.1 Colisiones elásticas	30
2.1.2 Colisiones inelásticas	32
2.2 Sección eficaz.....	33
2.2.1 Sección eficaz para un gas	34
2.2.2 Sección eficaz electrón-electrón	36
2.3 Procesos de ionización	38
2.3.1 Grado de ionización	39
2.3.2 Camino libre medio y frecuencia de interacción	39
2.3.3 Coeficiente de reacción y tasa de reacción.....	40

2.4 Reacción de primer orden	40
Capítulo 3. Metodología	43
3.1 Montaje experimental.....	43
3.1.1 Reactor de plasma	44
3.2 Equipo	46
3.2.1 Parte eléctrica: Fuente de alto voltaje	46
3.3 Corriente gaseosa	47
3.3.1 Residual Gas Analyzer	47
3.3.2 Bomba turbomolecular.....	48
3.3.3 Válvula fina.....	49
3.3.4 Medidores de flujo	49
3.5 El solvente	50
3.6 Metodología experimental.....	52
3.6.1 Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla binaria n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano.....	52
3.6.2 Cálculo de la concentración	54
3.6.3 Análisis de la corriente gaseosa.....	55
3.6.4 Variación del tiempo de residencia.....	56
3.6.5 Relación de la variación del tiempo de residencia con la concentración final del solvente.....	56
Capítulo 4. Análisis y discusión de los resultados	58
4.1 Pruebas preliminares	58
4.2 Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla binaria n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano	59
4.3 Cálculo de la concentración	59
4.4 Análisis de la corriente gaseosa.....	60
4.5 Variación del tiempo de residencia.....	62
4.6 Relación de la variación del tiempo de residencia con la concentración final del solvente.....	63
4.7 Determinación de la constante de primer orden.....	64
4.8 Evaluación cualitativa de los productos de degradación del iso-octano	66
Conclusiones y trabajo a futuro	69
Referencias.....	70
Anexo A. Productividad durante el doctorado	73

Índice de figuras

Figura 1.1: Partición por sector de consumo.....	12
Figura 1.2: Consumo del sector transporte.....	13
Figura 2.1: Secuencia de rompimiento de la molécula de iso-octano.....	29
Figura 2.2: Procesos colisionales elementales importantes entre partículas en el volumen del plasma con sección eficaz $\sigma_{AB}(\epsilon)$	30
Figura 2.3: Colisión binaria en el sistema de laboratorio antes y después de la colisión.....	31
Figura 2.4: El momento de la esfera ilustra la colisión elástica entre dos partículas para la condición $m_1 > m_2$	32
Figura 2.5: Sección eficaz de área σ_{AB} para el modelo de esfera dura.....	33
Figura 2.6: Generalización que lleva al concepto de sección eficaz.....	34
Figura 2.7: Esquema para la sección eficaz en el modelo de esfera dura.....	35
Figura 2.8: Reacción de aniquilación $e^+ e^- \rightarrow \mu^+ \mu^-$ desde el sistema de referencia del centro de masas.....	37
Figura 3.1: Esquema general del experimento.....	43
Figura 3.2: Esquema del reactor unitario.....	45
Figura 3.3: Posibles arreglos serie-paralelo del reactor unitario.....	46
Figura 3.4: Fuente de potencia y su topología.....	47
Figura 3.5: Esquema del RGA.....	48
Figura 3.6: Espectro de masa del iso-octano.....	51
Figura 4.1: Detector de hidrógeno 400 ppm.....	58
Figura 4.2: Equilibrio Líquido-Vapor para la mezcla binaria heptano-iso-octano a condiciones estándar.....	59
Figura 4.3: Concentración de iso-octano en función del flujo de argón.....	60
Figura 4.4: Evolución temporal de las masas asociadas al iso-octano durante un experimento típico. Distintas muestras de la entrada y salida del reactor se toman durante los experimentos. Los espacios vacíos entre las muestras corresponden a los periodos de purga.....	61
Figura 4.5: Conversión en función del tiempo de residencia.....	62
Figura 4.6: Reactor unitario operando con iso-octano.....	64
Figura 4.7: Cálculo de la constante de primer orden para la degradación del iso-octano en un reactor de plasma DBD.....	65

Figura 4.8: Comparación entre los datos experimentales y el modelo de primer orden utilizando como valor de la constante $k=0.002\text{ s}^{-1}$	66
Figura 4.9: Cambio porcentual en las masas del sistema, normalizadas a la intensidad del pico principal del solvente antes de entrar al reactor.....	67

Índice de tablas

Tabla 1.1: Propiedades físicas del hidrógeno.....	17
Tabla 1.2: Condiciones experimentales en en (Saleem, Zhang, & Harvey, 2019).....	21
Tabla 1.3: Condiciones experimentales en (Saleem, Zhang, & Harvey, 2019).....	22
Tabla 1.4: Condiciones experimentales en (Biniwale, Mizuno, & Ichikawa, 2004).....	23
Tabla 1.5: Condiciones experimentales en (Jahanmiri, Rahimpour, Mohamadzadeh, Hooshmand, & Taghvaei, 2012).....	24
Tabla 1.6: Condiciones experimentales en (Khani, Khosravi, Dezhbangooy, Hosseini, & Shokri, 2014).....	25
Tabla 1.7: Comparación de las distintas condiciones experimentales presentadas.....	26
Tabla 2.8: Radios atómicos para algunos elementos.....	36
Tabla 3.1 Componentes del montaje experimental.....	44
Tabla 3.2: Dimensiones del reactor unitario.....	44
Tabla 3.3: Características de la bomba de vacío.....	48
Tabla 3.4: Características de los medidores de flujo.....	50
Tabla 3.5: Propiedades físicas del iso-octano.....	51
Tabla 3.6: Metodología experimenta del plasma en dos etapas.....	52
Tabla 4.1: Comparación de las masas principales.....	61
Tabla 4.2: Experimentos realizados en este trabajo.....	63
Tabla 4.3: Distintos componentes encontrados en la cromatografía de gases.....	68
Tabla 4.4: Algunos de los compuestos encontrados utilizando cromatografía de gases.....	68

Introducción

El panorama mundial energético está cambiando a medida que las fuentes de electricidad limpia se generalizan. Se espera que para el año 2030, los autos eléctricos representen el 30% de la flota de vehículos personales. Este cambio se traducirá en una reducción significativa en el consumo de combustibles líquidos, y sumado a la transición hacia una actividad económica sustentable, se reestructurará la industria del petróleo y gas para hacerla más limpia y eficiente, enfocada en distintos productos derivados de los combustibles líquidos utilizando estrategias de intensificación de procesos como la optimización energética, química verde, miniaturización de procesos y producción distribuida son. Estas nuevas tecnologías se apartan de los enfoques actuales para procesos químicos en términos de tamaño, bajo costo, inyección de energía y química subyacente. El uso de descargas eléctricas con plasma para realizar transformaciones químicas se considera un candidato potencial para llevar a cabo la intensificación de los procesos que son sustancialmente más pequeños, más limpios, más seguros y más eficientes energéticamente. Por lo anterior, en este trabajo se realizó un estudio, que permitió entender y manejar el plasma, para establecer las transformaciones químicas de la moléculas del iso-octano base de distintos combustibles, el cual se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se plantean los antecedentes que dan origen a la necesidad de investigar acerca de temas energéticos donde poco a poco se van dejando atrás los combustibles fósiles para dar paso a nuevos vectores energéticos. De tal manera que el trabajo se hace eco de investigaciones actuales acerca de temas que pudieran parecer distantes de los objetivos principales de esta investigación. Ejemplo de esto es cómo se relaciona la destrucción de compuestos orgánicos volátiles con nuevos vectores energéticos. Así surge la idea de aplicar técnicas conocidas en otros ámbitos en el tema de interés. Ahí radica lo novedoso de esta investigación. Para poder entender cómo se puede aportar algo en esta dirección es necesario recurrir a los fundamentos del plasma, ya que es este estado de la materia con el que se trabaja, es por eso que se dedica el capítulo dos a tal tarea. Luego de estos dos capítulos, se procede a mostrar el equipo y cómo se elaboró, definió y sistematizó un conjunto de técnicas para poder estudiar el fenómeno elegido. Finalmente, en el cuarto y último capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos, donde se encontró que la degradación del iso-octano sigue una cinética de primer orden con una constante de reacción de 0.002 s^{-1} . A manera de epílogo se agrega una breve discusión acerca del trabajo a futuro que se puede hacer a partir de esta investigación.

Justificación

Dado el problema energético actual y la disminución del uso de combustibles líquidos que se prevé en un futuro cercano, se hace necesario investigar distintas formas de obtener compuestos de valor agregado a partir de estos combustibles. La aplicación de un plasma de barrera dieléctrica ha mostrado potencial en este ramo, generando nuevos compuestos a través de la descomposición de combustibles líquidos. La cinética de descomposición de hidrocarburos utilizando un plasma de barrera dieléctrica es un tema complejo de estudiar ya que ocurren distintas reacciones a distintas escalas y distintos tiempos. Las posibilidades de obtener una gran variedad de compuestos son demasiadas, por eso aportar una constante cinética de reacción de estos procesos se hace necesaria para poder proponer mecanismos de reacción y aumentar la selectividad del plasma.

Hipótesis

Con la generación de un plasma de descarga de barrera dieléctrica se podrá determinar una constante cinética de la descomposición de la molécula de iso-octano, para corroborar el modelo matemático de la reacción propuesto.

Objetivo general

Determinar la constante cinética de reacción de descomposición a través de la degradación del iso-octano, estableciendo un modelo de flujo tapón continuo en una serie de arreglos de micro-reactores donde se genera un plasma de descarga de barrera dieléctrica.

Objetivos específicos

1. Diseñar e integrar un banco de ensayos de plasma de barrera dieléctrica utilizando distintos arreglos de micro-reactores.
2. Determinar el equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria heptano-iso octano.
3. Determinar los parámetros como la concentración del iso-octano y flujo de argón para la obtención de la constante cinética de descomposición.

Capítulo 1. Antecedentes

No hay que construir un mejor mundo para nuestros hijos, debemos educar mejor a nuestros hijos para el mundo.

El desarrollo económico y social de un país depende en gran medida de su consumo energético. En México el energético más accesible ha sido, y es, el petróleo y sus derivados. Esto ha originado que la investigación y desarrollo de otras fuentes de energía se haya visto marginada, sin mencionar el poco o nulo desarrollo de tecnologías orientadas al mismo petróleo. Este capítulo está dirigido a conocer cuál es el sector con mayor demanda energética y las posibilidades de sustituirlo.

1.1 Demanda energética

En México, durante el 2020, el consumo nacional de energía en el país superó los 7,826.61 PJ, el sector transporte fue el más intensivo en el uso de energía con el 38.87 %, el sector industrial consumió 32.35 %, el conjunto del sector residencial, comercial y público consumió el 24.54 % y el sector agropecuario el 4.24 % (SENER, 2020). La partición por sector se puede ver en la Figura 1.1.

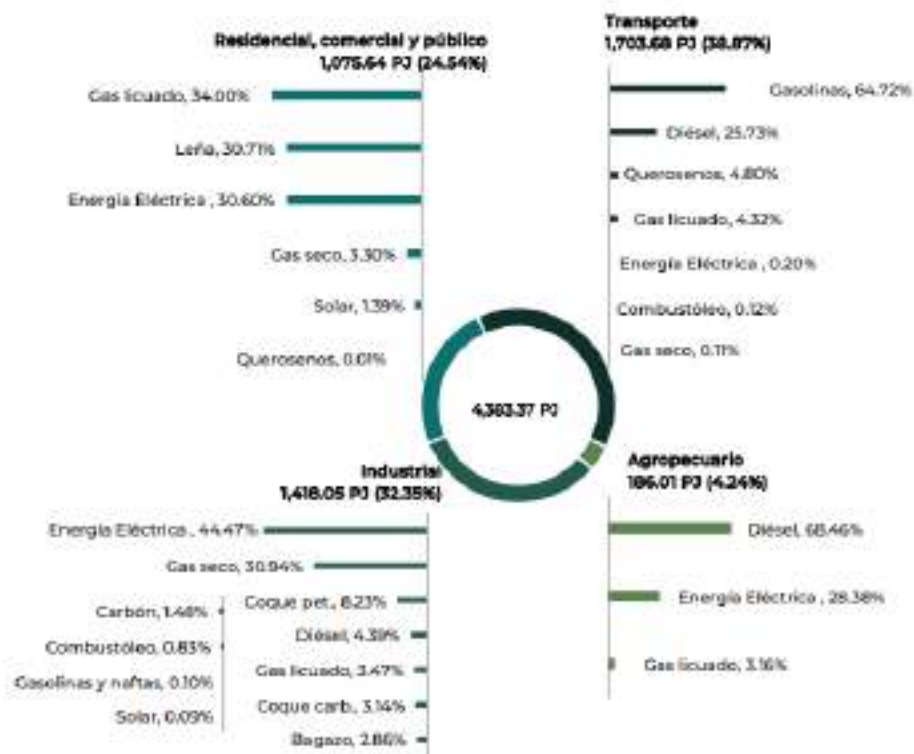


Figura 1.1: Partición por sector de consumo (SENER, 2020).

Es notable que el sector transporte es el de mayor demanda energética. El consumo de combustibles en el sector transporte totalizó 1,703.68 PJ en 2020. El autotransporte fue el componente más representativo con 92.51% de participación (SENER, 2020). Asimismo, la partición dentro del sector transporte se muestra en la Figura 1.2.

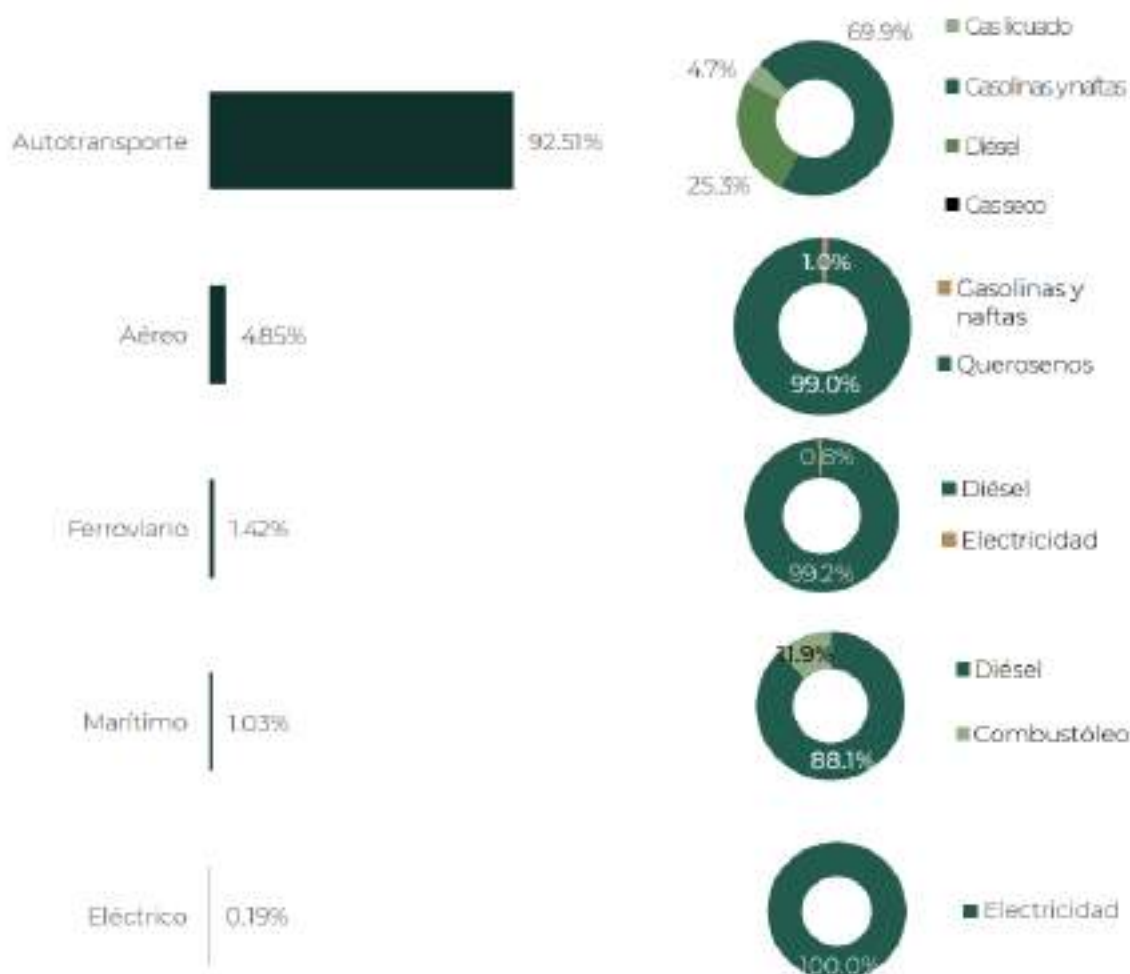


Figura 1.2: Consumo del sector transporte (SENER, 2020).

La explicación por la que el autotransporte sea el de mayor demanda está ligada al creciente parque vehicular que emplea motores con base en gasolina, el 97.4%, es decir, 33.7 millones de vehículos. Mientras que el autotransporte con motores base diésel representa apenas el 2.6% restante (SENER, 2020). El tema de los autos eléctricos, así como el transporte aéreo, marítimo y ferroviario van más allá del alcance de este trabajo.

Los datos aquí presentados son para México, sin embargo, algo muy similar pasa para los Estados Unidos, donde el 80% del consumo energético se utiliza para la transportación de bienes y pasajeros.

1.2 Contaminación

Este parque vehicular, tan numeroso y activo, es una de las principales fuentes de contaminación. Dentro de las principales reacciones de la combustión de gasolina se encuentran la liberación de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx) y de las combustiones incompletas también hay emisiones de hidrocarburos (HC). Otro de los elementos presentes en las gasolinas es el azufre. Este elemento es hidrosoluble y al hidrolizarse genera ácidos convirtiéndose en un elemento peligroso. La Organización Mundial de la Salud publicó la Guía de Calidad del Aire, donde se evalúa mundial y regionalmente las enfermedades debidas a la contaminación del aire, encontrando que muchas muertes prematuras se deben a la presencia de este compuesto (Organización Mundial de la Salud, 2005). La Norma Oficial Mexicana en su criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre, SO₂, limita al dióxido de azufre como contaminante atmosférico a no rebasar 0.011 ppm promedio en 24 horas, una vez al año, para protección a la salud de la población (Norma Oficial Mexicana, 2022).

Aunque no es el objetivo de este trabajo, estos hechos no pueden ser ignorados. Disminuir el uso de combustibles se hace necesario no sólo por el impacto ambiental que tiene, sino también por los estragos que causa en la población humana, sobre todo aquella que vive en grandes zonas urbanas o aquella que vive donde hay grandes concentraciones vehiculares. La CDMX es un caso donde ambas condiciones se cumplen y en donde ha habido, a lo largo del tiempo, muchas contingencias.

1.3 Posibles medidas

Como se ha visto, la demanda energética, en forma de combustibles líquidos, aumenta, pero la producción baja, entonces, conociendo esto se pueden proponer algunas medidas para disminuir el gasto energético y así, entre otras cosas, evitar la importación de combustibles encareciendo los mismos. Si la mayor parte del gasto energético es vehicular, entonces, se puede proponer lo siguiente para disminuir el gasto:

- **Reducción del parque vehicular.** Esto incluiría la masificación del transporte, estrategias logísticas de minimización de desplazamiento y programas multinodales de movilidad.
- **Mejoras tecnológicas en vehículos.** Dentro de todo lo que se podría mencionar destaca el mejoramiento de la eficiencia de motores de combustión interna, tecnologías de propulsión de vehículos basadas en otras fuentes de energía y desarrollo de combustibles a partir de otras fuentes de energía.
- **Mejores estrategias de movilidad de bienes y personas.** Aquí se podrían incluir control de tráfico centralizado, sensores para cálculo de demanda y una red integrada de transporte masivo.

Dentro de la segunda medida, en lo que se refiere a mejoramiento de la eficiencia podemos mencionar las tres vertientes principales en que la industria trabaja para lograr esos objetivos.

- **Reducción de peso.** Con la sustitución y síntesis de nuevos materiales más ligeros y con propiedades mecánicas semejantes a las de metales o aleaciones, con la miniaturización de ciertos componentes y con la eliminación de otros no necesarios, los vehículos van siendo más ligeros.
- **Reducción de resistencia al movimiento.** No sólo los diseños aerodinámicos entran en juego, algunas propiedades físicas como un centro de gravedad más bajo pueden lograr que los vehículos alcancen una menor resistencia al movimiento.
- **Generación y transmisión de potencia mecánica.** El paradigma de la industria automotriz sigue siendo el motor de combustión interna (MCI) de cuatro tiempos, por lo tanto, los consorcios industriales visualizan cambios graduales y no revolucionarios para la inserción de nuevas tecnologías.

Podemos ampliar este último punto, ya que la investigación en esta dirección se centra en estrategias de mejoras al MCI, como por ejemplo, se puede mencionar el desarrollo de válvulas completamente variables, inyección directa de combustible, turbo expansión o la revisitación de conceptos anteriores como diseños tipo monoblock.

Es difícil pensar que existirá una migración masiva hacia nuevas tecnologías en el corto plazo. Tecnologías como la de combustión de sustancias no convencionales sin mezclar (biocombustible, etanol y otras) así como las tecnologías basadas en motores eléctricos y sus respectivos almacenes (baterías, súpercapacitores, pilas de combustible de hidrógeno, etc.) están también incluidas. La investigación y desarrollo debe continuar en todas estas direcciones y buscar la coexistencia con la tecnología

convencional. Como ejemplo de esto destaca el desarrollo de motores de combustión interna diseñados para operar con un amplio rango de mezclas de combustibles líquidos ya sean convencionales o con origen en la biomasa. De esta manera se extiende el ciclo de vida de la tecnología actual a la vez que progresan nuevas tecnologías que, a largo plazo, pueden convertirse en soluciones una vez alcancen cierta madurez.

Además, el panorama cambia a medida que la electricidad limpia se va convirtiendo en una fuente cada vez más extendida. Así, el cambio de vehículos con motor a gasolina a vehículos eléctricos va tomando cada vez más sentido como posible medida para reducir nuestra dependencia energética de los combustibles fósiles y a su vez que también se frenar el cambio climático. Ejemplo de esto es que la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) como parte de una campaña internacional espera que para el año 2030 el 30% de la flota vehicular esté compuesta por vehículos eléctricos, exceptuando automotores de dos ruedas (International Energy Agency, 2022).

Este cambio de paradigma se traduce en una disminución significativa en el consumo de combustibles líquidos, lo cual combinado con el deseo generalizado de transición hacia una actividad económica sostenible, requiere de repensar las industrias del petróleo y del gas en pos de hacerlas más limpias, más eficientes y enfocadas en otros productos distintos a los combustibles líquidos.

1.4 El hidrógeno

El hidrógeno se encuentra normalmente en estado gaseoso y bajo estas condiciones es diatómico. Es altamente inflamable, incoloro, inodoro, no metálico e insoluble en agua. Es el elemento más abundante en el universo y puede reaccionar con toda clase de elementos creando una variedad de compuestos útiles. Dentro de los que son de mayor interés para el tema importante aquí, está la familia que forma con el carbono, los hidrocarburos, dando así origen a las moléculas orgánicas. De manera similar, cuando se enlaza con el oxígeno forma agua, uno de los compuestos más importantes en la tierra. El hidrógeno como combustible tiene características altamente deseables: un poder calorífico de 120 kJ/g, el cual es mayor que el de la gasolina, 42.8 kJ/g, que el del metanol, 20 kJ/g, y que del metano, 50 kJ/g (Petitpas, Rollier, Darmon, González-Aguilar, Metkemeijer, & Fulcheri, 2007). En la Tabla 1.1 se enumeran sus propiedades.

Tabla 1.1: Propiedades físicas del hidrógeno.

Estado (condiciones estándar)	Gaseoso
Densidad	0.0899 kg/m ³
Punto de fusión	14.025 K
Punto de ebullición	20.268 K
Presión de vapor	209 Pa a 23 K

El uso del hidrógeno como vector energético es un concepto relativamente nuevo y se puede considerar, según su fuente, como una energía limpia.

Mucho del hidrógeno que se produce se utiliza para la producción de amoníaco, otra gran cantidad se utiliza para la hidrodesulfurización de gasolinas y para la conversión de hidrocarburos pesados en diésel. Sin embargo, muchas otras industrias como la alimenticia, la metalúrgica y la farmacéutica también utilizan una gran cantidad de hidrógeno (Idriss, Scott, & Subramani, 2015).

El por qué no se utiliza comúnmente en aplicaciones vehiculares tiene que ver principalmente con su producción, almacenamiento y transporte.

1.5 Reformación húmeda de metano

Si bien existen distintas técnicas para la producción de hidrógeno, la más depurada de estas es la reformación húmeda (*Steam reforming*). Otras técnicas como la oxidación parcial también reportan altas eficiencias de producción, sin embargo, por su mayor dominio, se aborda la primera.

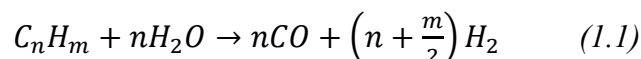
Actualmente las plantas productoras de hidrógeno producen 55 millones de toneladas cada año con una demanda creciente del 5% anual. Casi el 50% de la producción mundial de hidrógeno proviene del reformado húmedo de gas natural, 30% de la reformación de hidrocarburos pesados, 18% de la gasificación de carbón y el resto de la electrólisis y otras fuentes (Idriss, Scott, & Subramani, 2015).

1.5.1 Proceso de síntesis

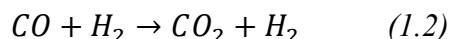
El reformado húmedo de metano consiste esencialmente de dos pasos, a saber,

1. El primer paso es romper el metano con vapor de agua a 750-800 °C para producir gas de síntesis, que es una mezcla principalmente compuesta de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO).

De manera general, se puede decir que ocurre la siguiente reacción (Idriss, Scott, & Subramani, 2015)



2. El segundo paso es el *water-gas shift reaction* (WGS). Aquí el monóxido de carbono producido en la primera reacción actúa junto con el vapor de agua sobre un catalizador para formar hidrógeno y dióxido de carbono (CO₂). La reacción es (Idriss, Scott, & Subramani, 2015)



La reacción ocurre en dos etapas, una a alta temperatura, 350 °C, y una a baja temperatura, 190-210 °C.

El hidrógeno producido por este método puede contener pequeñas cantidades de monóxido y dióxido de carbono y dependiendo del uso que vaya a tener, puede necesitar purificación. Dentro de los principales procesos se incluye,

- Purificación de la materia prima. Se puede retirar, antes de comenzar el proceso, el azufre (S) y el cloro (Cl), esto para alargar la vida de la corriente de reformación y del catalizador.
- Purificación del producto final. En un sistema de absorción líquido se retira el CO₂. El gas que se obtiene como producto pasa por un proceso de metanación para remover las trazas de óxidos de carbono. Aunque algunas de las plantas más modernas utilizan el llamado *pressure swing absorption* (PSA) siendo capaces de producir hidrógeno con un 99.99% de pureza.

El hidrógeno con esta pureza, de puro a ultra puro, se necesita para la operación eficiente y durable de las celdas de combustible. Se cree que las impurezas son las causantes de varios de los problemas en las celdas de combustible, temas como *envenenamiento* del catalizador y fallas en las membranas se investigan en la actualidad (Chein & Yang, 2007).

1.6 Plasmas de Descarga de Barrera Dieléctrica

La reorganización de los procesos de la industria del petróleo abre la puerta a estrategias de intensificación de procesos. Ésta es una rama relativamente nueva de la ingeniería de procesos,

principalmente enfocada en el diseño de procesos de producción que sean sustancialmente más pequeños, más limpios, más seguros y energéticamente más eficientes (Stankiewicz & Moulijn, 2000). Ejemplos de estrategias de procesos de intensificación son: la optimización de la energía (Kim, Park, Yiacumi, & Tsouris, 2017; Wang, y otros, 2017), química verde (Kumar & Nigam, 2012; Sanders, y otros, 2012) y procesos de miniaturización y distribución de producción (Keil, 2017; Tian, Demirel, Hasan, & Pistikopoulos, 2018).

Las nuevas tecnologías que parten de las actuales aproximaciones para procesos químicos en términos de tamaño, bajo costo, inyección de energía y transformaciones fundamentalmente químico-biológicas (Bravo, y otros, 2020) son lo que destaca de la filosofía de la intensificación de procesos. Bajo este punto de vista, el uso de descargas eléctricas para llevar a cabo transformaciones químicas se considera un potencial candidato para llevar a cabo procesos de intensificación (Bogaerts & Neyts, 2018).

Es aquí donde cobran importancia las descargas de barrera dieléctrica (DBD, por sus siglas en inglés). Estas descargas pueden ocurrir a presiones atmosféricas, sin embargo, debido a que hay al menos un dieléctrico no se pueden usar corrientes directas para producirlas. Hay que señalar que la función del dieléctrico es evitar que se formen arcos. Las fuentes de corriente alterna que pueden generar este tipo de descargas operan en el rango de frecuencia de línea y de 1 MHz con voltajes pico a pico que pueden ir desde los 5 hasta los 100 kV. Con este voltaje y esta frecuencia podemos propiciar el rompimiento eléctrico en el gas que hay en el espacio entre electrodos. A grandes rasgos y de forma clásica, lo que sucede es que debido a avalanchas de electrones se puede dar el rompimiento, a esto se le conoce como el mecanismo de Townsend. Cuando esto sucede, aparecen microdescargas filamentosas cada medio ciclo de voltaje. Estas microdescargas tienen una vida aproximada de 10 ns, un diámetro cercano a los 100 micrometros y una densidad de corriente de entre 10^2 y 10^3 A/cm². Densidades electrónicas de $n_e=10^{20}$ - 10^{21} m⁻³ y una temperatura de $T_e\approx 1$ -10 eV (Kogelchatz, 2003). En resumen, se puede decir que sucede lo siguiente:

- En el campo eléctrico los electrones se aceleran de tal manera que su energía traslacional por unidad de tiempo es mucho mayor que la de los iones.
- Debido a lo anterior, no se alcanza un equilibrio térmico, ya que para que esto ocurra iones y electrones deben tener la misma energía.
- Al no darse la condición de equilibrio, existe un flujo de energía fuera de la región donde ocurren las microdescargas hacia las paredes.

Todo lo anterior lo que indica es que se está en presencia de un plasma fuera de equilibrio térmico. La belleza de los plasmas reside en este hecho: los electrones que se pueden generar son capaces de romper los enlaces químicos y generar especies reactivas debido a los procesos colisionales de los plasmas.

La química de los plasmas de DBD es radicalmente diferente a los procesos térmicos convencionales en dos aspectos:

1. La inyección de energía es principalmente eléctrica y no en forma de calor, sino más bien, como un campo eléctrico.
2. La presencia de electrones libres con energías cinéticas promedio equivalentes a temperaturas de 10000 K sitúan a este tipo de sistemas lejos de un equilibrio térmico (Meichsner, 2005).

A diferencia de los sistemas térmicos, en los cuales la mayoría de los procesos químicos están ligados a colisiones intermoleculares, la química del plasma está dominada por colisiones electrón-átomo y electrón-molécula, los cuales implican procesos como excitación rotovibracional, excitación electrónica, ionización y rompimiento de enlaces (Biberman, Vorob'Ev, & Yakubov, 2012). También, el plasma provee un medio extremadamente reactivo a través de sistemas microfluídicos que son altamente efectivos en producir nuevas especies (Lin, y otros, 2021). Mas, la química de plasma carece de la alta selectividad hacia un solo producto, lo que típicamente se espera de los sistemas térmicos convencionales (Adamovich, y otros, 2017).

Vale la pena mencionar otras ramas emergentes como la conversión por plasma asistida por catálisis (Ma, y otros, 2018), la modificación de superficies (Lin, y otros, 2021) y la remoción de residuos tóxicos (Balderas-Gutierrez, Hernández-Tenorio, Zavala-Arce, Pacheco-Sánchez, García-Gaitán, & Illescas, 2020).

1.7 Conversión de hidrocarburos

Si bien teóricamente hay muchos estudios acerca de la física de plasmas y ha habido desde la década de los sesenta grandes avances en esta dirección, es hasta ahora que la tecnología del plasma se abre camino entre la industria convencional y ha encontrado aplicaciones en la ingeniería. Algunas de ellas han mostrado cierto éxito, como los ozonizadores (Kogelchatz, 2003). El efecto del plasma en moléculas orgánicas ha sido reportado en distintos artículos bajo dos distintos temas:

1. El uso de la tecnología del plasma para extraer hidrógeno a partir de hidrocarburos (Nishida, Chiang, Chen, & Cheng, 2014; Wang, Liu, Xu, & Tu, 2016) y
2. La disminución de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés) en agua o aire (Nguyen, Park, Kim, Kim, Baik, & Jo, 2018; Santos, Phuong, Park, Kim, & Jo, 2020; Chang, Wang, & Zhang, 2020; Li, Dang, Yu, Abbas, Zhang, & Cao, 2020).

De los estudios que se han hecho en estas dos ramas se extraen las condiciones de operación utilizadas para estos fines para después adaptarlas en lo relevante de este trabajo. Para evitar ser exhaustivos, omitiremos muchos de los trabajos que se han hecho en otras áreas como la reformación de metano vía plasma, ya que el metano es una molécula más pequeña, aunque no por ser pequeña es menos interesante. Lo que se desea es dar espacio a trabajos con cadenas de hidrocarburos más grandes y que guarden cierto parecido con la que será la molécula con la que se trabajará, que es el iso-octano. A continuación se presentan cinco de los trabajos que sirven, entre otros, de marco teórico de esta investigación.

- Un buen primer ejemplo es el de (Saleem, Zhang, & Harvey, 2019). En este trabajo hacen un estudio paramétrico en términos de entrada de energía específica, tiempo de residencia, concentración y temperatura para determinar las condiciones óptimas de conversión. En la Tabla 1.2 se recogen las principales condiciones de operación en los experimentos que llevaron a cabo.

Tabla 1.2: Condiciones experimentales en (Saleem, Zhang, & Harvey, 2019).

Presión	Atmosférica
Temperatura	Ambiente-400 °C
Gas acarreador	Hidrógeno
Solvente	Tolueno
Voltaje	0-20 kV
Frecuencia	20 kHz

El objetivo de este trabajo fue estudiar cuáles eran los efectos de la potencia, la concentración, el tiempo de residencia y la temperatura en la disminución del tolueno. De este estudio se concluyó que la eficiencia de descomposición de tolueno incrementa aumentando la potencia. Encuentran que la máxima remoción de tolueno, 99.5%, se da a 40 W en un tiempo de residencia de 4.23 s. Reportan una variación en la concentración de entre 20 y 82 g/Nm³. De esto concluyen que la remoción de tolueno decrece de 98.5% a 78% aumentando la concentración en el rango citado. La explicación que dan a este fenómeno

es que al aumentar la concentración y dejar los otros parámetros constantes, la cantidad relativa de solvente aumenta, mientras que las especies reactivas permanecen constantes. Otro resultado que encuentran es que al aumentar el tiempo de residencia se incrementa también la descomposición de tolueno, pasa de un 67% a un 98% para un tiempo de 1.43 s a 4.23 s a 20W de potencia. Un efecto adverso que encuentran es el de la selectividad de los hidrocarburos ligeros. Para el caso C1-C6 aumentando la temperatura ambiente hasta los 400 °C, pasan de tener un 20% a tener un 99.7% para un tiempo de residencia de 4.23 s y una potencia de entrada de 40 W.

- El mismo grupo anteriormente citado continuó con sus estudios pero esta vez lo que cambiaron fue el solvente y el gas acarreador (Saleem, Zhang, & Harvey, 2019). El objetivo en este nuevo trabajo fue saber si el gas acarreador tiene alguna influencia en la reformación. En la Tabla 1.3 se notan dichos cambios.

Tabla 1.3: Condiciones experimentales (Saleem, Zhang, & Harvey, 2019).

Presión	Atmosférica
Temperatura	Ambiente-400 °C
Gas acarreador	H ₂ /CO ₂
Solvente	Benceno
Voltaje	0-20 kV
Frecuencia	20 kHz

Ahora el objetivo es estudiar el efecto de la energía específica de entrada en el dióxido de carbono y en el hidrógeno como gases de trabajo. Encuentran que para cada gas acarreador la conversión de benceno fue similar, 30 kJ/l. Esta cantidad aumenta con la potencia de entrada. Observan que por debajo de esta cantidad la mayor eficiencia energética se obtiene para el hidrógeno como gas de trabajo. El efecto de cambiar el tiempo de residencia es el mismo para ambos gases, al aumentar el tiempo, aumenta la conversión. Sin embargo, aumentar el tiempo de residencia, disminuye la eficiencia energética. Y, al igual que en el caso anterior, al aumentar la concentración, disminuye la eficiencia de remoción. En cuanto a la temperatura, reportan que ésta influye en la selectividad de los hidrocarburos ligeros. A mayor temperatura, 400 °C y mayor potencia, la selectividad en el metano aumenta de 5.2% a un 82% usando hidrógeno como gas de trabajo.

- En lo que respecta a reformación de hidrocarburos existen grupos que cuentan con diferentes enfoques. En el trabajo realizado por (Biniwale, Mizuno, & Ichikawa, 2004) se explora un sistema híbrido entre plasma de barrera dieléctrica y catalizadores. El objetivo de este grupo fue estudiar la reformación de gasolina bajo condiciones autotérmicas utilizando una razón vapor/carbón igual a 1 y una razón de equivalencia igual a 0.32. para simular la gasolina utilizan como solvente el iso-octano. Los catalizadores que utilizan son de Ni-Mn, Ni-W y Rh-Ce y varían la temperatura sobre los mismos. En la Tabla 1.4 se observan las condiciones de experimentación

Tabla 1.4: Condiciones experimentales en (Biniwale, Mizuno, & Ichikawa, 2004).

Presión	12 Mpa
Temperatura	600-700 °C
Gas acarreador	Nitrógeno/Aire/Agua
Solvente	Iso-octano
Voltaje	10 kV
Frecuencia	18 kHz

Presentan como novedad una boquilla pulsada con la que introducen el solvente al sistema. Al variar la frecuencia de los pulsos de inyección crean condiciones de humedad y sequedad que evitan que los catalizadores se saturen o se formen charcos de solvente en ellos. La frecuencia de inyección de 0.001 a 5 MHz con un ancho de 2 ms, aunque también reportan un experimento donde se mantuvo a 6 ms. Esta boquilla fue diseñada para entregar 2.1 cm³ de iso-octano cada 1 ms, lo cual ayuda a que el solvente entre al sistema en forma de gas, aunque algo del solvente se puede evaporar antes de que reaccione en el sistema. Reportan que en un proceso de autoreformado de iso-octano la máxima producción de hidrógeno posible, teóricamente es de 9 mol de hidrógeno por mol de iso-octano. Obtuvieron, 3.2-3.5 mol de hidrógeno por mol de iso-octano a 600 °C. A 700 °C obtuvieron casi 4 mol de hidrógeno por mol de iso-octano. Dentro de las conclusiones que presentan hay que señalar que optimizando las condiciones de inyección de solvente puede incrementar la conversión, aumentando también la cantidad de hidrógeno producido y que el uso de sistemas híbridos mejora considerablemente la eficiencia de conversión.

- Un trabajo de carácter exploratorio que vale la pena citar en el hecho por (Jahanmiri, Rahimpour, Mohamadzadeh, Hooshmand, & Taghvaei, 2012). Aquí se investiga la conversión de naftas pesadas. Tiene como característica que los hidrocarburos que entran al sistema en fase líquida y

se obtiene hidrógeno y otros hidrocarburos gaseosos en el rango C1-C3. En la Tabla 2.5 se ven las condiciones en que llevaron a cabo los experimentos.

Tabla 1.5: Condiciones experimentales en (Jahanmiri, Rahimpour, Mohamadzadeh, Hooshmand, & Taghvaei, 2012)

Presión	Atmosférica
Temperatura	Ambiente
Gas acarreador	Argón
Solvente	Naftas pesadas
Voltaje	4-7 kV
Frecuencia	6-18 kHz

El objetivo del trabajo fue estudiar el efecto que tiene, el voltaje, la frecuencia y el material del electrodo interno en la cantidad y calidad de los productos obtenidos. Encontraron que estas tres cosas en su conjunto afectan la eficiencia energética en el proceso de reformación. La configuración en la cual reportan mayores resultados son 7 kV y 18 kHz en el pulso de repetición y que en el sistema completo representa 79 kWh⁻¹ para 1 mlmin⁻¹ de inyección de naftas y 24 W de potencia de entrada. Bajo estas condiciones generaron hidrocarburos a una tasa de 22.5 mlmin⁻¹, con una mayor producción de etileno. También muestran una producción molar de 0.3115 de hidrógeno para estas mismas condiciones. Sin embargo, la mayor fracción molar de hidrógeno que encuentran es de 0.5715 para un voltaje de 4 kV y 18 kHz con una potencia de entrada de 5.38 W. Dentro de las conclusiones destaca que sin importar la frecuencia, la producción total de gas incrementa si el voltaje aumenta. El efecto de que al incrementar el voltaje mejore la eficiencia energética es debido a que aumenta la intensidad de las microdescargas. Otra conclusión es que el material del electrodo interno es importante, siendo el mejor para estas condiciones el acero inoxidable.

- Un trabajo más que está orientado a la reformación de hidrocarburos es el de (Khani, Khosravi, Dezhbangooy, Hosseini, & Shokri, 2014). Aquí se estudió el efecto que tiene el plasma en la reformación de hidrocarburos más pesados e incluso de algunos aceites. En la Tabla 1.6 vemos las condiciones experimentales con las que trabajaron.

Tabla 1.6: Condiciones experimentales en (Khani, Khosravi, Dezhbangooy, Hosseini, & Shokri, 2014)

Presión	Atmosférica
Temperatura	Ambiente
Gas acarreador	Argón
Solvente	n-Hexadecano, aceite lubricante y crudo pesado
Voltaje	6.5 kV
Frecuencia	20 kHz

El tamaño de reactor que utilizaron fue de 155 mm de longitud con un electrodo interno de 225 mm usando cuarzo como dieléctrico. Además, utilizaron un flujo en el gas de trabajo de 50 sccm pero inyectando 1 cc de solvente en sus experimentos. La finalidad de la investigación que realizaron era simplemente estudiar el efecto que tiene el plasma en los solventes. Dentro de los resultados que presentan destacan, para el n-Hexadecano obtuvieron una tasa de producción de hidrógeno de 12.74 sccm, etileno, 6.91 sccm y propileno, 2.32 sccm. Esta alta producción de hidrógeno se puede explicar sencillamente porque utilizan metano como gas de trabajo. Incluso, cuando corren sus blancos, encuentran que la conversión de hidrógeno en ausencia de solventes es de 11.8 sccm, así que no es de sorprender tan alto valor en su respectiva tasa de producción. Otra cosa interesante es que no encuentran tasas de conversión en fase gaseosa para el crudo pesado, lo que utilizan es el porcentaje en la disminución del peso y estiman que un grupo C17 disminuye del 93.03% al 40.19%, atribuyendo esta disminución a que el plasma convirtió lo restante en hidrocarburos más ligeros. Un análisis que hacen de los productos les permitió saber que las muestras tratadas disminuyeron su punto de ebullición de 628 °C a 459 °C, atribuyendo esta diferencia a las propiedades del plasma.

De lo anteriormente mencionado podemos sacar conclusiones importantes, a saber,

1. Es posible transformar hidrocarburos de peso medio en hidrocarburos más ligeros.
2. El esquema de trabajo es: saturar el gas de trabajo con un solvente, pasarlo a través del plasma y analizar lo obtenido.
3. El tamaño de reactor no rebasa los 300 mm de longitud.

4. El mejor material que se puede utilizar como electrodo interno es acero inoxidable.
5. El cuarzo, por sus propiedades y accesibilidad, es la mejor opción como barrera dieléctrica.

Y en cuanto a las condiciones operacionales, la Tabla 1.7 muestra una comparación. Es a partir de esta información y comparación que se procederá.

Tabla 1.7: Comparación de las distintas condiciones experimentales presentadas.

Autor	Presión	Temperatura	Gas acarreador	Solvente	Voltaje [kV]	Frecuencia [MHz]	Flujo [sccm]
Saleem, Zhang, & Harvey, 2019	Atmosférica	Ambiente-400 °C	Hidrógeno	Tolueno	0-20	20	41
Saleem, Zhang, & Harvey, 2019	Atmosférica	Ambiente-400 °C	Hidrógeno y Dióxido de carbono	Benceno	0-20	20	41-120
Biniwale, Mizuno, & Ichikawa, 2004	12 MPa	600-700 °C	Nitrógeno, aire y agua	Iso-octano	10	18	200
Jahanmiri, Rahimpour, Mohammadzadeh, Hooshmand, & Taghvaei, 2012	Atmosférica	Ambiente	Argón	Naftas pesadas	4-7	6-18	100
Khani, Khosravi, Dezhbangooy, Hosseini, & Shokri, 2014	Atmosférica	Ambiente	Argón	n-Hexadecano, aceite lubricante y crudo pesado	6.5	20	50

En comparación con los trabajos mencionados en esta sección, son pocos los artículos que se pueden encontrar en aplicaciones enfocadas a los procesos de refinación de petróleo (Hueso, Rico, Cotrino, Jiménez-Mateos, & González-Elipe, 2009). La mayoría de la investigación que se hace está dedicada a aplicar la tecnología actual de los plasmas de DBD mas no ha explorar la optimización de la estructura de los reactores o la cinética misma del plasma. Este trabajo está orientado a utilizar un sistema modular para encontrar una constante cinética de reacción. Es ahí donde radica la novedad de este trabajo y lo que lo ubica en la frontera del conocimiento. Se hace una evaluación de la eficiencia que tiene el plasma para convertir el iso-octano en otros hidrocarburos. Se escoge un sistema de descarga de barrera dieléctrica porque puede operar a presión atmosférica lo cual lo hace más apropiado para procesos

continuos y más baratos al no requerir una infraestructura de vacío (Kogelchatz, 2003; Petitpas, Rollier, Darmon, González-Aguilar, Metkemeijer, & Fulcheri, 2007).

Capítulo 2. Fundamentos del plasma

*¡Qué extraño es vagar en la niebla!
En soledad piedras y sotos.
No ve el árbol los otros árboles.
Cada uno está solo.*

La química de plasmas que contienen hidrocarburos es altamente compleja, dado que las moléculas son largas y su ruptura lleva a una gran variedad de fragmentos. Establecer un mecanismo específico de reacción que nos pueda conducir a información sobre las especies formadas y su abundancia se vuelve una tarea muy difícil en tanto el hidrocarburo se vuelva más largo y complejo. En este capítulo se expondrán las variables físicas que miden efectivamente la probabilidad de iniciar procesos de transformación de las sustancias químicas iniciales a productos.

2.1 Plasma de Descarga de Barrera Dieléctrica

Un plasma de barrera dieléctrica se produce aplicando un campo eléctrico de radio frecuencia (RF) intenso al gas acarreador, a través de una barrera dieléctrica. Las descargas típicamente proceden en múltiples microdescargas filamentosas de vida corta. La ionización del gas produce cargas libres y cuando éstas colisionan con los átomos neutros y las moléculas presentes en el gas de trabajo se crean nuevas especies por disociación electrónica. De esta manera las moléculas de hidrocarburos presentes en el gas se descomponen en numerosas especies reactivas y radicales. Después, viene la degradación de las moléculas por colisiones secundarias entre los hidrocarburos, iones y radicales libres formados previamente (Brandenburg, y otros, 2014). Finalmente, el coeficiente de reacción depende de los parámetros del plasma, tales como la longitud de Debye, la frecuencia de plasma, el grado de ionización y la conductividad eléctrica.

Cuando el gas que alimenta al reactor contiene moléculas orgánicas, la alta temperatura de los electrones puede inducir el rompimiento de las mismas. La temperatura es la cantidad macroscópica que se puede medir de procesos microscópicos. Se puede demostrar que la temperatura es proporcional a la energía cinética de las partículas que lo componen, por ejemplo, para un gas.

$$T \propto \langle E_C \rangle \quad (2.1)$$

Las energía típicas de rompimiento para algunos hidrocarburos están en el rango de las 95.6 kcal/mol, por ejemplo para 2,2,4 trimetilpentano, y hasta las 105 kcal/mol, para el metano. Otros hidrocarburos como el etano, propano y butano se encuentran entre este rango. En las distintas configuraciones estudiadas en este trabajo la energía de los electrones presentes en el plasma ronda las 23.0642 kcal/mol, que aunque no parezca suficiente para romper los enlaces, la distribución de alta energía en la distribución de Maxwell-Boltzmann hace posible estos rompimientos.

Modelos cinéticos completos para las reacciones que ocurren en los plasmas que contienen hidrocarburos son altamente complejos aún para moléculas pequeñas (Dorai, 2002) y para moléculas grandes pueden ser no rastreables. En la Figura 2.1 se pueden observar algunos de los potenciales mecanismos de rompimiento para la molécula del iso-octano, mostrando que los fragmentos pueden contener átomos de entre 1 y 16 carbonos, dado que los fragmentos se pueden recombinar entre ellos se puede tener una mezcla muy compleja.

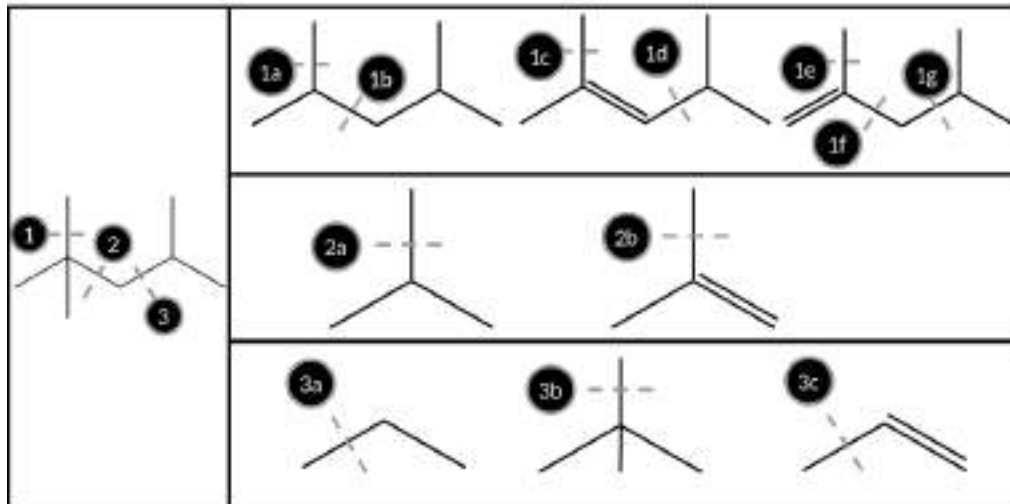


Figura 2.1: Secuencia de rompimiento de la molécula de iso-octano.

A continuación se mencionan brevemente los procesos antes mencionados.

2.1 Colisiones

Saber cómo se dan estos procesos y su relación con cantidades que se pueden medir en el laboratorio, en particular, las colisiones elásticas e inelásticas entre electrones, iones, neutros y moléculas representan el proceso fundamental en los plasmas no térmicos para la disipación de la energía interna y traslacional.

2.1.1 Colisiones elásticas

Las **colisiones elásticas** son aquellas en las que la energía interna de un sistema binario se conserva, traducándose esto en una dispersión geométrica y una redistribución de la energía. Las colisiones en los plasmas no térmicos a baja presión, están dominados por este tipo de colisiones. Además de estar descritas por leyes de conservación como el momento y la energía, se deben considerar los estados cuánticos de las colisiones atómicas o moleculares y sus reglas de selección para transiciones electrónicas así como también las transiciones vibracionales y rotacionales (Meichsner, 2005). Generalmente, el resultado de una colisión entre dos partículas A y B depende de su interacción física específica determinada por su energía, su masa, su carga y su sección eficaz específica σ_{AB} , que puede dar como resultado una amplia variedad de procesos, ver Figura 2.2.

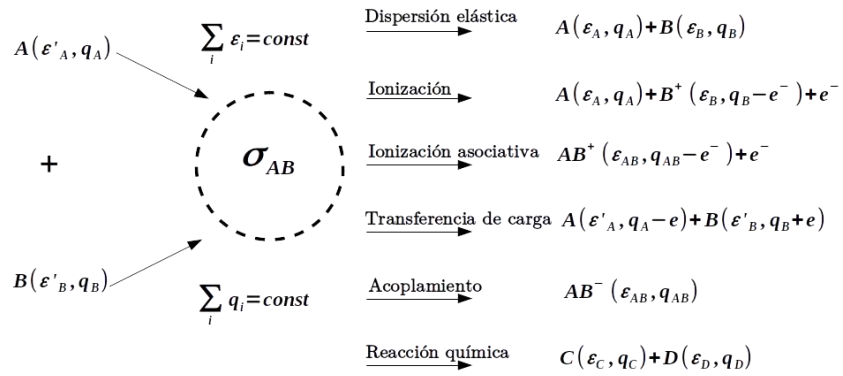


Figura 2.2: Procesos colisionales elementales importantes entre partículas en el volumen del plasma con sección eficaz $\sigma_{AB}(\epsilon)$ (A y B : partículas con energía total ϵ y carga q). Figura adaptada de (Meichsner, 2005).

Para modelar la dinámica de una colisión binaria entre partículas se utiliza el **modelo de esfera dura**, el cual consiste en suponer que las partículas son esferas no deformables y que no se rompen. Haciendo uso de este modelo, se dice que dos partículas interactúan cuando el **parámetro de impacto**,

que es la distancia entre la dirección de la velocidad de la partícula incidente y el centro del blanco, $b < (a_1 + a_2)$, donde a_1 y a_2 son los radios de las partículas 1 y 2, respectivamente. Ver figura 2.3.

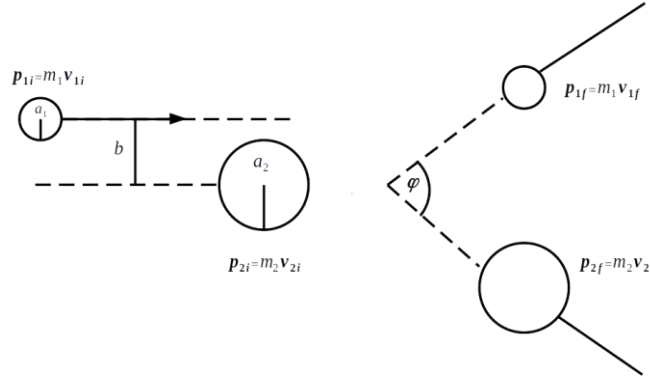


Figura 2.3: Colisión binaria en el sistema de laboratorio antes y después de la colisión. Se muestran los momentos de las partículas y el ángulo después de la dispersión para dos esferas duras con diferentes masas y radios. Figura adaptada de (Meichsner, 2005).

En las colisiones elásticas las cantidades conservadas son el momento total (2.2) que junto con la conservación de la energía cinética (2.3) resultan en (2.4), ecuación que describe todos los posibles momentos p_1 y p_2 de las partículas que participan en la colisión. La ecuación (2.4) puede ser vista como el momento esfera, ver Figura 2.4 (Meichsner, 2005).

$$p_{li} = p_1 + p_2 = \text{const} \quad (2.2)$$

Conservación de la energía cinética

$$\varepsilon_T = \frac{(p_{1,i})^2}{2m_1} = \frac{(p_1)^2}{2m_1} + \frac{(p_2)^2}{2m_2} = \text{const.} \quad (2.3)$$

Momento esfera

$$\left(\frac{m_2}{m_1+m_2} p_{1,i} \right)^2 = \left(p - \frac{m_1}{m_1+m_2} p_{1,i} \right)^2 \quad (2.4)$$

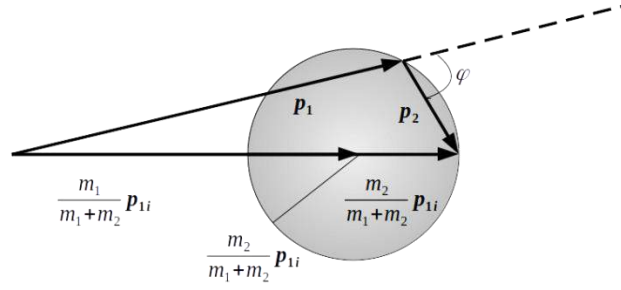


Figura 2.4: El momento de la esfera ilustra la colisión elástica entre dos partículas para la condición $m_1 > m_2$. Figura adaptada de (Meichsner, 2005).

2.1.2 Colisiones inelásticas

Las **colisiones inelásticas** son las que dan origen a la ionización. Estas colisiones se caracterizan por transformar la energía cinética en energía interna. El caso particular donde esta energía interna puede ser transformada de vuelta en energía cinética se conoce como **colisión súper elástica**. En el balance de energía cinética (2.5) esta pérdida de energía tiene que ser compensada por un factor $\alpha < 1$. Junto con la conservación del momento (2.2) se deduce la ecuación del momento esfera (2.6)

$$\alpha^2 \frac{p^2}{2m_1} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \quad (2.5)$$

$$\gamma^2 \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} p \right)^2 = \left(p_1 - \frac{m_1}{m_1+m_2} p \right)^2 \quad (2.6)$$

con

$$\gamma^2 = \left[\alpha^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) - \frac{m_1}{m_2} \right] \quad (2.7)$$

La máxima pérdida de energía cinética de la partícula incidente, $\Delta\varepsilon_T^{\text{loss}}(m_1)$ se da para momentos colineales, lo cual se traduce a $\gamma = 0$ y $\alpha^2 = \frac{m_1}{m_1+m_2}$ respectivamente

$$\Delta\varepsilon_T^{\text{loss}}(m_1) = \varepsilon'(m_1) \frac{m_1}{m_1+m_2} \quad (2.8)$$

En ese caso, ambas partículas tienen la misma velocidad después de la colisión. La transferencia óptima de energía cinética en energía interna se da cuando la partícula incidente es pequeña comparada con la masa de la partícula blanco ($m_1 \ll m_2$), lo cual resulta en la casi completa transferencia de energía cinética en energía interna de la partícula incidente a la partícula blanco (Meichsner).

2.2 Sección eficaz

La **sección eficaz** es una cantidad intrínseca a los sistemas de colisiones y por lo tanto permite comparar experimentos diferentes con propiedades diferentes. La sección eficaz se puede definir de la siguiente manera. Considere una partícula blanco B en reposo y un electrón e que incide sobre ella con velocidad v . Ahora, suponga que un campo de fuerza simétrica rodea a la partícula blanco. Al área circular perpendicular al movimiento del electrón incidente que rodea a la partícula blanco se le llama sección eficaz y se denota σ_{AB} (Freidberg, 2007). Ver figura 2.5.

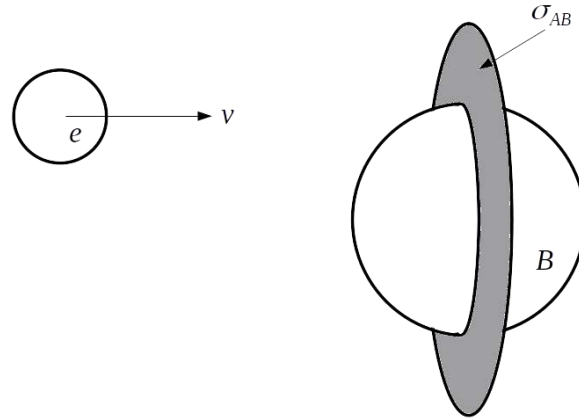


Figura 2.5: Sección eficaz de área σ_{AB} para el modelo de esfera dura. Figura adaptada de (Freidberg, 2007).

Este concepto se puede ampliar para sistemas de más partículas considerando ahora que en vez de tener una partícula en reposo se tiene un sistema de muchas partículas y que se tienen otras tantas incidiendo con velocidad v . Ahora se considera la densidad n_A , que son el número de partículas A por unidad de volumen, sobre las cuales inciden una densidad de partículas n_B , número de partículas B por unidad de volumen, a velocidad v . Sean l_A y l_B las longitudes de este conjunto de partículas, Figura 2.6.

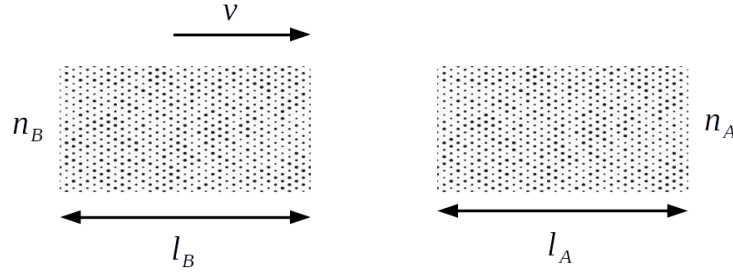


Figura 2.6: Generalización que lleva al concepto de sección eficaz. Figura adaptada de (Peskin & Schroeder, 1995)

Entonces, el número total de eventos de dispersión será proporcional a n_A , n_B , l_A y l_B al área común $\mathcal{A}$. La sección eficaz de área σ_{AB} será el número total de eventos dividido por las cantidades arriba mencionadas

$$\sigma_{AB} = \frac{\text{Número de eventos de dispersión}}{\mathcal{A} n_A n_B l_A l_B} \quad (2.9)$$

Esta definición es simétrica entre A y B , es decir, se puede tomar indistintamente una u otra en reposo o en cualquier otro marco de referencia (Peskin & Schroeder, 1995). Esta cantidad tiene unidades de área.

Las interacciones entre partículas en la escala atómica o molecular en los plasmas no térmicos se caracterizan por su sección eficaz específica. Por lo tanto, conocer estas secciones eficaces, su dependencia con la energía cinética, con sus estados cuánticos internos y sus ángulos de dispersión es fundamental para la física y química de plasmas.

2.2.1 Sección eficaz para un gas

Para ilustrar el concepto de sección eficaz, consideremos una colisión neutro-neutro en el modelo de esfera dura. Para este cálculo basta considerar los radios de cada uno de los neutros, a_1 y a_2 respectivamente. Ver figura 2.7.

$$\sigma_{AB} = \pi(a_1 + a_2)^2 = \pi b^2 \quad (2.10)$$

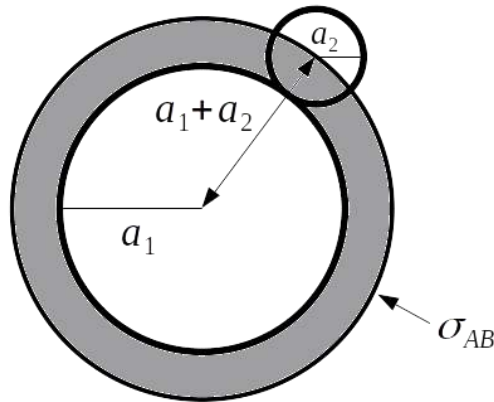


Figura 2.7: Esquema para la sección eficaz en el modelo de esfera dura. Figura adaptada de (Freidberg, 2007).

En este ejemplo el parámetro de impacto b es la suma de los radios elevado al cuadrado. La interpretación de esto es que, para que estas partículas interactúen debe existir un punto de contacto. Esta es una sección eficaz clásica en el sentido que no se consideran interacciones de potencial o de ninguna otra naturaleza. Este ejemplo sirve para modelar un gas. Es decir, si se tienen dos partículas o moléculas que colisionan, en este modelo, bastaría conocer sus radios para calcular la probabilidad de que dos partículas colisionen. Es por eso que a continuación en la Tabla 2.1 se listan los radios atómicos de algunos elementos.

Tabla 2.1: Radios atómicos para algunos elementos (Meichsner, 2005).

Átomo/molécula	Radio [$\text{\AA}$]
He	1.15
Ar	1.43
H ₂	1.38
N ₂	1.57
O ₂	1.45
CO	2.28
CO ₂	1.61
H ₂ O	1.44
CH ₄	1.087

Por ejemplo, para el caso de una molécula de argón que colisiona con una molécula de metano, la sección eficaz sería

$$\sigma = \pi(1.43 \text{ \AA} + 1.087 \text{ \AA})^2 = 6.29\pi\text{\AA}^2$$

2.2.2 Sección eficaz electrón-electrón

Los radios de interacción y la sección eficaz pueden exceder sus correspondientes tamaños geométricos debido a la naturaleza de las fuerzas de largo alcance entre cargas eléctricas y dipolos. Por ejemplo, otros procesos como la aniquilación y producción de pares conduce a secciones eficaces más complejas. Considere la reacción $e^+ + e^- \rightarrow \mu^+ + \mu^-$. Esta sección eficaz es función del centro masas, de la energía cinética y del ángulo θ relativo a la partícula incidente y los muones dispersados. Ver Figura 2.8.

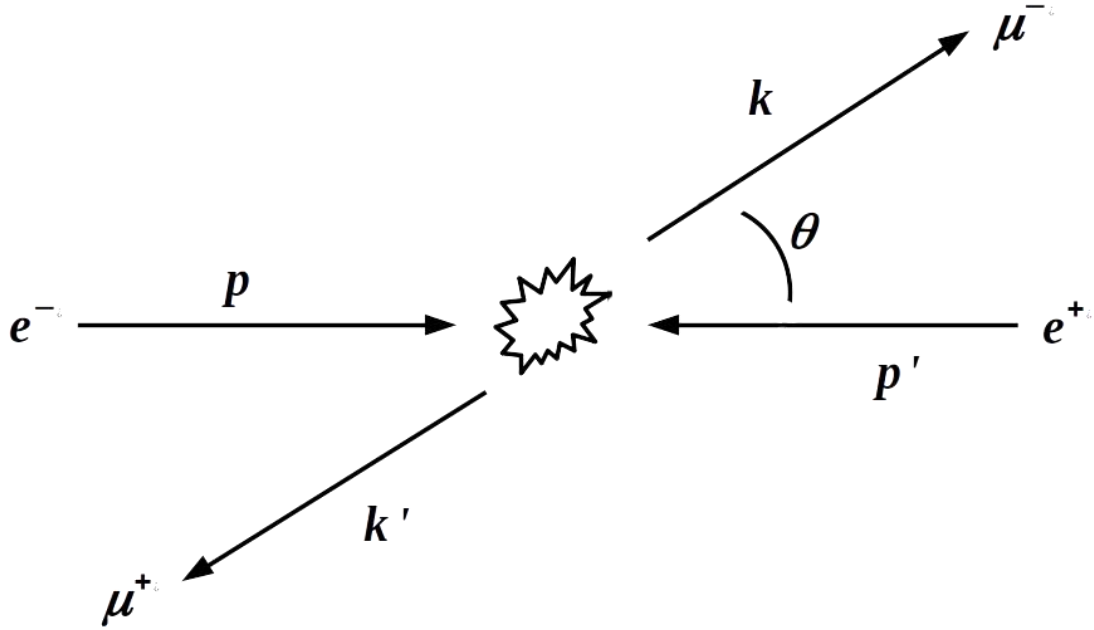


Figura 2.8: Reacción de aniquilación $e^+ e^- \rightarrow \mu^+ \mu^-$ desde el sistema de referencia del centro de masas. Figura adaptada de (Peskin & Schroeder, 1995).

Por simplicidad se trabaja en el centro de masas (CM) donde la conservación de momento implica que $p' = -p$ y $k' = -k$. Se supone también que la energía E del haz es mucho mayor que la masa del muon y del electrón, de tal manera que (Peskin & Schroeder, 1995)

$$|p'| = |p| = |k'| = |k| = |E| = \frac{E_{CM}}{2} \quad (2.11)$$

Para cualquier conjunto de orientaciones de espín, electrones y muones tienen espín $1/2$, convencionalmente se escribe la sección eficaz diferencial para este proceso con los μ^- producidos por ángulo sólido como (Peskin & Schroeder, 1995)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{64\pi^2 E_{CM}^2} \cdot |\mathcal{M}|^2 \quad (2.12)$$

Dado que la finalidad de este capítulo es simplemente mostrar la importancia de la sección eficaz y no hacer un cálculo propio de la electrodinámica cuántica, baste saber que una vez integrada esa sección eficaz diferencial el resultado es

$$\sigma = \frac{4\pi\alpha^2}{3E_{CM}} \quad (2.13)$$

Donde se ha introducido la constante de estructura fina $\alpha = \frac{e^2}{4\pi} \cong \frac{1}{137}$. Experimentalmente se ha mostrado que esta sección eficaz es consistente (Peskin & Schroeder, 1995).

2.3 Procesos de ionización

La ionización es la conversión de un átomo neutro en iones positivos y electrones. La ionización en un plasma no térmico se debe a que la temperatura electrónica (T_e) es mucho mayor a la temperatura iónica (T_i). Esto se traduce en un conjunto de electrones libres que pueden impactar con los elementos presentes en el sistema. Debido a la diferencia de masa entre iones y electrones, son los segundos los que adquieren mayor energía del campo eléctrico. Después, éstos transfieren la energía al resto de componentes en el plasma, a través de las colisiones, dando pie así a la ionización, excitación, disociación y otros procesos. Las tasas de estos procesos dependen de cuántos electrones tienen la suficiente energía para hacer tales cosas. Este fenómeno puede ser descrito en términos de la **función de distribución de energía electrónica** (FDEE) $f(\varepsilon)$, la cuál es la densidad de probabilidad de que un electrón tenga energía ε (Fridman, 2008).

La FDEE queda determinada por la temperatura electrónica T_e y puede ser descrita por una función de distribución de Maxwell-Boltzmann

$$f(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kT_e)^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT_e}} \quad (2.14)$$

donde k es la constante de Boltzmann. El primer momento de la distribución es la **energía media de la distribución** la cual es proporcional a la temperatura (Fridman, 2008).

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} T_e \quad (2.15)$$

Donde se han considerado tres dimensiones. Numéricamente esta energía media varía de 1 a 5 eV.

2.3.1 Grado de ionización

El grado de ionización χ nos da información acerca de la cantidad de partículas cargadas en relación al total de partículas. El grado de ionización se define como (Meichsner, 2005)

$$\chi = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (2.16)$$

Donde n_e y n_n son las concentraciones de electrones y neutros.

El grado de ionización en los plasmas que nos interesan varía entre 10^{-8} y 1. Desde este punto de vista podemos distinguir dos tipos importantes de plasma

- Plasmas parcial o débilmente ionizados con $\chi \ll 1$
- Plasmas completa o fuertemente ionizados con $\chi \sim 1$

Los plasmas estudiados en este trabajo son parcial o débilmente ionizados ($n_e \ll n_n$) con grados de ionización de $\chi \approx \frac{n_e}{n_n} = 10^{-4} - 10^{-6}$ (Meichsner, 2005).

2.3.2 Camino libre medio y frecuencia de interacción

El **camino libre medio** λ para una partícula incidente A en una trayectoria de colisión con un sistema de partículas blanco B para formar el sistema $A + B$ se puede calcular como

$$\lambda = \frac{1}{n_B \sigma} \quad (2.17)$$

donde n_B es la densidad de partículas B y σ es la sección eficaz. La **frecuencia de interacción** ν de la partícula incidente con una partícula blanco B se puede definir como el inverso del camino libre medio multiplicado por la velocidad relativa

$$\nu_A = n_B \sigma v \quad (2.18)$$

Esta relación debe ser pesada tomando en cuenta la función de distribución de velocidades $f(v)$ y su dependencia con la sección eficaz σ

$$v_A = n_B \int \sigma(v) v f(v) dv = n_B \langle \sigma v \rangle \quad (2.19)$$

2.3.3 Coeficiente de reacción y tasa de reacción

Al número de procesos elementales w que se pueden dar por unidad de volumen por unidad de tiempo se le llama **tasa de reacción**. Para proceso del tipo $A + B$ el coeficiente de reacción se puede calcular multiplicando la frecuencia de interacción de A con B , v_A , por el número de partículas A en el volumen, lo cual es la densidad n_A

$$w_{A+B} = v n_A = n_B n_A \langle \sigma v \rangle \quad (2.20)$$

El factor $\langle \sigma v \rangle$ es el llamado coeficiente de reacción, el cual se puede calcular como

$$k_{A+B} = \int \sigma(v) v f(v) dv = \langle \sigma v \rangle \quad (2.21)$$

A diferencia de la sección eficaz, la cual es una función de la energía, el coeficiente de reacción k es un factor integral, el cual incluye información sobre la función de distribución de energía y depende únicamente de la temperatura. La ecuación (2.21) establece una relación entre los procesos microscópicos y las cantidades que se pueden medir en el laboratorio (Fridman, 2008).

A continuación veremos cómo los conceptos antes citados se mezclan para dar origen a lo que será el foco de lo que nos ocupa.

2.4 Reacción de primer orden

Para un reactor de flujo continuo, el balance general de masas que describe el cambio de concentración n_i para cada una de las especies presentes en un volumen V está dado por

$$\frac{d(n_i V)}{dt} = N_{i,in} - N_{i,out} + \int (\sum_{j=1}^N k_{j,0}^i n_j + \sum_{j=1}^N n_j \sum_{k=1}^N k_{j,k}^i n_k - \sum_{j=1}^N k_j^i n_i n_j - k_0^i n_i) dV \quad (2.22)$$

Donde las variables $\dot{N}_i$ indican el flujo molar (mol/s) de entrada y salida del reactor, n_i representa la concentración molar del componente i , k_0^i representa la constante de reacción para la reacción de primer orden que destruye el componente i , k_{j0}^i es la constante de reacción de primer orden de la especie j que produce i , k_j^i es la constante de reacción de segundo orden que destruye el componente i cuando reacciona con el componente j y k_{jk}^i representa la constante de reacción de segundo orden entre la especie j y k que produce i . En la mayoría de los modelos las reacciones de tercer orden no se toman en cuenta.

Consideremos un árbol de reacción simplificado



Para el reactante A , la ecuación de balance de masa (2.22) en estado estacionario se reduce a

$$\dot{N}_{A,in} - \dot{N}_{A,out} - \int k_0^A n_A dV = 0 \quad (2.24)$$

Para este análisis un reactor de flujo continuo lo podemos considerar como un arreglo en serie infinito de reactores infinitesimales de volumen dV , así en forma diferencial la ecuación (Meichsner, 2005) queda como

$$\frac{d\dot{N}_A}{dV} - k_0^A n_A = 0 \quad (2.25)$$

Reconociendo que el flujo molar $\dot{N}_A$ es simplemente el flujo volumétrico total $\dot{V}$ multiplicado por la concentración n_A y suponiendo que flujo volumétrico es constante, podemos obtener una ecuación diferencial para n_A

$$\frac{dn_A}{dV} = -\frac{1}{V} k_0^A n_A \quad (2.26)$$

Llegados a este punto, definamos la conversión como

$$X_A(V) = \frac{n_{A,0} - n_A(V)}{n_{A,0}} = 1 - \frac{n_A(V)}{n_{A,0}} \quad (2.27)$$

En términos de conversión, la ecuación para un reactor infinitesimal queda

$$-\frac{dX_A}{dV} = \frac{k_0^A}{V} (1 - X_A) \quad (2.28)$$

De igual manera, definamos también el tiempo de residencia τ como el volumen del reactor dividido por el flujo volumétrico

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad d\tau = \frac{dV}{\dot{V}} \quad (2.29)$$

de tal manera que la ecuación en términos de conversión y tiempo de residencia estará dado por

$$-\frac{dX_A}{d\tau} = k_0^A (1 - X_A) \quad (2.30)$$

separando variables tenemos que

$$-\frac{1}{k_0^A} \int_0^{X_{A,f}} \frac{dX_A}{1 - X_A} = \tau \quad (2.31)$$

resolviendo obtenemos

$$-\ln(1 - X_A) = Da \quad (2.32)$$

Donde hemos introducido el número de Damkohler $Da = k_0^A \tau$.

Si la constante de reacción es independiente del tiempo de residencia (como debería de ser para una reacción de primer orden), una gráfica de Da vs $\ln(1 - X_A)$ debería ser una línea recta de pendiente k_0^A . Si tal relación lineal no se obtuviera, sería una indicación de que la aproximación de reacción de descomposición de primer orden no se cumple y que un mecanismo de reacción más complejo debe ser propuesto para describir el sistema.

Capítulo 3. Metodología

Este capítulo se enfoca en los aspectos técnicos tanto del reactor de plasma como de los componentes que integran el montaje experimental. A continuación se describe detalladamente

3.1 Montaje experimental

Se parte por reconocer todas las partes del equipo a utilizar. En Figura 3.1 se observa la forma general el banco de ensayos donde se realizaron los experimentos, mostrando cada componente y su nomenclatura para pronta referencia.

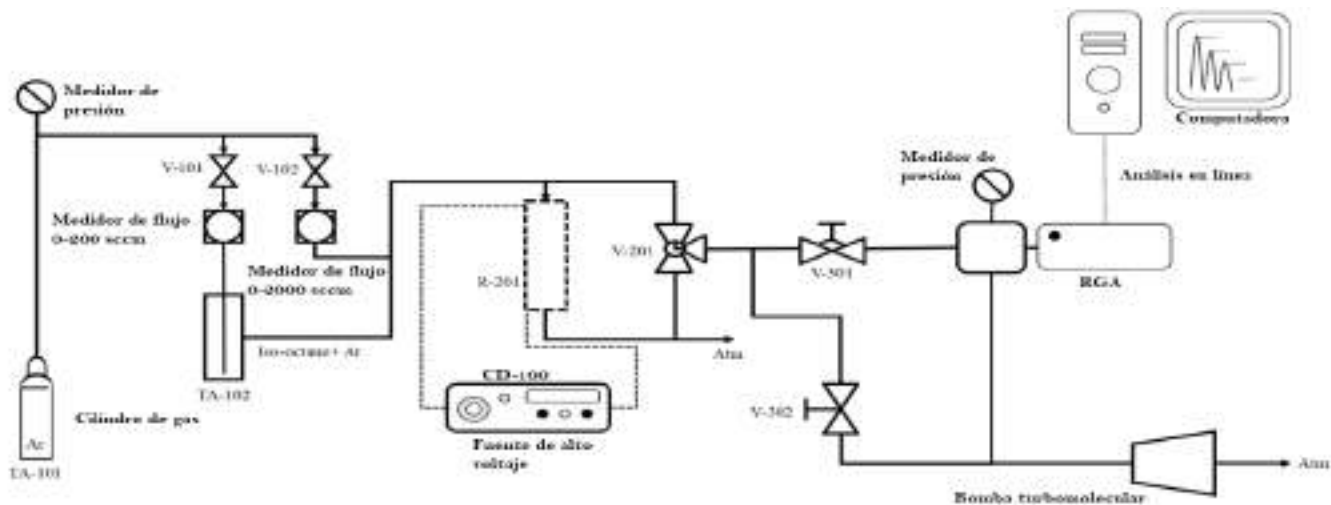


Figura 3.1: Esquema general del experimento.

En la Tabla 3.1 se muestra la etiqueta de cada componente del banco de ensayos. Es importante destacar que las válvulas utilizadas se deben regular de manera adecuada para mantener los flujos determinados y se eligieron según su uso, están se manejaron de manera manual.

Tabla 3.1 Componentes del montaje experimental.

TA-101	Tanque de gas acarreador (Argón)
V-101	Válvula de flujo bajo
V-102	Válvula de flujo alto
TA-102	Burbujeador
R-201	Sección de reactores
CD-100	Fuente de alto voltaje
V-201	Válvula selectora
V-301	Válvula fina
V-302	Válvula de purga

3.1.1 Reactor de plasma

El reactor de descarga de barrera dieléctrica de configuración axial consta de un tubo de cuarzo de 3.7 milímetros de ancho, 1.2 milímetros de grosor y 150 milímetros de longitud. Esta elección de radio pequeño se debe a que una separación de electrodo pequeña favorece una temperatura electrónica del plasma mayor. El electrodo interno, ánodo, es una varilla de acero inoxidable 304 de 1.3 milímetros de diámetro soldado a una montura de cabo de acero de 6.35 milímetros. El electrodo externo, cátodo, es una cinta de aluminio enrollada alrededor de la parte exterior del tubo de cuarzo. Esta configuración resulta en volumen activo del plasma de 1.6 cm^3 para el reactor unitario. En la Tabla 3.2 se muestran estas características.

Tabla 3.2: Dimensiones del reactor unitario

Componente	Dimensiones [mm]
Diámetro interno	3.7
Diámetro externo	4.9
Largo	150
Electrodo interno	130
Electrodo externo	105

Se utilizaron conectores rápidos neumáticos de un cuarto de pulgada para conectar el cuerpo del reactor al ánodo y para alimentar el gas. Un esquema con los principales componentes se muestra en la Figura 3.2.

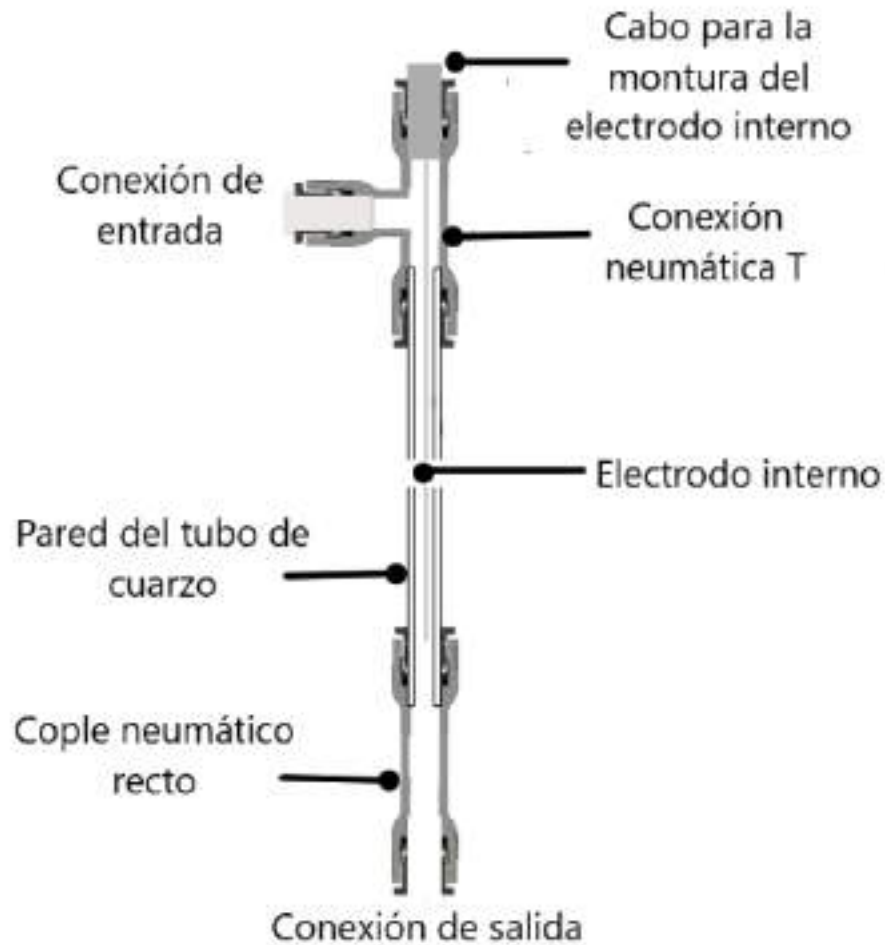


Figura 3.2: Esquema del reactor unitario.

Este tipo de construcciones modulares a partir de un reactor unitario permite hacer más fácilmente arreglos de reactores múltiples con respecto al flujo. Se pueden construir distintas combinaciones de reactores en serie o en paralelo. Tal como se muestra en la Figura 3.3.

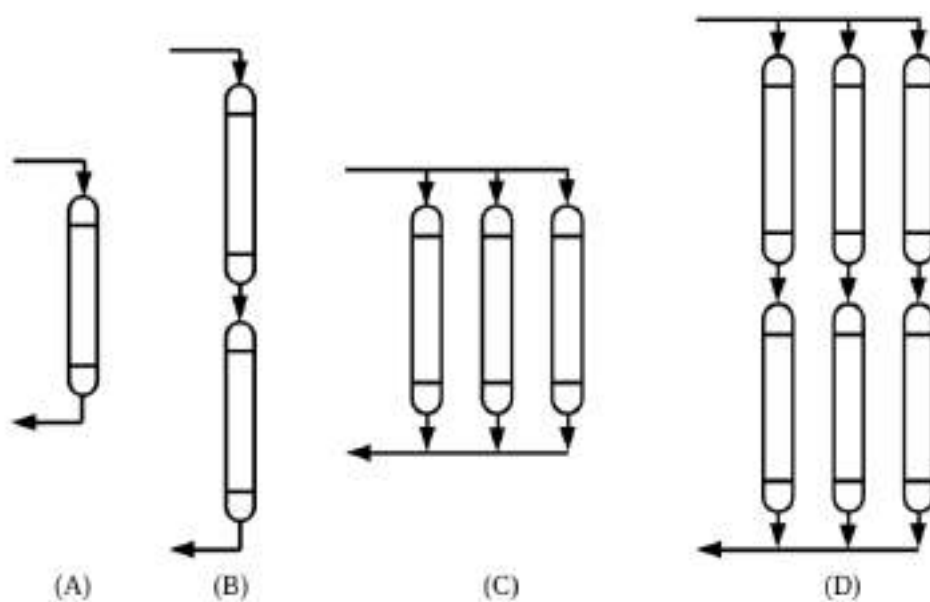


Figura 3.3: Posibles arreglos serie-paralelo del reactor unitario: (A) El reactor unitario, (B) Dos reactores en serie, (C) Tres reactores en paralelo y (D) Seis reactores en serie-paralelo.

3.2 Equipo

El equipo se compone prácticamente de dos partes, la parte de diagnóstico y la parte del reactor. De la parte de diagnóstico es importante conocer la magnitud y composición de la corriente gaseosa, tanto de entrada como de salida. Lo principal, para poder comparar, es describir el espectro de masas de las moléculas presentes en ambas corrientes, este trabajo lo puede hacer un cuadrupolo, pero para que un equipo de esta naturaleza funcione requiere de un equipo de vacío. Asimismo, se necesita controlar la admisión de la corriente gaseosa, de tal suerte que algo que permita una entrada de flujo controlada se hace imprescindible. Por otro lado, es importante determinar el tiempo de residencia, así que también es indispensable algo que mida el flujo, así como la potencia de operación. Debido a la importancia de cada equipo auxiliar a continuación se da una breve explicación de cada dispositivo utilizado.

3.2.1 Parte eléctrica: Fuente de alto voltaje

El plasma se crea a través de una fuente de alto voltaje y alta frecuencia que consiste de una unidad rectificadora, un inversor variable de alta frecuencia conectada a dos transistores mosfet en una configuración de medio puente y un transformador de alta frecuencia para la elevación de voltaje 20:1. Esta fuente provee una señal de ondas senoidales con frecuencias en el rango de 10-100 kHz y voltajes

pico a pico de 20 kV. En todos los experimentos de este trabajo la amplitud del voltaje fue de 5 kV a una frecuencia de 25 kHz, que son las condiciones de resonancia en las cuales la transferencia de energía al reactor son las óptimas. Más detalles acerca de la construcción de la fuente se pueden encontrar en (Soto-Ruvalcaba, 2014), figura 3.4.

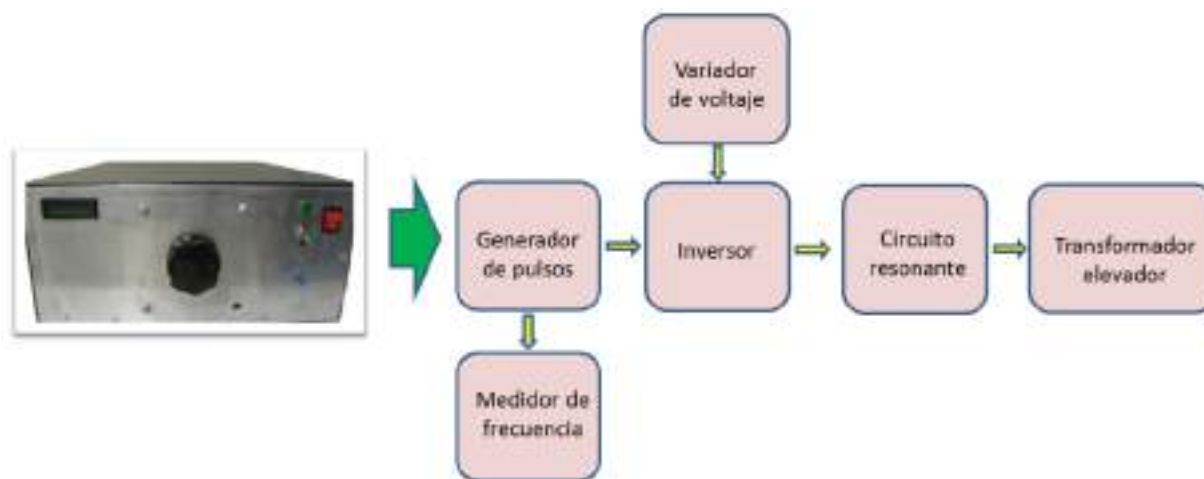


Figura 3.4: Fuente de potencia y su topología.

3.3 Corriente gaseosa

3.3.1 Residual Gas Analyzer

El *Residual Gas Analyzer* (RGA) utilizado es un HORIBA Stec, modelo QL-SG01-065-1A. Un sistema que consiste de una fuente de iones, un espectrómetro de masas y una sección de medición. El gas residual se ioniza cuando colisiona con la descarga de electrones del filamento de alta temperatura. Los iones que hay se aceleran y convergen en el espectrómetro de masas. En el espectrómetro de masas una corriente directa y una alterna se aplican a los cuatro electrodos cilíndricos (cuadрупolos), lo cual permite que los iones sean separados por masas. Los iones separados son detectados como corriente eléctrica por una copa de Faraday, la cual es una copa de metal que atrapa las partículas cargadas y genera una corriente. Ésta corriente iónica es proporcional a la masa (presión parcial) del gas residual (HORIBA, 2022). Así, se forman patrones de ionización que son característicos de cada material, es decir, cada molécula tiene un patrón de ionización distinto. Un esquema del RGA se presenta en la Figura 3.5.

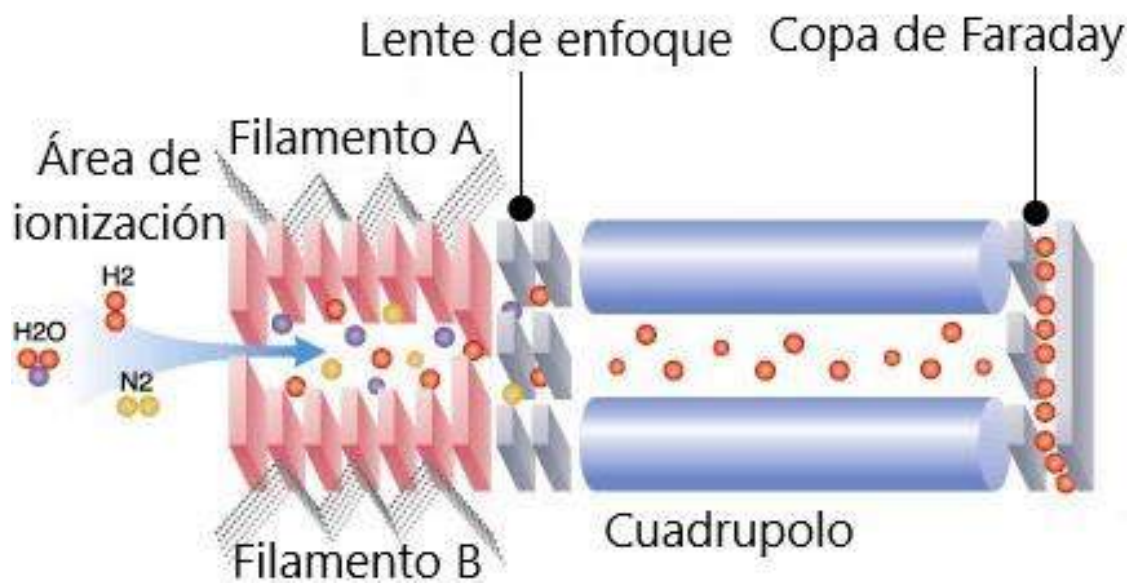


Figura 3.5: Esquema del RGA. Adaptación de (HORIBA, 2022).

Una de las condiciones para el correcto funcionamiento del RGA es tener vacío, para esto se requiere una bomba turbomolecular. Esto es primordial, ya que el RGA es muy sensible a los cambios de presión, incluso puede pasar que un cambio repentino en la presión dañe el filamento.

3.3.2 Bomba turbomolecular

Para generar vacío se utilizó una bomba Adixen Alcatel Drytel 1025, que es un sistema de bombeo de alto vacío de dos pasos. Está compuesta por una bomba de arrastre de 7.5 l/s, la cual rota a 27000 rpm, respaldada por una bomba de diafragma de 1.4 m³/hr. Esta bomba de diafragma se lleva primero la carga principal de la atmósfera bajando la presión hasta 10 Torr para que después entre la bomba de arrastre bajando la presión hasta 10⁻⁶ Torr. En la Tabla 3.3 se enumeran otras características de la bomba.

Tabla 3.3: Características de la bomba de vacío.

Presión final	10 ⁻⁶ Torr
Velocidad de bombeo	H ₂ hasta 3 l/s
Velocidad de bombeo del módulo principal	1 m ³ /h

Al ser esta una bomba que no trabaja con lubricantes internos no se tiene contaminación de la cámara. Sin embargo, moléculas como el agua se permean en la misma, haciendo necesario que de vez en cuando una desorción de la cámara sea ineludible. Esto consiste en cubrir la cámara con una manta térmica a 110 °C para evaporar el agua y dejar que la misma bomba evacúe lo que se va desorbiendo de la cámara. Acoplado a la bomba se tiene un transductor de presión el cual se utiliza para saber cuándo es conveniente encender el RGA.

3.3.3 Válvula fina

Para tener un control preciso del flujo de gas que se introduce al sistema de vacío se ocupa una válvula que no permita el paso de otros componentes que no pertenezcan a la corriente gaseosa. La válvula utilizada es una Kurt J. Lesker All-Metal Leak Valves (CF flanged). Esta válvula tiene como principio de operación la deformación de una almohadilla de cobre sobre un filo más duro, este filo es el que permite un cuidadoso control del paso del gas al sistema de vacío. La presión máxima de entrada que permite es de 10 bar y tiene un rango de operación de 1 bar hasta 10^{-11} mbar (Kurt J. Lesker Company). Esta válvula tiene que ser calibrada para poder trabajar con el vapor de los solventes a utilizar. La calibración consiste en cambiar el ángulo del filo y ajustar el tornillo de operación para tener una admisión considerable de la corriente gaseosa.

3.3.4 Medidores de flujo

Para monitorear el flujo del sistema se utilizan dos medidores de flujo diferentes. Uno, para el flujo bajo, un MKS M10MB Mass-Flo Meter y el otro, flujo alto, un Omega Mass Flow Sensor FMA3107. Aunque los dos son distintos el principio de operación es el mismo. Una porción del flujo de gas que pasa por la unidad es redirigido a un sensor. Este sensor cuenta con dos bobinas, la primera calienta el gas y mientras el gas pasa por el tubo, el calor del gas calienta la segunda bobina. El flujo es proporcional a la cantidad de calor transferido. Después, este cambio en la temperatura proporciona una salida análoga linealizada. La salida de estos medidores de flujo está relacionada con el calor específico característico de los gases, así que aunque los medidores estén calibrados de fábrica para cierto gas, estos se pueden recalibrar simplemente aplicando un factor de corrección (MKS Instruments, Inc., 2005; OMEGA Company).

Dado que la salida del medidor es un voltaje entre 0 y 5 V de corriente directa, se diseñó un sistema de lectura de dicho voltaje. Este sistema se implementó en un Arduino mega donde se mide el voltaje y un programa hace la conversión a sccm (Standar Centimeter Cubic per Minute por sus siglas en inglés).

Las características de los medidores utilizados se listan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Características de los medidores de flujo

	Flujo bajo	Flujo alto
Rango	0-200 sccm	0-2 l/m
Entrada	15 VCD	15 VCD
Salida	0-5 VCD	0-5 VCD
Precisión	±2% escala completa	±1.5% escala completa
Repetitividad	±2%	±0.5 %

3.5 El solvente

Como se mencionó anteriormente el petrolífero más utilizado es la gasolina. Una gasolina real, dependiendo de su origen, puede estar constituida por hasta 150 productos químicos, de tal manera que es difícil encontrar una molécula modelo. Como se vio, distintos autores han escogido sendos solventes como molécula modelo de la gasolina. El solvente elegido en esta investigación para realizar las pruebas en el banco de ensayos será el iso-octano. A continuación se describen sus propiedades.

La escala de octanaje es la escala que mide la capacidad antidetonante de un carburante cuando se comprime. Este índice es un tanto arbitrario y los hidrocarburos que sirven para medirlo son el heptano, índice de octanaje 0, y el iso-octano, índice de octanaje 100. De esta manera, al mezclar las cantidades adecuadas se puede obtener una molécula modelo de la gasolina con cualquier número de octanaje entre cero y cien. En este trabajo solamente se trabajará con el iso-octano.

El iso-octano utilizado se adquirió en Sigma-Aldrich como 2,2,4 trimetilpentano con una pureza de 99.8% y con las características que se enumeran en la Tabla 3.5. La pureza del solvente es tal que no hay necesidad de purificarlo.

Tabla 3.5: Propiedades físicas del iso-octano

Iso-octano	
Densidad	0.69 g/cm ³
Masa molar	114.22 g/mol
Punto de fusión	165.77 K (-107 °C)
Punto de ebullición	372.4 K (99 °C)

La información que se debe tener en cuenta para el tipo de trabajo que se desarrollará es conocer el espectro de masa del solvente. Este espectro de masa es particular para cada material, ya que está compuesto de los iones dados por la relación m/z y la intensidad relativa que se tiene en el material. Para el caso del iso-octano el espectro de masa es el presentado en la Figura 3.6.

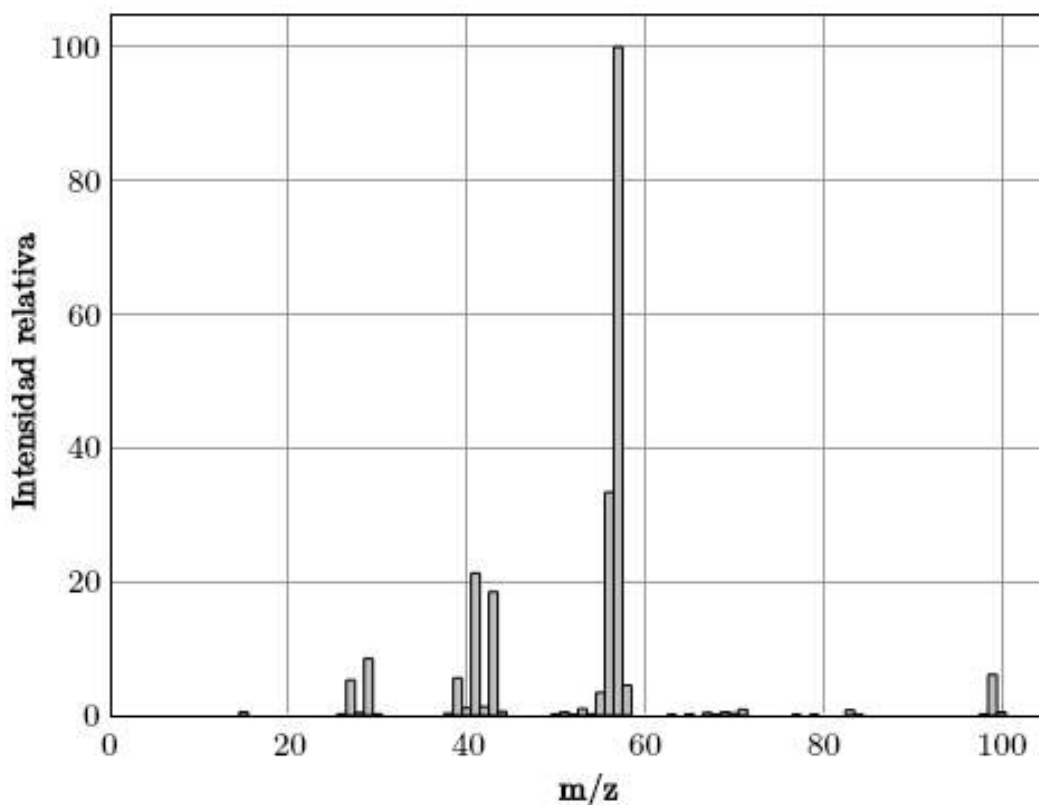


Figura 3.6: Espectro de masa del iso-octano (NIST Mass, 2022).

3.6 Metodología experimental

La metodología de esta investigación se desarrolló en dos etapas como se observa en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6: Metodología experimental del plasma en dos etapas.

Calibración y pruebas de control	Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla binaria n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano
	Cálculo de la concentración
	Análisis de la corriente gaseosa
	Variación del tiempo de residencia
Determinación de la constante cinética de reacción de primer orden	Relación de la variación del tiempo de residencia con la concentración final del solvente.

3.6.1 Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla binaria n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano

En esta etapa de la investigación se hace necesario saber si el sistema del RGA arroja datos que permitan determinar la fracción de especies presentes en mezclas de vapores orgánicos y la forma de corroborarlo fue considerando la mezcla binaria n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano. Como se mencionó, la escala de octanaje depende del heptano, escala de octanaje 0, y del iso-octano, escala de octanaje 100. De tal manera que, dependiendo de las correctas proporciones, se puede obtener una molécula modelo de la gasolina de cualquier octanaje. Para los objetivos de esta investigación es importante hacer una caracterización termodinámica del equilibrio líquido del iso-octano, además, de conocer la resolución del RGA, instrumento clave en el desarrollo de este trabajo. Para esto consideramos el sistema binario n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano en condiciones estándar. Si bien están reportado en (Moreau, Segovia, Villamañán, & Martín, 2015) esta caracterización, está reportada para una temperatura distinta.

La forma en que se procedió fue en introducir distintas composiciones de la mezcla, partiendo de cada uno de los solventes puros hasta algunas composiciones intermedias. Para calcular las proporciones se parte de la expresión para la fracción molar en un sistema binario

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \quad (3.1)$$

La cual establece que en una mezcla de dos especies, la fracción molar de la especie a está dada por el número de moles de a dividido por el total de moles. Una sencilla manipulación algebraica lleva a que

$$\frac{n_b}{n_a} = \frac{1}{x_a} - 1 \quad (3.2)$$

La segunda expresión que se necesita es para la densidad

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (3.3)$$

Esta densidad se puede expresar en términos del número de moles como sigue

$$n = \frac{\rho V}{PM} \quad (3.4)$$

Donde PM es el peso molecular. Combinando la ecuación (3.1) con la ecuación (3.4) se llega a que

$$V_b = \frac{\left(\frac{1}{x_a} - 1\right) \left(\frac{\rho_b PM_a}{\rho_a PM_b}\right)}{1 + \left(\frac{1}{x_a} - 1\right) \left(\frac{\rho_b PM_a}{\rho_a PM_b}\right)} V \quad (3.5)$$

La cual es una expresión para el volumen de la especie b dada en términos de la fracción mol de la especie a, el volumen V y las densidades y pesos moleculares de los componentes de la mezcla $\rho_i PM_i$.

Una vez expuesto cómo es que se calcularán las proporciones se procede a explicar cómo se determinará el equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria a condiciones estándar. Recordemos que lo que mide el RGA son presiones parciales dentro de un espectro de dos a sesenta y cinco una. Se conocen los espectros tanto del heptano como del iso-octano, sin embargo, lo que se necesita es determinar, dado el espectro en el RGA, cuánto de cada componente aporta al mismo. La siguiente expresión muestra esto

$$I_R^H x_H + I_R^I x_I = P_i \quad (3.6)$$

Donde se tiene que cada una de las presiones P_i dependen de la suma de la intensidad relativa del heptano y de la intensidad relativa del iso-octano multiplicado por su fracción correspondiente y es el dato que se

obtiene del RGA, de tal manera que cuando x_H es cero, se tiene el espectro del isooctano y viceversa. Entonces, lo que se tiene que hacer es deconvolucionar el sistema. Para esto se procede con la inversión generalizada de matrices de Penrose (Penrose, 2008), la cual establece que

$$x = (R^t R)^{-1} R^t b \quad (3.7)$$

Donde x es el vector incógnita, R es la matriz de coeficientes y R^t es su transpuesta, y b es el término independiente.

Además de esto, se tiene que tomar en cuenta la composición para una mezcla líquida de la siguiente manera

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat} + x_1 (\gamma_1 P_1^{sat} - \gamma_2 P_2^{sat})} \quad (3.8)$$

Donde y_1 es la presión de vapor del componente 1, x_1 es la fracción de líquido del componente 1, P_i^{sat} es la presión de saturación del componente i y γ_i son los coeficientes de actividad de Margules.

Para determinar este equilibrio se procedió primero a inyectar una gota de cada uno de los solventes directamente en el sistema para obtener la referencia del espectro. Después, de igual manera se inyecta una gota de distintas mezclas preparadas con las proporciones dadas por la ecuación (3.5). Se obtienen los espectros y se calcula la inversa generalizada de Pensrose. A partir de esa información se calculan los valores de los coeficientes de actividad aplicando las ecuaciones para cada coeficiente.

3.6.2 Cálculo de la concentración

El gas acarreador es argón de Infra grado Sparklaser Protect-M (99.995% de pureza), el cual se encuentra en un cilindro a presión, etiquetado como TA-101 en el diagrama experimental. El gas argón que proviene del cilindro (TA-101) se divide en dos corrientes reguladas por las válvulas V-101 y V-102 respectivamente en el diagrama. Después de pasar por cada válvula un medidor electrónico actúa para medir el flujo durante los experimentos. El medidor F-101 (MKS M10MB, 0-200 sccm) se encuentra después de la válvula V-101 y el medidor F-102 (Omega FMA3107, 0-2000 sccm) se localiza después de la válvula V-102. El sistema analógico de adquisición de señales tanto para el F-101 y el F-102 se monitorea y guarda en una PC haciendo uso de una tarjeta de adquisición Arduino Mega 2560.

Para calcular la cantidad de iso-octano que entra al sistema se utilizó la parte del montaje experimental que corresponde al tanque de argón, las válvulas para controlar el flujo, los medidores de flujo y el burbujeador. Se procedió de la siguiente manera:

1. Una vez verificado que el burbujeador estaba limpio y vacío se procedió a llenarlo con 100 ml de iso-octano.
2. Se abrió el tanque de argón, TA-101, y la válvula V-101 y se alimentó al burbujeador, TA-102, por 600 y 1500 s para distintos flujos.
3. Después de esto se cierra el tanque de argón.
4. Se mide la cantidad de iso-octano restante en el burbujeador.

La cantidad de solvente en moles/s ($\dot{n}$) que entran al sistema se determinó con la ecuación de Antoine

$$\dot{n} = \frac{P_{sat}\dot{V}}{RT} \quad (3.9)$$

Donde P_{sat} es la presión de saturación y depende de los coeficientes de Antoine (Yaws, 2015), que son propios para cada especie, $\dot{V}$, es el flujo volumétrico del gas argón (sccm), R es la constante de los gases y T es la temperatura de operación.

3.6.3 Análisis de la corriente gaseosa

El gas saturado de solvente que sale del burbujeador, T-102 en el esquema, se mezcla con la corriente que viene de la válvula V-102 y se inyecta directamente al reactor R-201. La salida se manda al sistema de vacío donde está la sección de medición. La válvula selectora, V-201, Swagelock SS-43Z6FS1, permite la conexión que proviene de R-201 ya sea a muestreo o una salida ciega. La válvula V-301 es una válvula fina (Kurt J. Lesker VZLVM940R) que permite una regulación fina del gas de entrada a una cámara de vacío equipada con un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo miniatura (QMS, HORIBA STEC Micropole system, sensor SMPA7-7-2/65 K, spectrum generator QL-SG01-065-1A) el cual puede identificar especies gaseosas en el rango de las 2-65 uma. La válvula V-302 se usa para

conectar la línea de muestreo directamente con la bomba de vacío para poder purgar la línea cuando la válvula V-201 está en la posición ciega y la válvula V-301 está cerrada.

En un experimento típico una vez dispuesta la sección de la corriente gaseosa, se prende la fuente de alto voltaje (CD-100) que es la que crea el plasma y se muestrea ya sea la entrada o la salida de R-201 de 5 a 10 minutos poniendo la válvula V-201 en la posición correspondiente. La válvula V-301 se abre en la posición adecuada para dar la señal de las masas de interés, teniendo mucho cuidado de que la presión en la cámara de vacío a la que está conectado no sobrepase 10^{-5} Torr para proteger el RGA. Una vez que el monitoreo está completo, la válvula V-201 se mueve a la posición ciega, la válvula V-301 se cierra y la válvula V-302 se abre; esto purga la línea de muestreo, quedando lista para una nueva medición. Después de 3 o 4 minutos de purga, la válvula V-302 se cierra y la válvula V-201 se puede mover ahora a la posición para muestrear ya sea la entrada o la salida de R-201. La válvula V-301 se abre a la posición correspondiente y se comienza un nuevo monitoreo.

3.6.4 Variación del tiempo de residencia

El tiempo de residencia (τ), en segundos, del gas en el reactor para los experimentos se calcula dividiendo el volumen (V) del reactor sobre el flujo de gas (f).

$$\tau = \frac{V}{f} \quad (3.10)$$

Para la configuración en serie, el volumen es el producto de cada reactor individual por el número de reactores y el flujo utilizado para calcular el tiempo de residencia es simplemente el flujo total de gas. Para los arreglos en paralelo, el volumen para calcular el tiempo de residencia es el volumen de cada reactor individual y el flujo que se utiliza es el equivalente a dividir el flujo total entre el número de ramas paralelas.

3.6.5 Relación de la variación del tiempo de residencia con la concentración final del solvente

Una vez calculada la conversión y el tiempo de residencia, se puede graficar X_A vs t para verificar si se ajusta a la ecuación (3.1). Esto permitirá verificar y establecer los límites del modelo propuesto. Los experimentos se llevaron a cabo tanto en serie como en paralelo para detectar cualquier desviación del mecanismo de primer orden. Para los reactores en serie el flujo de gas se mantuvo en valores alrededor de $19 \text{ cm}^3/\text{s}$, lo cual, como ya se vio, representa una concentración inicial de iso-octano de $5.016 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ y se hicieron experimentos para arreglos de uno a tres reactores, lo cual da un volumen total de reacción de 1.6, 3.2 y 4.8 cm^3 . El error en el flujo se determina de las fluctuaciones de los medidores electrónicos de flujo durante el muestreo y se supone un error volumétrico de 5% para cada reactor. En el caso de los experimentos donde se utilizaron arreglos en paralelo, tres reactores en paralelo, se utilizó un flujo que varió entre 5 y $15 \text{ cm}^3/\text{s}$; se supone también que el flujo total y la concentración de solvente es equipartita entre los reactores.

Capítulo 4. Análisis y discusión de los resultados

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de acuerdo al procedimiento experimental.

4.1 Pruebas preliminares

En el capítulo 1 se expusieron los distintos trabajos que muestran que se puede obtener hidrógeno a través de las descargas de barrera dieléctrica. Eso ya está mostrado. La diferencia entre esos trabajos y este radica en variar el tiempo de residencia variando la configuración de reactores. En la mayoría de la literatura citada se varía entre 40 y 200 sccm, Ver Tabla 1.7. Es en este rango donde se han encontrado mejores resultados en términos de conversión de hidrocarburos y en obtención de hidrógeno. Sin embargo, en los experimentos llevados a cabo en esta investigación el flujo fue de 1140 sccm. Un flujo 5.7 veces mayor para que pudiera recorrer todos los reactores sin problema. Aunque las pruebas preliminares mostraron producción de hidrógeno, la cantidad producida fue baja y no se le puede dar aplicación. Para determinar esto se utilizó un detector de hidrógeno ambiental. El detector hace sonar una alarma cuando detecta que hay 800 ppm de hidrógeno en el ambiente. Aun para el caso de mayor producción de hidrógeno que se obtuvo, al conectar el detector de hidrógeno éste no encendió la alarma, figura 4.1. Siguiendo la metodología planteada se puede concluir que con estas condiciones experimentales no es posible obtener hidrógeno para aplicaciones útiles a partir del iso-octano.



Figura 4.1: Detector de hidrógeno 400 ppm

4.2 Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla binaria n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano

Con los datos obtenidos con el RGA se pudo determinar el equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria. En la Figura 4.2 se puede observar lo obtenido.

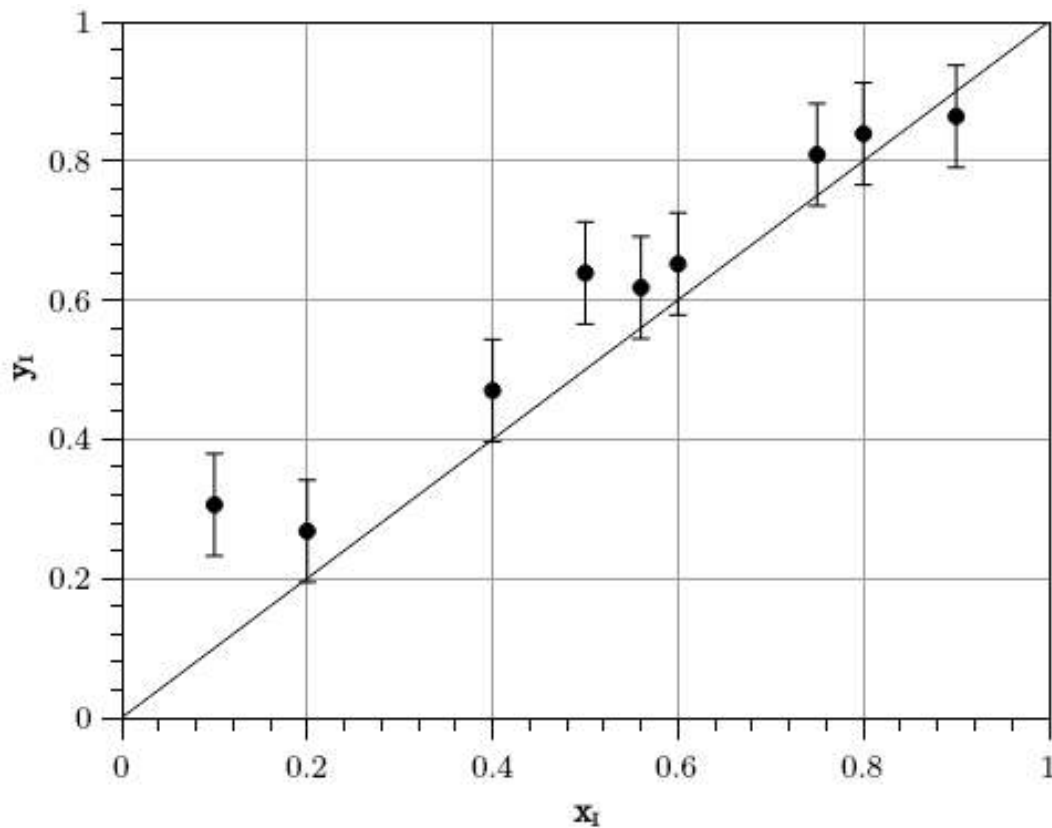


Ilustración 4.2: Equilibrio Líquido-Vapor para la mezcla binaria heptano-iso-octano a condiciones estándar.

Estos resultados están en acuerdo con otros trabajos donde se reporta que equilibrio es lineal. Este resultado podría ser un artículo en sí mismo, ya que este equilibrio, a la fecha, no está reportado para estas condiciones.

4.3 Cálculo de la concentración

En la Figura 4.3 se recogieron los pares de datos para cada uno de los distintos tiempos y flujos

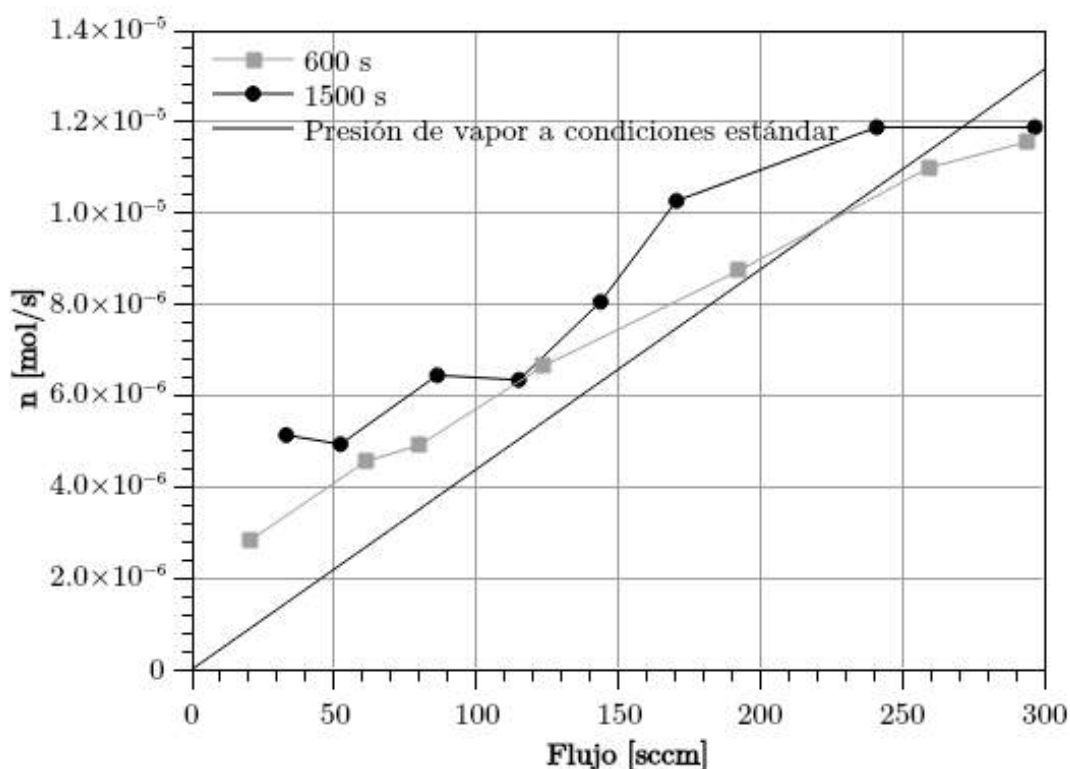


Figura 4.3: Concentración de iso-octano en función del flujo de argón.

De este experimento se concluye lo siguiente:

1. El argón al pasar por el burbujeador efectivamente se satura con iso-octano.
2. De esta gráfica se puede determinar la cantidad de iso-octano que entra al sistema. En particular, para un flujo de 19 sccm de argón es de $5 \times 10^{-5} \pm 0.25 \times 10^{-5}$ mol/s.

4.4 Análisis de la corriente gaseosa

Durante el muestreo, el RGA lo que hace es ionizar las especies presentes y asociarlos a intensidades relativas en valores de m/z , esto se utiliza para estimar presiones parciales de las especies presentes en la línea de muestreo. Las señales principales a la entrada de flujo del reactor son: 40, que corresponde al gas de arrastre, que en este caso es argón, 28, que es la señal asociada al aire que queda en la cámara de vacío, 18, corresponde al vapor de agua, y las masas 43, 56 y 57, los cuales corresponden a los picos principales del espectro del iso-octano, las masas obtenidas se comparan con una base de datos (NIST Mass, 2022). Durante los experimentos, las masas en el rango 38-42 en la Tabla 4.1 son inaccesibles debido a la anchura del pico del argón, que es la masa 40, ya que la resolución del RGA es limitada.

Tabla 4.1: Comparación de las masas principales.

m/z	Picos de intensidades relativas	
	Reportadas (NIST Mass, 2022)	Medidas
38	30	484.04
39	559	1257.45
40	109	1085.75
41	2129	3343.94
42	129	2124.37
43	1849	2262.4
56	3339	6394.98
57	9999	9999

Una vez que las masas relevantes han sido identificadas, se rastrean como función del tiempo en el RGA. Cada muestreo dura entre 10 y 15 minutos, lo cual permite la recolección de al menos doce puntos para cada masa. Las intensidades se normalizan a la masa 40, que es la del argón, y después se toma el promedio y la desviación estándar de cada masa durante el periodo de muestreo y quitando cualquier línea de corrimiento. La evolución temporal de las masas relevantes durante un experimento típico se muestra en la Figura 4.4.

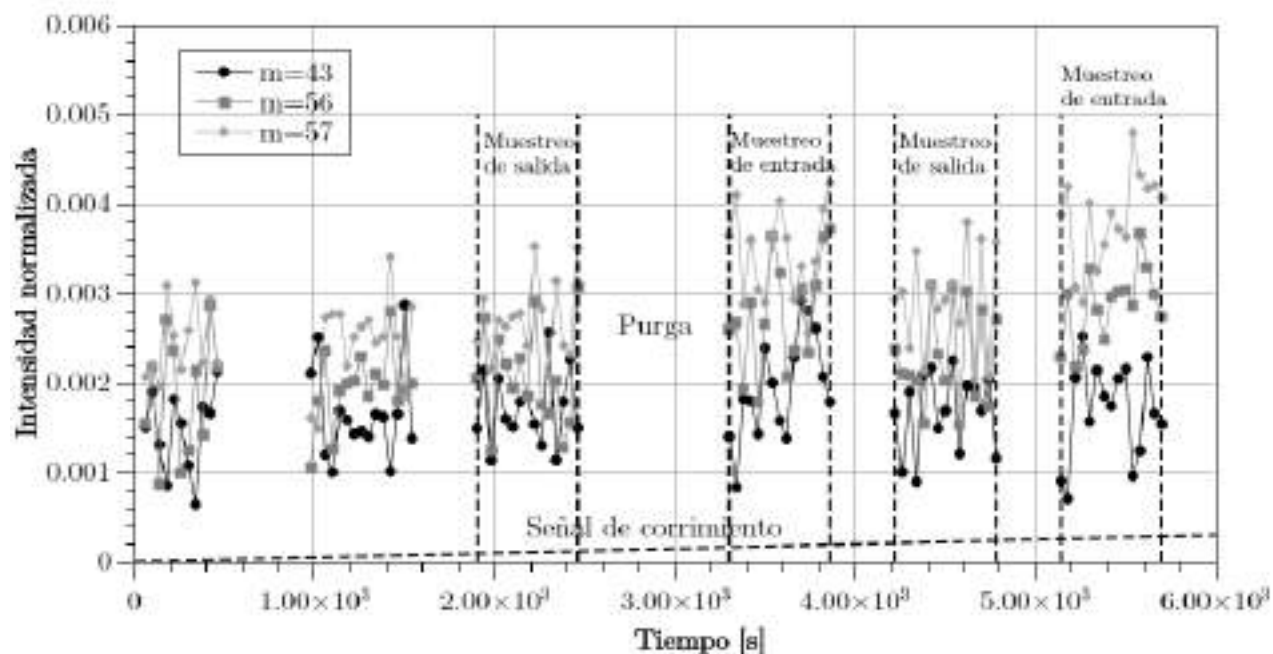


Figura 4.4: Evolución temporal de las masas asociadas al iso-octano durante un experimento típico. Distintas muestras de la entrada y salida del reactor se toman durante los experimentos. Los espacios vacíos entre las muestras corresponden a los periodos de purga.

Los periodos de muestreo tanto de las entradas como de las salidas son claros en la imagen, cada uno separado por un periodo de purga de la línea de muestreo, es en esta etapa que todos los valores de las masas caen a valores realmente bajos.

Las intensidades utilizadas para el cálculo de la conversión se obtienen del promedio de los datos sobre el periodo de muestra y se utilizan las desviaciones estándar para el cálculo del error durante el periodo en cuestión. Durante los experimentos, muestras tanto de la entrada como de la salida del reactor se guardan en el software del RGA. Dado que la señal normalizada del pico principal del iso-octano, I_{57} se mide tanto a la entrada como a la salida, la conversión se calcula como

$$X_{A,f} = 1 - \frac{I_{57,in}}{I_{57,f}} \quad (4.1)$$

4.5 Variación del tiempo de residencia

Una vez establecida la forma de analizar y cómo es que se varía el tiempo de residencia, se pueden identificar los distintos elementos que componen la corriente gaseosa proveniente del reactor. En la Figura 4.5 se muestra un ejemplo de la conversión de iso-octano en función del tiempo de residencia.

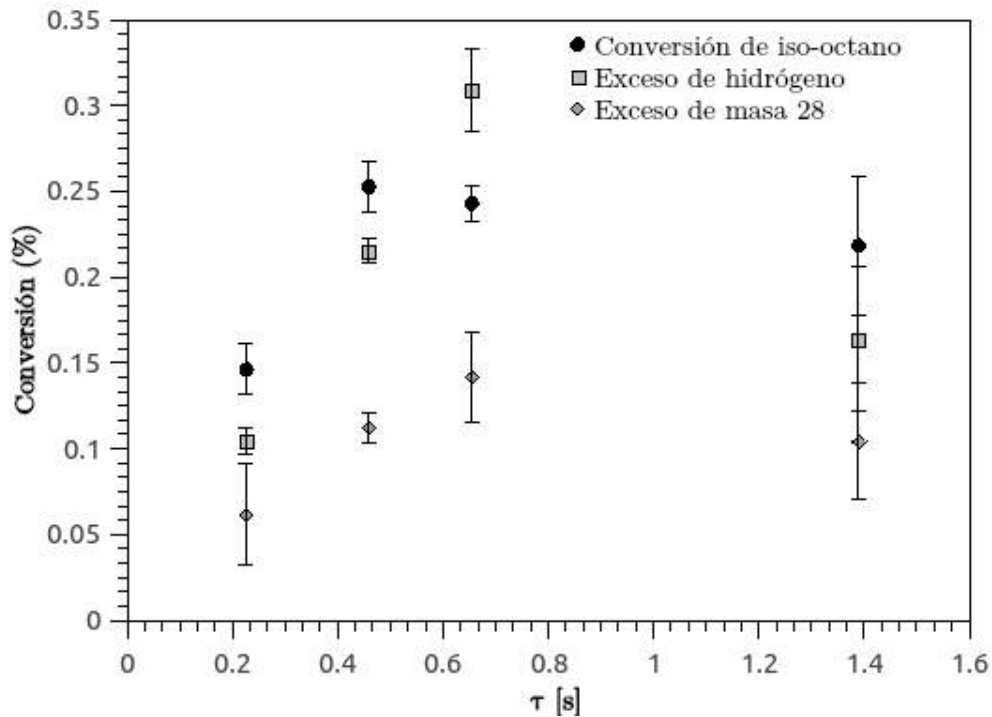


Figura 4.5: Conversión en función del tiempo de residencia.

Hay que hacer notar que se eligieron el hidrógeno y un compuesto no identificado con masa 28 porque son los que más destacaron en estas pruebas preliminares. Se muestra una clara tendencia, por un lado se tiene la conversión del solvente, la cual comienza a aumentar conforme el tiempo de residencia se hace más grande, sin embargo, llega un momento en que no aumenta más y alcanza un cierto equilibrio. Por otra parte, también se tiene una tendencia en la producción de hidrógeno y de un grupo C2, que es al que correspondería la masa 28, los cuales van aumentando para después caer abruptamente conforme el tiempo de residencia aumenta.

4.6 Relación de la variación del tiempo de residencia con la concentración final del solvente

El rango en el tiempo de residencia en los experimentos llevados a cabo oscila entre 100 y 300 ms. En la Tabla 4.2 se presenta las condiciones para diez experimentos realizados, así como también los valores de conversión obtenidos para cada caso. La conversión se calculó utilizando la expresión (3.1) y el error se obtiene de las desviaciones estándar correspondientes a la intensidad de cada masa durante el periodo de muestreo.

Tabla 4.2: Experimentos realizados en este trabajo. Se muestran los valores de la variable independiente (Tiempo de residencia) y la variable dependiente (Conversión)

Configuración	Volumen [cm ³]	Flujo[cm ³ /s]	Tiempo de residencia [ms]	Conversión [%]
Serie	1.6±0.08	19.96±0.17	81±4	21±0.01
Serie	3.2±0.16	19.70±0.21	164±9	30±0.01
Serie	3.2±0.16	18.41±0.18	175±10	31±0.04
Serie	4.8±0.24	18.30±0.31	264±13	38±0.05
Serie	4.8±0.24	18.35±0.30	264±13	39±0.06
Paralelo	1.6±0.08	5.83±0.23	276±20	37±0.05
Paralelo	1.6±0.08	6.31±0.21	255±17	41±0.03
Paralelo	1.6±0.08	6.88±0.20	234±13	23±0.01
Paralelo	1.6±0.08	13.70±0.30	118±6	25±0.06
Paralelo	1.6±0.08	7.18±0.20	225±15	52±0.15

4.7 Determinación de la constante de primer orden

En la siguiente fase de la metodología se realizaron experimentos para determinar la constante cinética de reacción entre el iso-octano y el plasma con el objetivo de saber la eficiencia con que el plasma convierte el solvente en otros compuestos. De acuerdo a la ecuación (2.32), si la degradación del iso-octano sigue una cinética de primer orden con una coeficiente de reacción constante, la gráfica de $\ln(1-X_A)$ vs τ debería seguir una línea recta cuya pendiente sería la constante de reacción de primer orden. Más aún, si se cumple la ecuación (2.32), los datos de las configuraciones tanto en serie como en paralelo se deberían ajustar a la misma línea. En las Figuras 4.6 se puede ver al reactor operando. La Figura 4.7 presenta tal gráfica, mostrando los arreglos en serie y en paralelo de forma separada.



Figura 4.6: Reactor unitario operando con iso-octano.

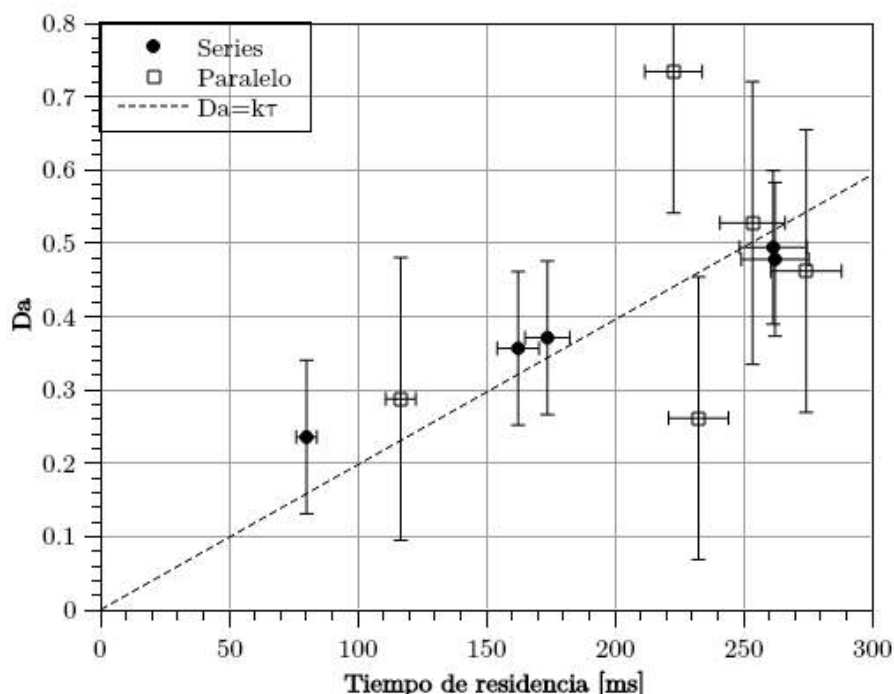


Figura 4.7: Cálculo de la constante de primer orden para la degradación del iso-octano en un reactor de plasma DBD. De acuerdo a la ecuación (2.32), la pendiente de la línea punteada que pasa por el origen en esta gráfica representa la constante de reacción. No se aprecian diferencias notables en los valores obtenidos entre las configuraciones en serie y en paralelo, lo cual sugiere un valor constante a lo largo del reactor.

En la Figura 4.7 se muestra también un ajuste lineal que se hizo. Para el caso de reactores en serie, los datos se ajustan a la línea recta, con una pendiente de 0.002 s^{-1} . Los datos para la configuración en paralelo muestran una dispersión mayor, sin embargo, la misma línea ajusta a estos datos y arroja un valor de 0.002 s^{-1} . Esta gráfica muestra que, en este rango de tiempo de residencia, la cinética de la degradación del iso-octano se puede modelar con una constante de reacción de primer orden de valor 0.002 s^{-1} . Dado que las propiedades del plasma están en función de la composición del gas, se esperaría que repetir estos experimentos con una concentración mayor de solvente no mostraría el mismo comportamiento, ya que, en ese caso, la constante de reacción variará a medida que la conversión progrese. En este caso, al tratarse de un gas altamente diluido, tal efecto es despreciable.

Una vez conocido el valor de la constante de reacción, se pueden generar las curvas de conversión para los experimentos hechos. La Figura 4.8 muestra la comparación de los datos de conversión obtenidos experimentalmente con la predicción del modelo de primer orden utilizando el valor de k obtenido a partir de la Figura.

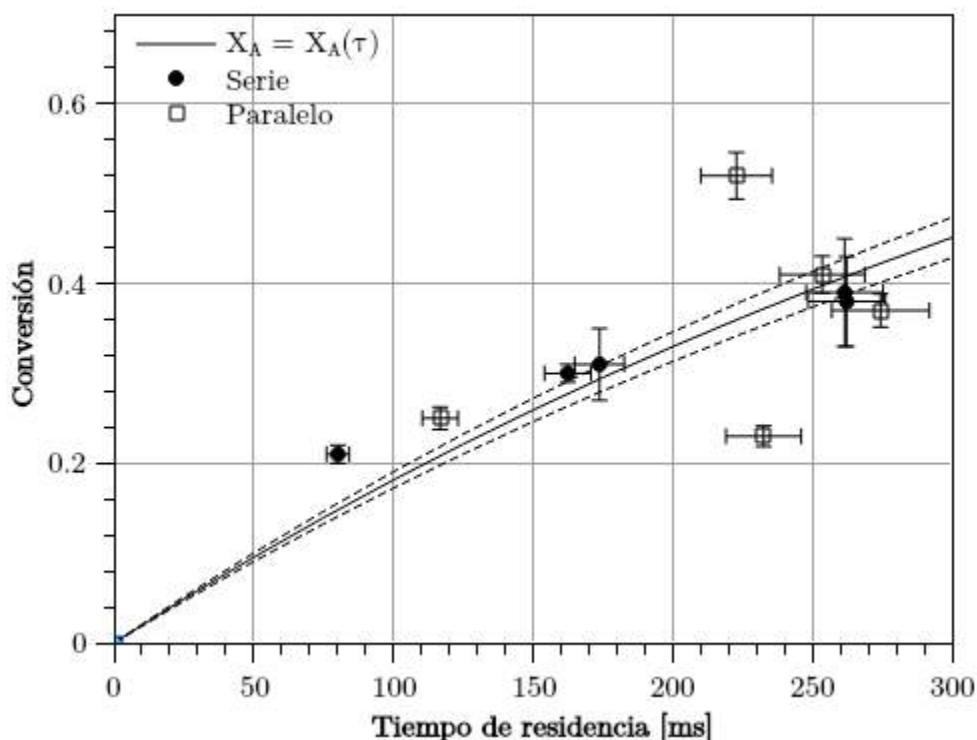


Figura 4.8: Comparación entre los datos experimentales y el modelo de primer orden utilizando como valor de la constante $k=0.002 \text{ s}^{-1}$ (línea sólida) junto con las curvas límite (guiones), tanto superior e inferior de acuerdo a un error del 5%.

Nuevamente se puede ver que los puntos experimentales correspondientes a los arreglos en paralelo muestran una mayor dispersión, lo cual puede ser causado por una repartición no equitativa tanto del gas como del solvente. Sin embargo, los datos obtenidos para los reactores en serie muestran una muy buena concordancia con la cinética de primer orden.

4.8 Evaluación cualitativa de los productos de degradación del iso-octano

Con el RGA disponible para la medición de la conversión, es difícil cuantificar los fragmentos del solvente con menos de 4 átomos de carbono. Sin embargo, se encontró evidencia donde se aprecia la fragmentación del solvente. En la Figura 4.9 se muestra el cambio porcentual en las masas entre los datos de entrada y de salida del reactor, en particular uno donde se logró una conversión del 40%.

La reducción del pico principal del solvente es consistente con el 40% de conversión y un incremento en las intensidades de las masas 28-32 se puede observar entre la entrada y salida del reactor, consistente con fragmentos del tipo C2. No se observaron fragmentos de metano ni de metilo. Y en el caso del tipo C3 la señal del gas de trabajo interfiere para poder hacer una evaluación cualitativa.

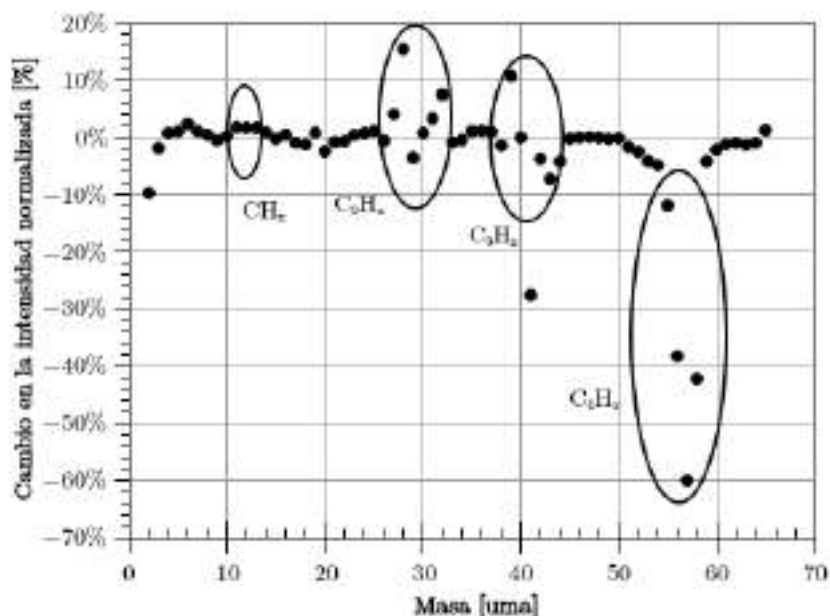


Figura 4.9: Cambio porcentual en las masas del sistema, normalizadas a la intensidad del pico principal del solvente antes de entrar al reactor. Se encuentra circulado las masas donde se puede observar la fragmentación.

Además de las mediciones hechas directamente utilizando el RGA, se hizo un análisis de compuestos utilizando alícuotas para cromatografía tanto a la entrada como a la salida del reactor. Los viales se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masas. El cromatógrafo es un Agilent 7890A GC System (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA) equipado con un selector de masas Agilent 5975C VL. La extracción se hizo con un automuestreador multipropósito MPS2 XL (Gerstel Inc., Linthicum, MD), incubando los viales a 80° C por 2 minutos y la succión de 2 ml con una jeringa para gas. La separación de las muestras se llevó a cabo en una columna capilar DB-1 (25 \$m\$ de longitud, 0.32 mm de diámetro y 0.52 micras de ancho de fase, Agilent Technologies) utilizando helio como gas de arrastre a un flujo de 1 ml/min (pureza de 99.999%). El inyector del cromatógrafo se mantuvo a 250° C con un radio separación 1:1 y el espectrómetro de masas se ajustó en el modo de impacto electrónico a 70 eV, con factor de ganancia de 1, una línea de transferencia a una temperatura de 280° C, fuente de iones a 230° C y el cuadrupolo a 150° C. El rango de masas fue de 8-200 uma. La temperatura del horno comenzó a 40° C y se mantuvo ahí por 10 minutos, después a 40° C/min de 40 a 260° C. El análisis de los datos fue hecho con el software MSD ChemStation v. E.02.00.493 (Agilent Technologies). La composición de los compuestos se realizó comparando los datos espectrales con los de la librería NIST/EPA/NIH versión 1.7, USA. Las alícuotas se tomaron en viales, uno para la entrada y otro para la salida. Este análisis permite una identificación más detallada de

los productos y provee un estimado de la tasa de conversión del reactor. Los hidrocarburos ligeros son difíciles de identificar con el RGA debido a la ambigüedad entre las distintas moléculas que tengan el mismo m/z. La Tabla 4.3 muestra un promedio de las abundancias relativas en distintos experimentos.

Tabla 4.3: Distintos componentes encontrados en la cromatografía de gases.

Componente	Abundancia [%]
Iso-octano	46.23
C ₂	29.99
C ₃	6.68
C ₄	17.1

Estos hidrocarburos más ligeros son difíciles de identificar debido a su similitud con otras moléculas, sin embargo, cuantitativamente, estos estimados concuerdan con el cambio porcentual mostrado en la Figura 4.7. Lo que claramente muestra la autoconsistencia de los experimentos.

Junto con este grupo de abundancias, algunos compuestos fueron identificados. La Tabla 4.4 muestra una lista de los componentes más pesados que se encontraron con el análisis cromatográfico en baja proporción.

Tabla 4.4: Algunos de los compuestos encontrados utilizando cromatografía de gases.

Compuesto	Fórmula	Compuesto	Fórmula
2,2-dimethyl pentane	C ₇ H ₁₆	2,2,5 trimethylhexane	C ₉ H ₂₀
2,2,3 trimethyl butane	C ₇ H ₁₆	2,2,4 trimethyl hexane	C ₉ H ₂₀
2,2 dimethyl pentane	C ₇ H ₁₆	3 ethyl 3 methyl hexane	C ₉ H ₂₀
2,2,4 trimethyl pentane	C ₈ H ₁₈	3,3,5 trimethyl pentane	C ₁₀ H ₂₂
2,3 dimethyl 2 hexene	C ₈ H ₁₆	2,6 dimethyl octane	C ₁₀ H ₂₂
2,3,4 trimethyl pentane	C ₈ H ₁₈	2,5 dimethyl nonane	C ₁₁ H ₂₄
2,3,4 trimethyl hexane	C ₉ H ₂₀	5 methyltridecane	C ₁₄ H ₃₀
2,2,4,4	C ₉ H ₂₀	2,2,3,3,5,6,6	C ₁₄ H ₃₀
tetramethylpentane		heptamethylheptane	
2,2,4 trimethyl hexane	C ₉ H ₂₀	2,2,4,4,6,8,8	C ₁₆ H ₃₄
		heptamethylnonane	

Conclusiones y trabajo a futuro

En este trabajo se realizaron experimentos sobre la degradación de iso-octano usando distintos arreglos de micro reactores, se utilizó una mezcla altamente diluida de iso-octano en argón para tiempos de residencia bajos. Se encontró que para estas condiciones la degradación sigue una cinética de primer orden con una constante de reacción de 0.002 s^{-1} . Dado que no se encontraron diferencias significativas entre los arreglos en serie y paralelo, se puede inferir que no existe variación axial y la densidad electrónica se puede suponer constante al igual que la constante de reacción. Los arreglos en paralelo muestran una dispersión más grande para estas condiciones de operación, llegando a la misma conclusión. Se puede esperar que al aumentar la concentración de solvente el sistema se comporte de otra manera, debido a la influencia del solvente en las propiedades del plasma; esta hipótesis será tomada en cuenta para trabajos futuros.

Del análisis cromatográfico se pudieron ver distintas especies presentes en la corriente gaseosa, la cual la mayoría corresponden a hidrocarburos del C7 al C16. Esto es resultado de la degradación del iso-octano en moléculas más pequeñas que se pueden recombinar entre ellas o con el mismo iso-octano. Lo anterior se puede interpretar como un proceso de isomerización donde moléculas más grandes se obtienen a partir de más pequeñas.

Uno de los resultados presentados fue el equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria n-Heptano-2,2,4 Trimetilpentano. Aunque se necesitan más pruebas y precisión en los experimentos para poder hacer conclusiones, lo cual se está considerando para trabajos futuros, así mismo se deberán incluir las gráficas de Lissajous que aportarían información de la operación del reactor, como la potencia y la energía específica de entrada y de salida. Esto se podría hacer con un medidor de corriente dinámico compatible con el sistema.

Se deberá añadir el análisis de emisión óptico, para correlacionar la producción inmediata de las especies presentes con la degradación de productos y a través de esto establecer un camino cinético que sigue el reactor.

Un análisis que también se puede agregar en trabajos futuros es el de la selectividad, sin embargo, dada la complejidad de la química del plasma y modelos de macromoléculas que interactúan con él se necesitan equipos especializados.

En cuanto a escalar este trabajo a un proceso industrial, dado que la conversión en reactor de este tipo está en función del tiempo de residencia se puede esperar que para un volumen flujo fijo el tiempo de residencia aumentará con el volumen y si el reactor es cilíndrico el volumen aumentará con la longitud. De tal manera que en un reactor más grande se puede esperar una mayor conversión.

Referencias

- Adamovich, I., Baalrud, S. D., Bogaerts, A., Bruggeman, P. J., Capelli, M., Colombo, V., y otros. (2017). The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*.
- Balderas-Gutierrez, J., Hernández-Tenorio, C., Zavala-Arce, R., Pacheco-Sánchez, J., García-Gaitán, B., & Illescas, J. (2020). Chitosan films modified with glow discharge plasma in aqueous solution of pyrole and its evaluation in the removal of red dye no. 2. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 1291-1299.
- Biberman, L. M., Vorob'Ev, V. S., & Yakubov, I. T. (2012). *Kinetics of Nonequilibrium Low-Temperature Plasmas*. Springer.
- Biniwale, R. B., Mizuno, A., & Ichikawa, M. (2004). Hydrogen production by reforming of iso-octane using spray-pulsed injection and effect of non-thermal plasma. *Applied Catalysis A: General*, 169-177.
- Bogaerts, A., & Neyts, E. C. (2018). Plasma technology: An emerging technology for energy storage. *ACS Energy Letters*, 1013-1027.
- Brandenburg, R., Kovacevic, V. V., Schmidt, M., Basner, R., Kettlitz, M., Sretenovic, G., y otros. (2014). Plasma-based pollutant degradation in gas stream: Status, examples and outlook. *Contributions to Plasma Physics*, 202-214.
- Bravo, S., Torres-González, J., Morales-Hernández, J., González-Olvera, J., Mercader-Trejo, F., Rodríguez-López, A., y otros. (2020). Effect of manufacturing parameters on the quality of the ceramic thermal barrier coating after ageing by thermal treatment. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 227-237.
- Chang, Z., Wang, C., & Zhang, G. (2020). Progress in degradation of volatile organic compounds based on low-temperature plasma technology. *Plasma Process and Polymers*.
- Chein, R., & Yang, Z. (2007). H₂S effect on dry reforming of biogas for syngas production. *Energy Research*, 3330-3345.
- Dorai, R. (2002). Modeling of atmospheric pressure plasma processing of gases and surface. USA.
- Freidberg, J. P. (2007). *Plasma physics and fusion energy*. Cambridge University Press.
- Fridman, A. (2008). *Plasma chemistry*. Cambridge University Press.
- HORIBA. (22 de Marzo de 2022). HORIBA. Recuperado el 22 de Marzo de 2022, de <https://www.horiba.com/int/quadrupole-mass-spectrometry>
- Hueso, J. L., Rico, V. J., Cotrino, J., Jiménez-Mateos, J. M., & González-Elipe, A. R. (2009). Water plasmas for the revalorisation of heavy oils and cokes from petroleum refining. *Environmental Science and Technology*, 2557-2562.
- Idriss, H., Scott, M., & Subramani, V. (2015). Introduction to hydrogen and its properties. En V. Subramani, A. Basile, & N. Veziroglu, *Compendium of Hydrogen Energy* (pág. 6). Kidlington: Elsevier.
- International Energy Agency. (22 de Marzo de 2022). *Global EV Outlook 2020 - Analysis*. Recuperado el 22 de Marzo de 2022, de <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>
- Jahanmiri, A., Rahimpour, M. R., Mohamadzadeh, S. M., Hooshmand, N., & Taghvaei, H. (2012). Naptha cracking through a pulsed DBD plasma reactor: Effect of applied voltage, pulse repetition frequency and electrode material. *Chemical Engineering Journal*, 169-177.
- Keil, F. J. (2017). Process intensification. *Reviews in Chemical Engineering*, 135-200.
- Khani, M. R., Khosravi, A., Dezhbangooy, E., Hosseini, B. M., & Shokri, B. (2014). Study on the feasibility of plasma (DBD reactor) cracking of different hydrocarbons (n-hexadecane, lubricating oil, and heavy oil). *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2213-2220.

- Kim, Y. H., Park, L. K., Yiacumi, S., & Tsouris, C. (2017). Modular chemical process intensification: A review. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 359-380.
- Kogelchatz, U. (2003). Dielectric Barrier Discharges: Their history, discharge physics and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*.
- Kumar, V., & Nigam, K. D. (2012). Process intensification in green synthesis. *Green Processing and Synthesis*.
- Kurt J. Lesker Company. (s.f.). *Kurt J. Lesker Company*. Recuperado el 22 de Marzo de 2022, de <https://www.lesker.com/newweb/valves/variable-leak-valve-manual.cfm?pgid=cf>
- Li, S., Dang, X., Yu, X., Abbas, G., Zhang, Q., & Cao, L. (2020). The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review. *Chemical Engineering Journal*.
- Lin, L., Quoc Pho, H., Zong, L., Li, S., Pourali, N., Rebrov, E., y otros. (2021). Microfluidic plasma: a novel technique for chemistry and chemical engineering. *Chemical Engineering Journal*, 417.
- Lin, L., Rui, L., Li, C., Liu, Q., Li, S., Xia, Y., y otros. (2021). Study on CO₂-based plasma for surface modification of polytetrafluorethylene and wettability effects. *Journal of CO₂ Utilization*.
- Ma, X., Li, S., Ronda-Lloret, M., Chaudhary, R., Lin, L., van Rooij, G., y otros. (2018). Plasma assisted catalytic conversion of CO₂ and H₂O over Ni/Al₂O₃ in DBD reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 109-124.
- Meichsner, J. (2005). Low temperature plasmas. En *Plasma Physics* (págs. 95-116). Berlin: Springer.
- MKS Instruments, Inc. (2005). Manual. *MKS Type M100B Mass-Flo Controller and Type M10MB Mass-Flo Meter*.
- Moreau, A., Segovia, J. J., Villamañán, M. A., & Martín, M. C. (2015). Vapour-liquid equilibria of the ternary mixture (1-pentanol+2,2,4-trimethylpentane+heptane) and the binary mixture (2,2,4-trimethylpentane+heptane) at T=313.15 K for the characterization of second generation biofuels. *Fluid Phase Equilibria*, 101-106.
- Nguyen, H. P., Park, M. J., Kim, S. B., Kim, H. J., Baik, L. J., & Jo, Y. M. (2018). Effective dielectric barrier discharge reactor operation for descomposition of volatile organic compounds. *Journal of Cleaner Production*, 1232-1238.
- Nishida, Y., Chiang, H., Chen, T. C., & Cheng, C. Z. (2014). Efficient production of hydrogen by DBD type plasma discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 3765-3771.
- NIST Mass, S. D. (2022). Mass Spectra. En *NIST Chemistry WebBook* (págs. 1-2). W. E. Wallace.
- Norma Oficial Mexicana. (22 de Marzo de 2022). *Diario Oficial de la Federación*. Recuperado el 22 de Marzo de 2022, de <http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/4149/salud1/salud1.htm>
- OMEGA Company. (s.f.). *OMEGA Company*. Recuperado el 22 de Marzo de 2022, de https://mx.omega.com/pptst/FMA3100_3200_3300.html
- Organización Mundial de la Salud. (2005). *Guía de Calidad del Aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre, actualización mundial*. New York: OMS.
- Penrose, R. (2008). A generalized inverse for matrices. *Mathematical Proceedings*.
- Peskin, M. E., & Schroeder, D. V. (1995). *An Introduction to Quantum Field Theory*. Massachusetts: Perseus Books.
- Petitpas, G., Rollier, J. D., Darmon, A., González-Aguilar, J., Metkemeijer, R., & Fulcheri, L. (2007). A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2848-2867.
- Saleem, F., Zhang, K., & Harvey, A. (2019). Temperature dependence of non-thermal plasma assisted hydrocracking of toluene to lower hydrocarbons in dielectric barrier discharge reactor. *Chemical Engineering Journal*, 1062-1069.
- Saleem, F., Zhang, K., & Harvey, A. P. (2019). Decomposition of benzene as a tar analogue in CO₂ and H₂ carrier gases, using a non-thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*, 714-720.

- Sanders, J., Clark, J., Harmsen, G., Heeres, H., Heijnen, J., Kersten, S., y otros. (2012). Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 51, 117-136.
- Santos, C. A., Phuong, N. H., Park, M. J., Kim, S. B., & Jo, Y. M. (2020). Decomposition of indoor VOC pollutants using non-thermal plasma with gas recycling. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 120-129.
- Secretaría de Energía. (2020). BALANCE_NACIONAL_ENERGIA_0403. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/707654/BALANCE_NACIONAL_ENERGIA_0403.pdf, última consulta 31 mayo 2022.
- Soto-Ruvalcaba, L. (2014). Desarrollo de un sistema para la generación de un plasma coplanar. Querétaro, Querétaro, México: Instituto Politécnico Nacional.
- Stankiewicz, A. I., & Moulijn, J. A. (2000). Process intensification: transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, 22-34.
- Taghvaei, H., Shirazi, M. M., Hooshmand, N., Rahimpour, M. R., & Jahanmiri, A. (2012). Experimental investigation of hydrogen production through heavy naphta cracking in pulsed DBD reactor. *Applied Energy*, 3-10.
- Tian, Y., Demirel, S. E., Hasan, M. F., & Pistikopoulos, E. N. (2018). An overview of process system engineering approaches for process intensification: State of the art. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 113, 160-210.
- Wang, H., Mustaffar, A., Phan, A. N., Zikcovic, V., Reay, D., Law, R., y otros. (2017). A review of process intensification applied to solid handling. *Chemical Engineering and Processing: Process intensification* 118, 78-107.
- Wang, L., Liu, S., Xu, C., & Tu, X. (2016). Direct conversion of methanol to n-C₄H₁₀ and H₂ in a dielectric barrier discharge reactor. *Green Chemistry*, 5658-5666.
- Yaws, C. (2015). *The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients*. Gulf Professional Publishing.

Anexo A. Productividad durante el doctorado

1. Artículo publicado: **Miguel Ángel Segura Ramírez**, M. Nieto-Pérez, R. González-Huerta, P. Vázquez-Landaverde, Experimental measurements of naphta-like hydrocarbons conversion kinetics in an atmospheric dielectric barrier discharge, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 21, No. 1(2022) Cat2602. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat2602>.
2. Artículo publicado: O. Maceda-Ramírez, C. R. Carrera-Padilla, K. Salguero-Martínez, **Miguel Ángel Segura Ramírez** and J. J. E. Herrera-Velazquez, Exploring the limits of Solov'ev profiles, *Physics of Plasma*, 28, 092509 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0056125>.
3. **Miguel Ángel Segura Ramírez**, Curso: Introduction to Fusion Energy and Plasma Physics Course, *Princeton Plasma Physics Laboratory*, junio 2021.
4. **Miguel Ángel Segura Ramírez**, Curso de capacitación Energías Renovables y Producción de Hidrógeno, *Instituto Politécnico Nacional*, enero 2021.
5. Participación en el *XX International Congress of the Mexican Hydrogen Society*, con el trabajo: **Miguel Ángel Segura Ramírez**, Martín de Jesús Nieto Pérez, Rosa de Guadalupe González Huerta, Comparision between principal parameters use in Dielectric Barrier Discharge Plasma for hydrogen production from hydrocarbons, septiembre 2020.
6. Participación el IV Congreso de Ciencia y Tecnología del CICATA-IPN Unidad Querétaro, con el trabajo: **Miguel Ángel Segura Ramírez**, Sedimentación: Primeros principios y teoría matemática, noviembre 2018.
7. Ganador del Concurso de Carteles “Carlos Graef Fernández” en el *LXI Congreso Nacional de Física*. Trabajo: **Miguel Ángel Segura Ramírez**, Martín de Jesús Nieto Pérez, Rosa de Guadalupe González Huerta, “Obtención de hidrógeno mediante una descarga de barrera dieléctrica atmosférica a partir de hidrocarburos de peso molecular intermedio, Octubre 2018.
8. Participación en el *XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society*, con el trabajo, **Miguel Ángel Segura Ramírez**, Martín de Jesús Nieto Pérez, Rosa de Guadalupe González Huerta, Dielectric Barrier Discharge for hydrogen production out of intermediate molecular weight hydrocarbons, septiembre 2018.



Experimental measurements of naphta-like hydrocarbons conversion kinetics in an atmospheric dielectric barrier discharge

Medición experimental de la cinética de conversión de hidrocarburos tipo nafta en una descarga de barrera dieléctrica

M. Segura-Ramírez^{1*}, M. Nieto-Pérez², R. González-Huerta³, P. Vázquez-Landaverde²

¹Instituto Politécnico Nacional, CMPL, Av. Acueductos, Ticomán, Gustavo A. Madero, 07340, CDMX, México.

²Instituto Politécnico Nacional, CICATA Querétaro, Cerro blanco 141, Colinas del Cimatarío, 76090, Querétaro, México.

³Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Electroquímica, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, CP 07738, CDMX, México.

Received: September 4, 2021; Accepted: February 3, 2022

Abstract

In the present work, experiments on naphta-like hydrocarbons degradation using arrays of Dielectric Barrier Discharge (DBD) microreactors were performed for the case of high dilution in argon gas and low residence time conditions. A simplified plasma reactor model is presented, and the experimental setup and methodology used to verify the model are presented as well. Experimental conversion data is used to establish a pseudo-first order kinetic constant for the reactor, assuming a plug flow continuous reactor model and using the residence time as the independent variable for the study. Residence time on the experiments was varied by either increasing the length of the reactor (series array) or by splitting the gas flow (parallel array). A rate coefficient of 0.002 s^{-1} was found for the conditions of the experiment. The selectivity and kinetic pathways are beyond the scope of this paper and will be covered in future work; nevertheless, a qualitative assessment of the hydrocarbon degradation products is presented for the experiments carried out.

Keywords: Plasma DBD, Process intensification, Hydrocarbon reforming, Plasma chemistry.

Resumen

En el presente trabajo se realizaron experimentos de degradación en hidrocarburos tipo nafta usando arreglos de microreactores de Descarga de Barrera Dieléctrica para condiciones de una disolución alta en argón y tiempos de residencia bajos. Se presenta un modelo de reactor de plasma simplificado y el arreglo experimental y metodología utilizada para verificar el modelo propuesto. Los datos experimentales de la conversión se utilizan para obtener una constante cinética de pseudo primer orden suponiendo un modelo de flujo tapón continuo para el reactor, dejando para este estudio el tiempo de residencia como una variable independiente. En los experimentos el tiempo de residencia se varió tanto incrementando la longitud del reactor (arreglo en serie) como dividiendo el flujo de gas (arreglos en paralelo). Se encontró una constante cinética de 0.002 s^{-1} para estas condiciones. La selectividad y los posibles caminos cinéticos van más allá del alcance de este trabajo y serán estudiados en futuros trabajos, sin embargo, se muestra una evaluación cualitativa de los productos de degradación en los experimentos que se llevaron a cabo.

Palabras clave: Plasma DBD, procesos de intensificación, reformación de hidrocarburos, química de plasma.

* Corresponding author. E-mail: msegurar99@gmail.com

<https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat2602>

ISSN:1665-2738, issn-e: 2395-8472

1 Introduction

Today, nearly a quarter of the global energy consumption falls under the transportation sector; and within this sector, 80% of the energy is utilized for freights and passengers transportation. The main form of energy consumption for this activity is in the form of liquid fuels, primarily gasoline and diesel. U.S. Energy Information Administration forecast estimates that global consumption of petroleum and liquid fuels will average 97.7 million barrels per day for all 2021 (U. S. EIA, 2021, Ahmad and Zhang, 2020). It is therefore not surprising that most of the industrial infrastructure for crude oil processing is geared towards the production of liquid fuels.

The landscape, however, is changing: as clean electricity sources become more widespread, the shift from gasoline motorcars to electric vehicles makes more sense every day as a strategy to curb climate change and reduce our energy dependency in fossil fuels for transportation. It is expected that for the year 2030, electric cars will make up 30% of the personal vehicle fleet in all modes, except two-wheelers (IEA, 2020). This change of paradigm will translate into a significant reduction in liquid fuels consumption, which when compounded with a generalized desire to transition towards a sustainable economic activity, will require the rethinking of the oil and gas industry to make it cleaner, more efficient and focused on products other than liquid fuels (Hatfield-Dodds *et al.*, 2017).

This reshaping of the oil processing industry opens the door for the implementation of process intensification strategies. Process intensification is a relatively new branch of process engineering, focused mainly in the design of production processes which are substantially smaller, cleaner, safer, and more energy efficient (Stankiewicz and Moulijn, 2000). Energy optimization (Kim *et al.*, 2017, Wang *et al.*, 2017), green chemistry (Kumar and Nigam, 2012, Sanders *et al.*, 2012) process miniaturization and distributed production (Keil, 2018, Tian *et al.*, 2018) are examples of process intensification strategies. New technologies that depart from current approaches for chemical process in terms of size (Jaramillo-Gutierrez *et al.*, 2021), low cost (Sperandio *et al.*, 2022), energy injection (Soto *et al.*, 2019) and underlying chemical/biological transformations (Bravo *et al.*, 2020) are the trademark of process intensification philosophy. Under this view, the use of electrical discharges to carry out chemical transformations is

considered a potential candidate to carry out process intensification (Bogaerts and Neyts, 2018, Gómez-Flores *et al.*, 2020).

The chemistry of plasma discharges is radically different to the typical thermal processes in two fundamental aspects: 1) energy injection is mostly electrical and not in the form of heat but rather as an electric field, and 2) the presence of free electrons with average kinetic energies equivalent to temperatures in excess of 10,000 K places these systems far from thermal equilibrium (Meichsner, 2005). Unlike thermal systems, on which most of the chemical processes involve intermolecular collisions, plasma chemistry is dominated by electron-atom and electron-molecule collisions, which leads to processes such as rotovibrational excitation, electronic excitation, bond breaking and ionization (Biberman *et al.*, 1982). Also, plasma provide an effective and extremely reactive medium via microfluidic system to generate new species (Lin, 2021). On the downside, plasma chemistry lacks the high selectivity towards a single product typically found in the thermal chemical systems (Adamovich *et al.*, 2017).

The effect of plasma on organic molecules has been reported in the literature under two main themes: the use of plasmas as a technology for extracting hydrogen from hydrocarbons (Nishida *et al.*, 2014, Wang *et al.*, 2016, Biniwale *et al.*, 2004, Wang *et al.*, 2015) and the abatement of volatile organic compounds (VOC) and other organic pollutants in air or water (Nguyen, 2018, Santos *et al.*, 2020, Chang *et al.*, 2020, Li *et al.*, 2020). It is worth mentioning another emerging branch of plasma catalytic conversion (Ma, 2018), surface modification (Lin, 2021) and removing toxic residues (Balderas-Gutierrez, 2020, Narro-Céspedes, 2020). There are a few reports of applications focused on the processing of streams relevant to oil refining processes (Taghvaei *et al.*, 2012, Hueso *et al.*, 2009, Khani *et al.*, 2014), but compared to the aforementioned applications, the existing studies are scarce. Most of the research cited before is devoted to applying existing DBD technology but not to explore the optimization of reactors structure or the plasma kinetics. The novelty of this work relies in the fact that we use a modular scheme to find a rate coefficient. Also, an evaluation of the plasma efficiency to transform iso-octane into other hydrocarbons and hydrogen is performed. Iso-octane is selected since it is a molecule representative of heavy naphtha streams in refining (Prestvik *et al.*, 2004), and the plasma reactor chosen is a dielectric barrier discharge system (Kogelschatz, 2003, Paulmier

and Fulcheri, 2005, Petitpas *et al.*, 2007) since it operates at atmospheric pressure and is therefore more suitable for continuous processes and is cheaper for not requiring vacuum infrastructure.

2 Plasma chemistry processes on gases containing organic molecules

The chemistry of plasma containing hydrocarbons is highly complex, since the molecules are long and their breakage leads to a great variety of fragments. Even with simple hydrocarbons such as propane and propene, the chemistry is highly complex, but still traceable (Dorai, 2002). As the treated hydrocarbons become larger and more complex, establishing specific reaction mechanisms that may yield information on species formed and their abundance becomes a very difficult task. Even the availability of kinetic data for individual species (cross sections and/or rate coefficients) may present a challenge. Therefore, most kinetic modeling efforts of such systems focus on the destruction of reactants and the formation of lumped "pseudoreactants" (Filatov and Kolman, 2006). Most of the work is related to control of VOCs and other organic pollutants, where the main goal of plasma systems is the destruction of the original substance, ensuring at the same time that all by products are inert or easily removed from the treated flow (Vandenbroucke *et al.*, 2011).

A dielectric barrier discharge is created by applying a strong RF electric field to argon gas through a dielectric wall. The discharge typically proceeds in the form of multiple filamentary microdischarges which are short-lived. The gas ionization produces free charges, and when these charges collide with neutral atoms and molecules in the gas feed new species may be created by electron-induced dissociation. In this way, the pollutant molecules are decomposed into numerous reactive species and radicals. Further degradation occurs by secondary collision between the pollutant molecules and the free radicals and ions formed by previous collisions (Brandenburg *et al.*, 2014). In the end, reaction rate coefficients depend upon plasma parameters, such as Debye length, plasma frequency, degree of ionization and electrical conductivity (Rutscher, 2008).

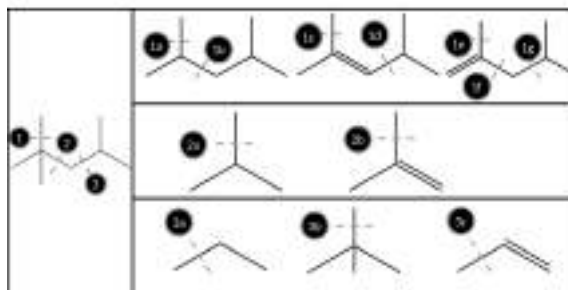


Figure 1. Sequence of iso-octane molecule breaking.

When the gas feed to a DBD plasma reactor contains organic molecules, the high temperature electrons can induce molecule breakage. Typical bond energies present in some hydrocarbon molecules range from 95.6 kcal/mol, 2,2,4 trimethylpentane (iso-octane), to 105.0 kcal/mol, methane. Other hydrocarbons like ethane, propane and butane are in the middle (Luo, 2007). The electron energy in the DBD configurations used in this work was estimated in 3.83×10^{-23} kcal, even if the free electrons in the plasma have a temperature below these values, the high energy tail of the Maxwell-Boltzmann distribution makes molecule breakage possible.

Full kinetic models for the reactions occurring in plasma containing hydrocarbons are highly complex, even for small molecules (Dorai, 2002) and for large species may be untraceable. Figure 1 shows some of the potential breakage mechanisms of the iso-octane molecule, showing that its sequential breakage can lead to fragments between 1 and 16 carbon atoms, since the fragments may recombine with each other to form a very complex hydrocarbon mixture.

3 Simplified plasma reactor model

In order to keep the chemical model simple, only the destruction of the feedstock will be considered, regardless of the products. So a very simplified reaction tree is as follows:



where A is the original reactant and B is any species other than A . If it is assumed that products B cannot regenerate the reactant species A , the general mass balance equation (1) for the reactor in steady state reduces to a differential equation for the final

concentration in terms of the pseudo first-order rate constant, k , and the volumetric flow, $\dot{V}$. This equation summarized what is usually regarded as standard information of the system under study. Rewriting this differential equation in terms of the residence time, defined as the reactor volume divided by the volumetric flow rate and solving led us to

$$\frac{dX_A}{d\tau} = k(1 - X_A) \quad (2)$$

Equation (2) is separable and readily solved to yield the following expression for the conversion as a function of residence time:

$$X_A = 1 - e^{-Da} \quad (3)$$

where Da is the Damkohler number. The Damkohler number can be found if the conversion is known for a particular reactor configuration:

$$Da = -\ln(1 - X_A) \quad (4)$$

And by definition, for a first order reaction such as the one considered here the Damkohler number is also given by:

$$Da = k\tau \quad (5)$$

It is clear from equations (4) and (5) that a plot of the Damkohler number, obtained from eq. (4), versus residence time will yield a straight line with slope k , which is the parameter that we aim to find in this study.

4 Experimental setup

4.1 DBD unit reactor

The base DBD reactor is constructed with a coaxial configuration, using a quartz tube with 3.7 mm ID, 1.2 mm wall thickness and 150 mm length. The small radius was chosen since a smaller electrode separation favors a higher electron temperature in the plasma. The inner (powered) electrode is a 304 stainless steel rod with 1.3 mm in diameter and 130 mm long, welded to a 0.25 inch steel stub used for electrode mounting. The outer (grounded) electrode is aluminum tape wrapped around the outer surface of the quartz tube. This results in a plasma volume of 1.6 cm³ for this single reactor. Commercial push-to-connect pneumatic fittings for 0.25-inch tubing are

used to connect the reactor body, the electrode and to feed gas. These type of modular construction of a single reactor allows for easy arrangement of multiple reactors with respect to flow in series, in parallel or in series/parallel combinations.

4.2 Electrical power supply

Power is supplied to the reactor through a high voltage, high frequency power supply, which consists of a rectifying unit, a variable high-frequency inverter using two mosfet transistors in a half-bridge configuration, and a high-frequency transformer for voltage elevation 20:1. This power supply can provide sinusoidal high voltage waveforms with frequencies in the range 10-100 kHz and peak-to-peak voltages up to 20 kV. In all the experiments in this work, peak-to-peak voltage amplitude was set to 5 kV and the frequency was set to 25 kHz, which was the resonant condition that enabled the most transfer of power to the reactor electric load. The voltage level was set to 5 kV to keep the electrical discharge confined to the interior of the tube and avoid arcing between the inner electrode and the metallic gripping mechanism of the fittings used to construct the reactor. More details on the power supply construction and operation can be found elsewhere (Soto-Ruvalcaba, 2014).

4.3 Conversion measurement experimental setup

The experimental setup and a schematic showing the main components of reactor can be seen in Figure 2. Due to its low dielectric strength, argon gas is used as working gas. Thus, as iso-octane is highly diluted in argon, the breakdown voltage is expected to reduce. Carrier gas is argon provided by Infra, grade Sparklaser Protect-M (99.995 % purity), shown as TA-101 in the diagram. The gas coming from the cylinder is split into two currents, regulated by valves V-101 and V-102. After each valve, an electronic flow meter is placed to monitor the flow during experiments: the F-101 meter (MKS M10MB, 0-200 sccm) is placed after V-101, and the F-102 meter (Omega FMA3107, 0-2000 sccm) is connected to V-102. The analog signal from both F-101 and F-102 flowmeters is monitored and recorded on a PC using an Arduino Mega 2560 data acquisition card.

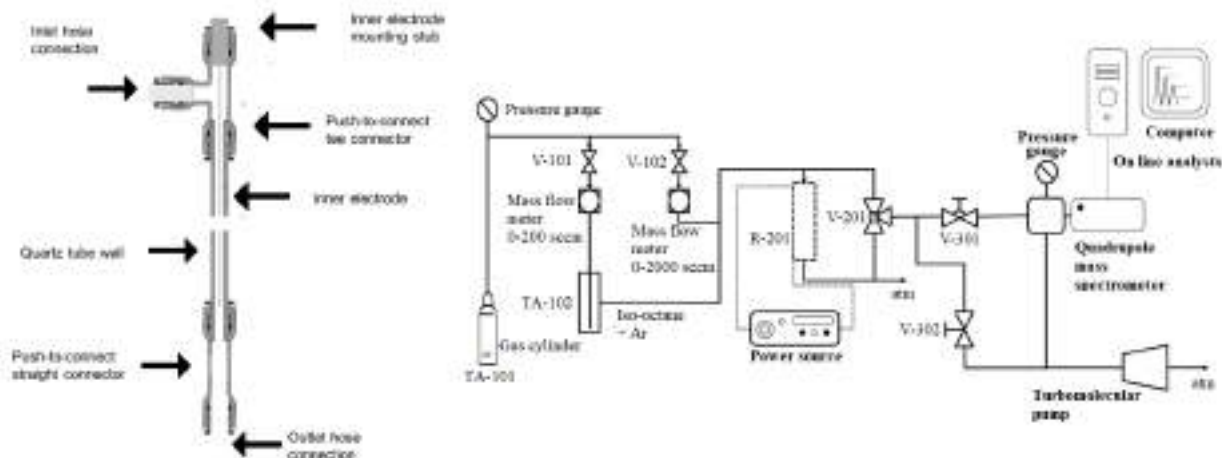


Figure 2. Schematic of the DBD coaxial reactor showing its main components and experimental setup to evaluate the conversion efficiency of a DBD plasma.

For these experiments it is assumed that the argon gas is completely saturated with iso-octane vapor as it passes through the gas bubbler TA-102. The solvent-saturated gas output of TA-102 is mixed with the pure argon stream coming from V-102, and the mixture is fed into the DBD reactor bank R-201, and the output is sent to a fume hood with air extractor. A four-way toggle valve V-201 (Swagelok SS-43Z6FS1) allows connection to the sampling line to either the input of R-201, the output of R-201 or to a blind connection. The valve V-301 is a fine leak valve (Kurt J. Lesker VZLVM940R) which allows fine regulation of a gas ingress into a small vacuum chamber equipped with a miniature quadrupole mass spectrometer (QMS, HORIBA STEC Micropole system, sensor SMPA7-7-2/65 K, spectrum generator QL-SG01-065-1A) which can identify residual gas species in the range 2 - 65 amu. The valve V-302 is used to connect the sampling line directly to the vacuum pump in order to purge it when V-201 is open to its blind port and V-301 is closed.

In a typical experiment, either the input or the output of R-201 is monitored for 5 to 10 minutes by setting V-201 to the corresponding position. V-301 is opened to give an adequate signal of the masses of interest, taking care of keeping the total pressure below 10^{-5} torr in the vacuum chamber to protect the QMS. Once the monitoring is complete, V-201 is moved to its blind position, V-301 is closed and V-302 is opened; this purges the sampling line, leaving it ready for another measurement. After 3 to 5 minutes of purge, V-302 is closed and V-201 can now be moved to either the input or the output of R-201. V-301 is

opened to the same setting and the new monitoring round starts. Isooctane concentration on gas stream was determined measuring the mass of isooctane before and after argon enters the bubbler for three different times. Once the mass difference is known the molar number is determined via Antoine coefficients (Yaws, 2015).

4.4 Solvent conversion analysis

During sampling, the QMS shows signal intensities associated with the values of m/q for the species produced in the ionizer, which can be used to estimate partial pressures of the species present in the sampling line. The main mass signals in the reactor inlet flow are 40, which corresponds to the Ar carrier gas, 28 associated with air impurities in the system, 18 for water vapor, and masses 43, 56 and 57, which correspond to the main mass peaks of isooctane spectra (NIST, 2021). Table 1 presents the relative intensities of the masses relevant to the isooctane, both from the literature (NIST, 2021) and from experiments of pure iso-octane vapor injection to the measuring system.

During actual experiments, masses in the range 38-42 on Table 1 are inaccessible during the experiments due to the presence of the large Ar peak at mass 40, which the mass spectrometer cannot resolve adequately.

Once the relevant masses are identified, they are tracked as a function of time by the QMS. Each sampling lasts between 10 and 15 minutes, which allows collecting up to 12 data points for each mass.

Table 1. Comparison between relative intensity of main masses.

m/z	Mass peaks relative intensities	
	Reported (NIST, 2021)	Measured
38	30	484.04
39	559	1257.45
40	109	1085.75
41	2129	3343.94
42	129	2124.37
43	1849	2262.4
56	3339	6394.98
57	9999	9999

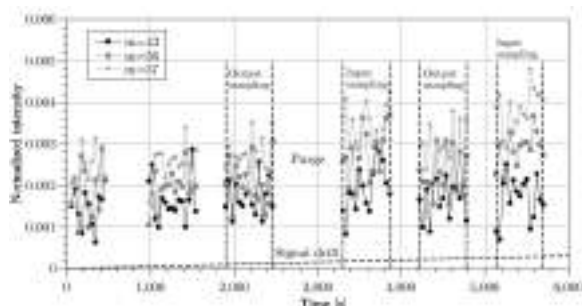


Figure 3. Time evolution of the mass associated to isooctane during an experiment. Multiple samples of reactor input and output are taken during the experiment, and a slow linear drift upwards is clearly seen and subtracted during the analysis. The empty spaces between samplings correspond to sampling line purging periods.

Mass intensities are normalized to mass 40, corresponding to the Ar gas carrier, and then the average and standard deviation value for each mass during the sampling period are recorded, removing any baseline drift. During the experiment, samplings of both reactor input and output are recorded. Time evolution of the relevant masses during a typical experiment is shown in Figure 3. The sampling periods of input and output are clearly visible, separated by the purge of the sampling line where all masses drop to really low values. Intensities for equation (6) are obtained by averaging data over the sampling period, and the standard deviation is used as the error during the sampling period.

Since the normalized signal for the main isooctane mass I_{57} is measured at both entrance and exit, the isooctane conversion is calculated as:

$$X_{A,f} = 1 - \frac{I_{57,in}}{I_{57,out}} \quad (6)$$

Residence time for the experiment is calculated by dividing the reactor volume over the flow rate. For a

configuration with reactors in series, the volume is the product of an individual reactor times the number of reactors, and the flow used to calculate the residence time is simply the total gas flow. For parallel reactor arrays, the volume used to calculate the residence time is the volume of the individual reactor, and the flow is equal to the total flow divided by the number of parallel branches. Once conversion and residence time have been calculated, a plot of X_A vs τ can be generated to see if it adjusts to equation (6).

5 Results

5.1 Determination of the first order rate constant

Experiments were carried out in both series and parallel configurations, to detect any deviation from the simple first order mechanism. For the reactors in series experiments, the gas flow was kept at values around $19 \text{ cm}^3/\text{s}$, which represent an initial iso-octane concentration of $5 \times 10^{-5} \pm 0.25 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ according to the calculations from Section 4.3. A single reactor represents a volume of 1.6 cm^3 , so two reactors in series have a volume of 3.2 cm^3 . The error in the flow rate was determined from the fluctuations of the electronic mass flow meters during the sampling, and the volume error was assumed to be 5% for each reactor. Complementary experiment with three reactors in parallel array represent a total reaction volume of 4.8 cm^3 and were fed with varying flow rates between 5 and $15 \text{ cm}^3/\text{s}$; it was assumed that the total flow and the solvent input is divided between the three reactors equally.

The residence time range explored during this study was therefore between 100 and 300 ms. Table 2 presents the conditions for the 10 experiments performed, as well as the value of conversion obtained in each case.

Conversion was calculated using equation (6), and the error is obtained from the standard deviation of the corresponding mass intensity during the sampling period.

According to equation (3), if the degradation of iso-octane follows a first order kinetics with a constant rate coefficient, a plot of $\ln(1 - X_A)$ vs residence time should be a straight line, and the slope of that line would yield the first order rate coefficient; moreover, if equation (3) holds, data from series and parallel

Table 2. Summary of the experiments carried out during this study, showing the values of the independent variable (residence time) and the dependent variable (conversion).

Configuration	Volume (cm ³)	Flow rate (cm ³ /s)	Residence time, t (ms)	Conversion, XA (%)
Series	1.6 ± 0.08	19.96 ± 0.17	81 ± 4	21 ± 0.01
Series	3.2 ± 0.16	19.70 ± 0.21	164 ± 9	30 ± 0.01
Series	3.2 ± 0.16	18.41 ± 0.18	175 ± 10	31 ± 0.04
Series	4.8 ± 0.24	18.30 ± 0.31	264 ± 13	38 ± 0.05
Series	4.8 ± 0.24	18.35 ± 0.30	264 ± 13	39 ± 0.06
Parallel	1.6 ± 0.08	5.83 ± 0.23	276 ± 20	37 ± 0.05
Parallel	1.6 ± 0.08	6.31 ± 0.21	255 ± 17	41 ± 0.03
Parallel	1.6 ± 0.08	6.88 ± 0.20	234 ± 13	23 ± 0.01
Parallel	1.6 ± 0.08	13.70 ± 0.30	118 ± 6	25 ± 0.06
Parallel	1.6 ± 0.08	7.18 ± 0.20	225 ± 15	52 ± 0.15

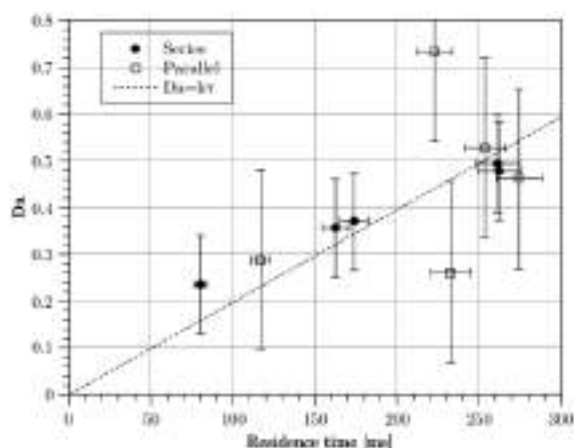


Figure 4. Calculation of the first order rate constant for the degradation of isooctane in the DBD microreactor. According to eq. (3), the slope of the fitted line passing through the origin in this plot represents the rate constant. No appreciable difference in the value was found between the series and parallel configurations, suggesting that the rate coefficient is constant along the reactor.

reactor arrays should adjust to the same straight line. Figure 4 presents such plot, showing the cases of series and parallel reactors arrays separately.

Linear fits were performed on the two data sets and are shown in the Figure 4 as well; for the reactors in series case, the data adjusts to a straight line, with a slope of 0.002 s^{-1} . The data for parallel reactors

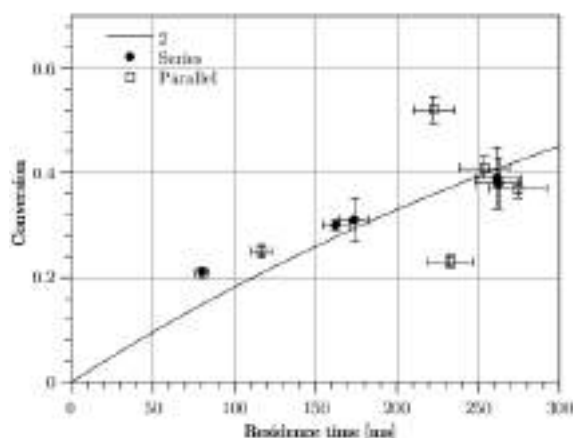


Figure 5. Comparison between the experimental data and the first order constant rate coefficient model for a value of $k = 0.002$, obtained from the linear fits in Figure 4.

shows more dispersion, but the straight line fit to this data also yields a value of 0.002 s^{-1} . This plot shows that in this range of residence time, the kinetics of iso-octane degradation can be described with a first order reaction with a rate coefficient of 0.002 s^{-1} . Since the plasma properties are a function of the gas composition, it is expected that experiments with higher concentration of solvent will not show this behavior, since in that case the rate coefficient will certainly vary as conversion progresses.

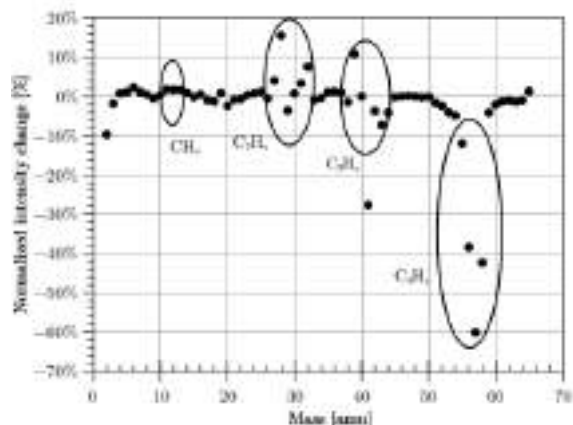


Figure 6. Percent change of masses in the system, normalized to the main solvent input intensity. Mass ranges where fragments with the given number of carbons are encircled.

In this case, the level of dilution in this experiment is so low that this effect is negligible.

With the value of the rate constant known, the conversion curve can be generated for this high solvent dilution case studied here. Figure 5 shows a comparison of the experimental conversion data with the prediction of the first order model using the value of k obtained from Figure 4.

Again, it can be seen that the experimental points corresponding to parallel reactors show a greater scatter; this may be caused by uneven gas or solvent flow partition. The data for reactors in series shows very good agreement with the first order kinetics model.

5.2 Qualitative assessment of iso-octane degradation products

With the quadrupole available to measure conversion, it is difficult to make a quantification of the solvent fragments with less than 4 carbon atoms. However, some evidence of solvent fragmentation can be observed. Figure 6 shows the percent change in masses between input and output for an experiment where 40% solvent conversion was achieved.

The reduction of the main solvent peak is consistent with 40% conversion, and an increase of intensities in the mass range 28 - 32 is observed between the input and the output, consistent with formation of C2 fragments. Methane and methyl fragments are not observed, and in the case of C3 the carrier gas signal interferes to make a viable qualitative statement.

In addition to the in-line measurements using the QMS, off-line composition analysis of aliquots from reactor input and output were performed in a gas chromatograph (GC). Aliquots were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry detection on an Agilent 7890A GC System (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA) equipped with an Agilent 5975C VL mass selective detector. Headspace extraction was performed with multi-purpose autosampler MPS2 XL (Gerstel Inc., Linthicum, MD), incubating vials at 80 °C for 2 min, and suction of 2 ml with a gas-tight syringe. The separation of the samples was carried out on a DB-1 capillary column (25 m long, 0.32 mm diameter, and 0.52 micron phase wide, Agilent Technologies) using helium as carrier gas at a flow rate of 1 ml/min (purity 99.999%). The GC injector was held at 250 °C with split ratio 1:1 and the Mass Spectrometer set on Electron Impact mode at 70 eV, Gain Factor 1, transfer line temperature at 280 °C, ion source at 230 °C and quadrupole at 150 °C. Mass range 8-200 uma. The oven temperature started at 40°C and held for 10 min, then 40 °C/min from 40 to 260 °C. Data analysis was done with MSD ChemStation software v. E.02.00.493 (Agilent Technologies). Compounds identification performed by comparing spectral data with those of the NIST/EPA/NIH Mass Spectra Library, version 1.7, USA. Four aliquots for GC analysis were taken in vials, one for the input current and three for the output current. These analyses allowed for a more detailed identification of byproducts and an additional estimate of the reactor conversion value. Quantitatively, this estimate agrees with the percent change showing a relative abundance of 46.23% in iso-octane and the appearance of 57.77% light hydrocarbons, molecules with 2, 3 and 4 carbon atoms. These lighter hydrocarbons are hard to identify in QMS due to their similarities with another molecules. Along with this abundance group some compounds were identified in minimum percentage, which ranging from molecules with seven to sixteen carbon atoms.

Conclusions

Experiments on iso-octane degradation using arrays of dielectric barrier discharge microreactors were performed for the case of high dilution in argon gas and low residence time conditions. It was found that for these conditions the degradation follows a first order kinetic mechanism, with a rate coefficient

of 0.002 s^{-1} . Since no significative differences were found between series and parallel arrays of reactors, it can be inferred that no axial variation occurs and the electron density could be assumed as constant, as well as the rate constant. Parallel arrays of reactors show a slight scatter for these particular operating conditions; however, same conclusions can be made. It is expected that at higher solvent concentrations this will not be the case due to the influence of the solvent on plasma properties; this hypothesis will be the subject of a subsequent work.

From gas chromatography we can see different species presents in gas stream, most of them corresponding to C7-C16 hydrocarbons. This is a result from the degradation of isooctane into smaller pieces. Nevertheless, these pieces can recombine to form heavier species, giving as result molecules in the C10-C16 range. This can be interpreted as process of isomerization were bigger molecules can be created through smaller ones. Lighter hydrocarbons are hard to distinguish due to the characteristics of the column used for GC-MS. Precise test must be run to identify a specific lighter hydrocarbon.

References

- Adamovich, I., Baalrud, S. D., Bogaerts, A., Bruggeman, P. J., Cappelli, M., Colombo, V., Czarnetzki, U., et. al, (2017). The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics* 50(32), 323001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa76f5>
- Ahmad, T., Zhang, D. (2020). A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far. *Energy Reports* 6, 1973-1991. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.07.020>
- Aitani, A. M. (2007). *Catalytic Naphtha Reforming*. Second Edition, Revised and Expanded (English Edition) (2nd Revised edition). Dekker.
- Balderas-Gutiérrez, J., Hernández-Tenorio, C., Zavala-Arce, R., Pacheco-Sánchez, J., García-Gaitán, B., Illescas, J. (2020). Chitosan films modified with glow discharge plasma in aqueous solution of pyrrole and its evaluation in the removal of red dye no. 2. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 19(3), 1291-1299. <https://doi.org/10.24275/rmiq/ia893>
- Biberman, L. M., Vorob'Ev, V. S., Yakubov, I. T. (2012). *Kinetics of Nonequilibrium Low-Temperature Plasmas* (Reprint ed.). Springer.
- Biniwale, R. B., Mizuno, A., Ichikawa, M. (2004). Hydrogen production by reforming of isooctane using spray-pulsed injection and effect of non-thermal plasma. *Applied Catalysis A: General* 276(1-2), 169-177. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.003>
- Bogaerts, A., Neyts, E. C. (2018). Plasma technology: An emerging technology for energy storage. *ACS Energy Letters* 3(4), 1013-1027. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00184>
- Brandenburg, R., Kovačević, V. V., Schmidt, M., Basner, R., Kettlitz, M., Sretenović, G., Obradović, B., Kuraica, M., Weltmann, K. D. (2014). Plasma-based pollutant degradation in gas streams: Status, examples and outlook. *Contributions to Plasma Physics* 54(2), 202-214. <https://doi.org/10.1002/ctpp.201310059>
- Bravo, S., Torres-González, J., Morales-Hernández, J., Martínez-Franco, E., González-Olvera, J., Mercader-Trejo, F., Rodríguez-López, A., Manzano-Ramírez, A., Esparza, A., Herrera-Basurto, R. (2020). Effect of the manufacturing parameters on the quality of the ceramic thermal barrier coating after ageing by thermal treatment. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 20(1), 227-237. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Mat1041>
- Chang, Z., Wang, C., Zhang, G. (2020). Progress in degradation of volatile organic compounds based on low-temperature plasma technology. *Plasma Processes and Polymers* 17(4), 1900131. <https://doi.org/10.1002/ppap.201900131>
- Dorai, R. (2002). *Modeling of atmospheric pressure plasma processing of gases and surfaces*. Ph. D. Thesis in Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. https://uigelz.eecs.umich.edu/pub/theses/rajesh_phd_thesis.pdf

- Filatov, I. E., Kolman, E. V. (2006). Formal kinetic description of VOCs removal by plasma methods. *Journal of Physics: Conference Series* 44, 155-161. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/44/1/021>
- Gómez-Flores, P., Velasco-Álvarez, N., González, I., Sánchez-Vázquez, V. (2020). Biotechnological processes improved with electric fields: the importance of operational parameters selection. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 19(Sup. 1), 111-121. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Bio1689>
- Hao, W., Ling-Jun, S., Xing-Hu, L., Li-Meng, Y. (2015). Hydrogen production from partial oxidation of methane by dielectric barrier discharge plasma reforming. *Acta Physico-Chimica Sinica* 31(7), 1406-1412. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb201504272>
- Hatfield-Dodds, S., Schandl, H., Newth, D., Obersteiner, M., Cai, Y., Baynes, T., West, J., Havlik, P. (2017). Assessing global resource use and greenhouse emissions to 2050, with ambitious resource efficiency and climate mitigation policies. *Journal of Cleaner Production* 144, 403-414. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.170>
- Hippler, R., Kersten, H., Schmidt, M., Schoenbach, K. H. (2008). *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques*. (2nd Revised ed.). Wiley-Vch.
- Hueso, J. L., Rico, V. J., Cotrino, J., Jiménez-Mateos, J. M., González-Elipé, A. R. (2009). Water plasmas for the revalorisation of heavy oils and cokes from petroleum refining. *Environmental Science & Technology* 43(7), 2557-2562. <https://doi.org/10.1021/es900236b>
- IEA. (2020). *Global EV Outlook 2020 - Analysis*. <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>
- Jaramillo-Gutiérrez, M., Pedraza-Avella, J., González, I., Rivero, E., Cruz-Díaz, M. (2021). Design equations based on micro/macromixing theoretical analysis of RTD curves for a tubular concentric electrochemical reactor with expanded meshes as electrodes. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 21(1), Cat2434. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat24334>
- Keil, F. J. (2017). Process intensification. *Reviews in Chemical Engineering* 34(2), 135-200. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0085>
- Khani, M. R., Khosravi, A., Dezhbangooy, E., Hosseini, B. M., Shokri, B. (2014). Study on the feasibility of plasma (DBD reactor) cracking of different hydrocarbons (-hexadecane, lubricating oil, and heavy oil). *IEEE Transactions on Plasma Science* 42(9), 2213-2220. <https://doi.org/10.1109/tps.2014.2345846>
- Kim, Y. H., Park, L. K., Yiacoumi, S., Tsouris, C. (2017). Modular chemical process intensification: A review. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 8(1), 359-380. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101354>
- Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23(1), 1-46. <https://doi.org/10.1023/a:1022470901385>
- Kumar, V., Nigam, K. D. P. (2012). Process intensification in green synthesis. *Green Processing and Synthesis* 1(1). <https://doi.org/10.1515/greenps-2011-0003>
- Li, S., Dang, X., Yu, X., Abbas, G., Zhang, Q., Cao, L. (2020). The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review. *Chemical Engineering Journal* 388, 124275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124275>
- Lin, L., Quoc Pho, H., Zong, L., Li, S., Pourali, N., Rebrov, E., Nghiep Tran, N., Ostrikov, K. K., Hessel, V. (2021). Microfluidic plasmas: Novel technique for chemistry and chemical engineering. *Chemical Engineering Journal* 417, 129355. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129355>
- Lin, L., Rui, L., Li, C., Liu, Q., Li, S., Xia, Y., Hu, H., Yang, W., Xu, H. (2021). Study on CO₂-based plasmas for surface modification of polytetrafluoroethylene and the wettability effects. *Journal of CO₂ Utilization* 53, 101752. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101752>

- Luo, Y. R. (2007). *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Amsterdam University Press.
- Ma, X., Li, S., Ronda-Lloret, M., Chaudhary, R., Lin, L., van Rooij, G., Gallucci, F., Rothenberg, G., Raveendran Shiju, N., Hessel, V. (2018). Plasma assisted catalytic conversion of CO₂ and H₂O over Ni/Al₂O₃ in a DBD reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 39(1), 109-124. <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9931-1>
- Meichsner, J. (2005). Low temperature plasmas. In *Plasma Physics* (pp. 95-116). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/11360360_5
- Meichsner, J., Schmidt, M., Schneider, R., Wagner, H. (2012). *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. (English Edition) (1st. ed.). CRC Press.
- Narro-Céspedes, R., Reyna-Martinez, R., Ibarra-Alonso, M., Narro-Céspedes, R., Martínez-Luevanos, A., Zugasti-Cruz, A., Neira-Velazquez, M., Sánchez-Valdés, S., Soría-Arguello, G., Reyes-Acosta, Y. (2020). Effect of thermal and argon plasma treatment in SiO₂ spheres, assessing the effectiveness in the elimination of organic waste. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 19(3), 1071-1081. <https://doi.org/10.24275/rmiq/mat906>
- Nguyen, H. P., Park, M. J., Kim, S. B., Kim, H. J., Baik, L. J., Jo, Y. M. (2018). Effective dielectric barrier discharge reactor operation for decomposition of volatile organic compounds. *Journal of Cleaner Production* 198, 1232-1238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.110>
- Nishida, Y., Chiang, H. C., Chen, T. C., Cheng, C. Z. (2014). Efficient production of hydrogen by DBD type plasma discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science* 42(12), 3765-3771. <https://doi.org/10.1109/tps.2014.2354695>
- NIST Mass spectrometry data center. (2021). Mass Spectra. In W. E. Wallace (Ed.), *NIST Chemistry WebBook* (Vol. 69, pp. 1-2). NIST.
- Paulmier, T., Fulcheri, L. (2005). Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. *Chemical Engineering Journal* 106(1), 59-71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.09.005>
- Petitpas, G., Rollier, J., Darmon, A., Gonzalez-Aguilar, J., Metkemeijer, R., Fulcheri, L. (2007). A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(14), 2848-2867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.026>
- Sanders, J., Clark, J., Harmsen, G., Heeres, H., Heijnen, J., Kersten, S., van Swaaij, W., Moulijn, J. (2012). Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 51, 117-136. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.08.007>
- Santos, C. A., Phuong, N. H., Park, M. J., Kim, S. B., Jo, Y. M. (2020). Decomposition of indoor VOC pollutants using non-thermal plasma with gas recycling. *Korean Journal of Chemical Engineering* 37(1), 120-129. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0406-8>
- Soto, G., Pahuamba, E., Ramírez, F., Cruz-Reyes, J., del Valle, M., Tiznado, H. (2019). Swirling fluidized bed plasma reactor for the preparation of supported nanoparticles. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 19(2), 867-875. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Mat886>
- Soto-Ruvalcaba, L. (2014). *Development of a System for Plasma Generation Base on a Coplanar Dielectric Barrier Discharge*. Master thesis in Advanced Technology, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/13135>
- Sperandio, L., Colombo, M., Andrade, C., Costa, C. (2022). The Development of a low-cost portable turbidimeter for chemical processes. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 21(1), Proc2559. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Proc2559>
- Stankiewicz, A. I., Moulijn, J. A. (2000). Process intensification: transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress* 96(1), 22-34.
- Taghvaei, H., Shirazi, M. M., Hooshmand, N., Rahimpour, M. R., Jahanmiri, A. (2012). Experimental investigation of hydrogen production through heavy naphtha cracking in

- pulsed DBD reactor. *Applied Energy* 98, 3-10. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.005>
- Tian, Y., Demirel, S. E., Hasan, M. F., Pistikopoulos, E. N. (2018). An overview of process systems engineering approaches for process intensification: State of the art. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 133, 160-210. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.07.014>
- U.S. Energy Information Administration. (2021). *Short-Term Energy Outlook - U.S. Energy Information Administration (EIA)*. Energy Information Administration. https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php
- Vandenbroucke, A. M., Morent, R., de Geyter, N., Leys, C. (2011). Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials* 195, 30-54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.060>
- Wang, H., Mustaffar, A., Phan, A. N., Zivkovic, V., Reay, D., Law, R., Boodhoo, K. (2017). A review of process intensification applied to solids handling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 118, 78-107. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.04.007>
- Wang, L., Liu, S. Y., Xu, C., Tu, X. (2016). Direct conversion of methanol to n-C₄H₁₀ and H₂ in a dielectric barrier discharge reactor. *Green Chemistry* 18(20), 5658-5666. <https://doi.org/10.1039/c6gc01604a>
- Yaws, C. (2015). *The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients*. (2nd Revised ed.). Gulf Professional Publishing.

Exploring the limits of Solov'ev profiles

Cite as: Phys. Plasmas **28**, 092509 (2021); doi: 10.1063/5.0056125

Submitted: 6 May 2021 · Accepted: 27 August 2021 ·

Published Online: 16 September 2021



O. Maceda-Ramírez, C. R. Carrera-Padilla, K. Salguero-Martínez, M. A. Segura-Ramírez,
and J. J. E. Herrera-Velázquez ^{a)}

AFFILIATIONS

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán A. P. 70-543, 04511 Mexico City, Mexico

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed: herrera@nucleares.unam.mx

ABSTRACT

Solov'ev profiles, which are the simplest that allow analytic solutions for the Grad-Shafranov (G-Sh) equation, can reproduce some features of experimental equilibria when the free parameters are appropriately chosen. The purpose of this paper is to study how the freedom in the choice of the parameters and the number of terms in a series solution to the homogeneous equation affect the equilibria obtained. Keeping equatorial symmetry for simplicity, the limits of this approach are tested. The behavior of the solutions for devices with different sizes and aspect ratios, such as ITER, ST40, and MAST-U, is studied, and also examples in which physically relevant figures of merit are found. While the toroidal current density profile is necessarily limited, and cannot be realistic, some of the main features of the magnetic field flux surfaces can be obtained. Three sets of parameters are distinguished, so their roles can be better understood: (1) The geometrical parameters of the boundary conditions, which determine the last closed magnetic field flux surface, (2) The general parameters of an experiment, such as the plasma current, the major radius, and the toroidal magnetic field at the major radius, and (3) the Solov'ev parameters. The regions of acceptable values for the Solov'ev parameters, are identified, depending on the topology of the solutions.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0056125>

I. INTRODUCTION

The pressure balance equation for magnetohydrodynamic (MHD) axisymmetric toroidal plasmas is described by the Grad-Shafranov equation.^{1,2} In cylindrical coordinates (R, ϕ, Z) , where ϕ is the toroidal ignorable coordinate, due to axisymmetry, it is expressed as

$$R \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} = -\mu_0 R J_\phi = -\mu_0 R^2 P'(\Psi) - F(\Psi) F'(\Psi), \quad (1)$$

where $\Psi(R, Z)$ is the poloidal magnetic field flux function, defining magnetic surfaces, J_ϕ is the toroidal current density, $P(\Psi)$ is the pressure profile, $F(\Psi)$ is a function associated with the poloidal current, and the prime represents derivatives with respect to the argument. The magnetic field is conveniently represented as

$$\mathbf{B} = \nabla \Psi \times \nabla \phi + F(\Psi) \nabla \phi, \quad (2)$$

where the first term is the poloidal $\mathbf{B}_p$, and the second is the toroidal component $\mathbf{B}_\phi$. Therefore, the magnitude of the toroidal magnetic field is given by $B_\phi = F(\Psi)/R$.

Since the right-hand side of Eq. (1) is nonlinear, in general, the G-Sh equation must be solved numerically. Descriptions can be found

in the literature on how to solve it through finite difference,³ variational,⁴ and spectral methods.⁵ The subject was reviewed by Takeda and Tokuda.⁶ Most notable is the use of the EFIT code,⁷ which has been used extensively, for instance, in Ref. 8 and has been the basis for other codes like FIESTA.⁹

However, it is sometimes useful to have analytic solutions which can validate the codes and guide theoretical estimates. This may be achieved if P' and FF' are linear. Among several ways of solving analytically the G-Sh fixed boundary problem, it is worth mentioning the work by Atanasiu *et al.*¹⁰ who find solutions in terms of hypergeometric functions, that of Guazzoto and Freidberg,¹¹⁻¹³ who express their solutions in terms of Whittaker functions and other simpler expressions, or Buratti *et al.*,¹⁴ who do so in terms of Bessel and modified Bessel functions. Further examples are given in their reference lists. However, the simplest possible form is that proposed by Solov'ev,¹⁵ in which P' and FF' are set constant, and which is mentioned in text books.^{3,16} Zheng *et al.*,¹⁷ and Cerfon and Freidberg¹⁸ have proposed series solutions to the G-Sh boundary problem with plausible descriptions of the magnetic surfaces for different configurations. The enticing title of Ref. 18 ("one-size-fits-all" analytic solutions of the Grad-Shafranov equation) is very descriptive in that its relatively simple solutions may be widely useful. They have been used, for instance,

in the analysis of data from a small tokamak with a circular cross section determining the horizontal displacement of the plasma column,¹⁹ the Shafranov shift,²⁰ the plasma column position,^{21,22} the internal inductance, and poloidal beta.²³ The stability analysis for large elongations has been studied in Refs. 24 and 25.

Although the Solov'ev approach is limited because the current density function is not realistic, it may be useful in the training of future fusion scientists, as they may become familiar with MHD equilibria. The contribution of the paper is showing how can the constants for P' and FF' be chosen in order to get physically relevant solutions, as well as pointing out certain criteria to provide a systematic way to construct them. However, alternative strategies to that suggested here to solve the boundary conditions problem may be used, as will be explained. The way these solutions relate to figures of merit, such as poloidal β (β_p), and the average kink safety factor q_* is explored by studying some examples. It will also be shown how the truncation of the series may affect the results. In Sec. II, a particular solution is given, which has those published by other authors^{17,18} as limit cases. The solution to the homogeneous equation in terms of a series expansion is presented, following Ref. 17, which can be truncated according to the available details of the boundary conditions, related to the last flux field surface, as has been shown in Ref. 18. The necessary expressions for the study of the figures of merit are defined in Sec. III. The roles of the geometrical parameters of the boundary conditions, the general parameters of an experiment, such as the plasma current, the major radius, and the toroidal magnetic field at the major radius, and the Solov'ev parameters are clearly separated for a better understanding. In Sec. IV, some of the results for different tokamak parameters are shown as well as their figures of merit. The role of the Solov'ev parameters in the topology of the magnetic surfaces is explored. For the sake of simplicity, only equatorial symmetry will be assumed in this paper. Finally, some conclusions are drawn in Sec. V, evaluating the pros and cons of the Solov'ev solutions and briefly mentioning the possible approaches, different from the one proposed in the paper.

II. CONSTRUCTION OF THE SOLUTION WITH SOLOV'EV PROFILES

This section describes the construction of the solutions to the G-Sh Eq. (1). It is convenient to use the same normalization as in Ref. 18, such that $R = R_0x$, and $Z = R_0y$, where R_0 is the major radius of the torus. The poloidal magnetic flux function is also normalized as $\Psi = \Psi_0\psi$. It will be shown that Ψ_0 is a function of the toroidal plasma current I_p , the major radius R_0 , the boundary conditions, and the Solov'ev parameters. Equation (1) is then rewritten as

$$x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\mu_0 \frac{R_0^3}{\Psi_0} x J_\phi = -\frac{\mu_0 R_0^4}{\Psi_0^2} x^2 P'(\psi) - \frac{R_0^2}{\Psi_0^2} F(\psi) F'(\psi). \quad (3)$$

The Solov'ev profiles are given by taking $P'(\psi)$ and $F(\psi)F'(\psi)$ as constants, with suitable values to get physically significant solutions, which can be adjusted to the required boundary conditions. The following convention is followed:

$$A_1 = -\frac{\mu_0 R_0^4}{\Psi_0^2} P'(\psi), \quad A_2 = \frac{R_0^2}{\Psi_0^2} F(\psi) F'(\psi). \quad (4)$$

From Eqs. (3) and (4), the toroidal current density takes the form

$$J_\phi = -\frac{\Psi_0}{\mu_0 R_0^3 x} (x^2 A_1 - A_2). \quad (5)$$

Integrating the toroidal current density over the cross section of the plasma column, the total plasma current I_p , which is an independent variable of the problem, can be obtained. Therefore, the normalization flux Ψ_0 is a function of R_0 , I_p , A_1 , and A_2 ,

$$\Psi_0 = -\mu_0 R_0 I_p [\Xi]^{-1}, \quad (6)$$

where

$$\Xi(A_1, A_2) = \int \frac{1}{x} (A_1 x^2 - A_2) dx dy. \quad (7)$$

The boundary conditions, which define the last closed flux surface, will define the limits of the surface integral.

From the second term in Eq. (2), it is known that the toroidal field is given by $\mathbf{B}_\phi = (F/R)\mathbf{e}_\phi$, so we essentially need to determine $F(\Psi)$. Since $FF' = \frac{1}{2} \frac{dF^2}{d\Psi}$, it can be readily integrated, and we obtain

$$\mathbf{B}_\phi = \frac{1}{x} \left(B_0^2 + \frac{2\Psi_0^2}{R_0^4} A_2 \psi \right)^{1/2} \mathbf{e}_\phi, \quad (8)$$

where the integration constant is chosen such that the vacuum magnetic field at the major radius $R = R_0$ ($x = 1$) is given by $B_\phi = B_0$. Similarly, from the first term on the second line in Eq. (3), the pressure is given by

$$P(\psi) = -\frac{\Psi_0^2}{\mu_0 R_0^4} A_1 \psi + P_0, \quad (9)$$

where P_0 is a constant of integration to be determined by the boundary conditions. The poloidal magnetic field is obtained in a straightforward way from the first term in Eq. (2),

$$\mathbf{B}_p = -\frac{\Psi_0}{R_0^2 x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \mathbf{e}_R - \frac{\partial \psi}{\partial x} \mathbf{e}_Z \right). \quad (10)$$

While R_0 , B_0 , and I_p are independent variables given by the engineering of each particular tokamak, and a specific scenario, A_1 and A_2 , determine the current density profile. On the other hand, Ψ_0 depends on all of them, as well as the boundary conditions. It becomes clear at this stage that the main weakness of this approach is that the current density is limited by expression (5), which cannot be adjusted to experimental profiles. It may be convenient to point out that other strategies may be followed, such as fixing $A_2 = A_1 - f$ and then treating A_1 , f , and Ψ_0 as free parameters. This will be better understood through the analysis in Sec. IV.

The solution of Eq. (3) must be expressed as $\psi = \psi_p + \psi_h$, where ψ_p is the particular solution, and ψ_h is the solution to the homogeneous equation,

$$x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial \psi_h}{\partial x} \right) + \frac{\partial^2 \psi_h}{\partial y^2} = 0. \quad (11)$$

The particular solution may be expressed as

$$\psi_p = \frac{1}{8}A_1x^4 - \frac{A_2}{2}[Dy^2 + (1-D)x^2 \ln x], \quad (12)$$

where D is a free parameter. Particular solutions proposed in Refs. 17 and 18 are the limit cases for which $D = 1$ and 0 , respectively. As will be shown, this poses no problem, once the solution to the homogeneous equation is included.

Reference 17 shows in detail how the general solution ψ_h can be found in terms of a series of independent terms, as shown in Appendix A. The question of how the series should be truncated, which determines how many terms in the series are considered, depends on the boundary conditions.

For the equatorially symmetric case, only the even terms in y , for which $\psi_n(x, y) = \psi_n(x, -y)$, are considered, such that

$$\psi_h = \sum_{n=1} c_n \psi_n, \quad (13)$$

and the coefficients c_n are determined from the boundary conditions. Following Ref. 18, the first seven terms in this case are given by

$$\psi_1 = 1, \quad (14a)$$

$$\psi_2 = x^2, \quad (14b)$$

$$\psi_3 = y^2 - x^2 \ln x, \quad (14c)$$

$$\psi_4 = x^4 - 4x^2y^2, \quad (14d)$$

$$\psi_5 = 2y^4 - 9x^2y^2 + 3x^4 \ln x - 12x^2y^2 \ln x, \quad (14e)$$

$$\psi_6 = x^6 - 12x^4y^2 + 8x^2y^4, \quad (14f)$$

$$\psi_7 = 8y^6 - 140x^2y^4 + 75x^4y^2 - 15x^6 \ln x + 180x^4y^2 \ln x - 120x^2y^4 \ln x. \quad (14g)$$

The asymmetric case with respect to the equator, which requires additional odd terms in y and is relevant to single null configurations, has been studied in Sec. IX of Ref. 18 and in Ref. 26. The question on how many terms will be necessary is related to the properties of the boundary conditions which the solution $\psi = \psi_p + \psi_h$ must fit.

Since most modern tokamaks have a D-shape plasma column cross section, it is appropriate to use as boundary condition for the last closed flux surface the parametric representation,¹⁸

$$x = 1 + \varepsilon \cos(\tau + \alpha \sin \tau), \quad (15a)$$

$$y = \varepsilon \kappa \sin \tau, \quad (15b)$$

where $\varepsilon = a/R_0$ is the inverse of the aspect ratio, a is the minor radius, $\tau \in [0, 2\pi)$, κ is the elongation, and triangularity is defined by $\delta = \sin \alpha$. The description of this parameterization is exhibited in Fig. 1. Assuming equatorial symmetry, it may suffice to adjust the solution to the upper half ($y \geq 0$). If the flux function is chosen to be $\psi = 0$ along the boundary, the following conditions should be satisfied:

$$\psi(1 + \varepsilon, 0) = 0 \quad \text{flux at the outer equatorial point}, \quad (16a)$$

$$\psi(1 - \varepsilon, 0) = 0 \quad \text{poloidal flux at the inner equatorial point}, \quad (16b)$$

$$\psi(1 - \delta\varepsilon, \kappa\varepsilon) = 0 \quad \text{poloidal flux at the top point}, \quad (16c)$$

$$\psi_x(1 - \delta\varepsilon, \kappa\varepsilon) = 0 \quad \text{top point maximum}, \quad (16d)$$

$$\psi_{yy}(1 + \varepsilon, 0) = - \left[\frac{d^2x}{dy^2} \right]_{\tau=0} \psi_x(1 + \varepsilon, 0) \quad \text{outer equatorial point curvature}, \quad (16e)$$

$$\psi_{yy}(1 - \varepsilon, 0) = - \left[\frac{d^2x}{dy^2} \right]_{\tau=\pi} \psi_x(1 - \varepsilon, 0) \quad \text{inner equatorial point curvature}, \quad (16f)$$

$$\psi_{xx}(1 - \delta\varepsilon, \kappa\varepsilon) = - \left[\frac{d^2y}{dx^2} \right]_{\tau=\pi/2} \psi_y(1 - \delta\varepsilon, \kappa\varepsilon) \quad \text{top point curvature}, \quad (16g)$$

where, according to Eq. (15),

$$\left[\frac{d^2x}{dy^2} \right]_{\tau=0} = - \frac{(1 + \alpha)^2}{\varepsilon \kappa^2}, \quad (17a)$$

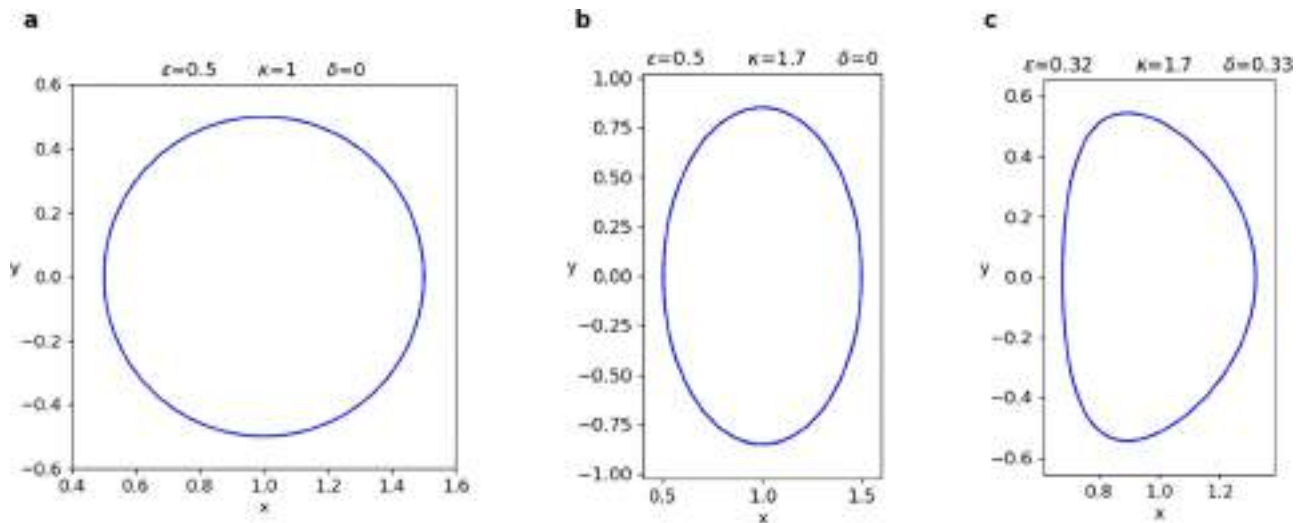


FIG. 1. Visualization of the boundary represented by Eq. (15) for (a) a circle ($\varepsilon = 0.5$, $\kappa = 1$, $\delta = 0$), (b) an ellipse ($\varepsilon = 0.5$, $\kappa = 1.7$, $\delta = 0$), and (c) a D shape ($\varepsilon = 0.32$, $\kappa = 1.7$, $\delta = 0.33$).

$$\left[\frac{d^2 x}{dy^2} \right]_{\tau=\pi} = \frac{(1-\alpha)^2}{\varepsilon \kappa^2}, \quad (17b)$$

$$\left[\frac{d^2 y}{dx^2} \right]_{\tau=\pi/2} = -\frac{\kappa}{\varepsilon \cos^2 \alpha}. \quad (17c)$$

Therefore, the solution $\psi = \psi_p + \psi_H$ obtained from the sum of Eqs. (12) and (13) must satisfy Eq. (16), so the problem is reduced to solving a set of linear algebraic equations for the coefficients c_m , once the set of geometric parameters $(\varepsilon, \kappa, \delta)$ and the Solov'ev parameters (A_1, A_2) are chosen for a given device and current density profile. The similarity between the second term of the particular solution Eq. (12) and the two terms in ψ_3 means that when different values of D are chosen, the same numerical solution for ψ can be obtained through an adjustment in c_3 . Satisfying Eqs. (16a)–(16d) may be enough to get an approximate result, in which case only ψ_1 – ψ_4 need to be included in the solution to the homogeneous equation, but a better precision may be achieved if the seven terms for ψ_n and the seven conditions listed above are included, as will be shown with an example in Sec. IV.

However, it must be noted that satisfying the boundary conditions is not enough to obtain physically suitable solutions, with relevant figures of merit and the right topology. This calls for a careful election of (A_1, A_2) values, as will be explained in Sec. IV.

It is convenient at this point to sum up which are the independent variables in the approach we suggest. First, there are the general parameters (R_0, B_0, I_p) . Second, depending on the plasma column cross section, we have geometric adimensional parameters, which for the case of the D shape are $(\varepsilon, \kappa, \delta)$, as given by Eq. (15). Third, for the case of the Solov'ev profile parameters, we must provide the values of the free parameters (A_1, A_2) . The geometrical and Solov'ev parameters along with the boundary conditions determine the normalized flux function $\psi = \psi(\varepsilon, \kappa, \delta; A_1, A_2)$. Then, the toroidal and poloidal magnetic fields as well as the pressure profile are given by Eqs. (8)–(10), for which $\Psi_0 = \Psi_0(R_0, I_p; \varepsilon, \kappa, \delta; A_1, A_2)$, as given in Eq. (6), is needed. Once this is clarified, we can proceed to define the figures of merit.

III. FIGURES OF MERIT

The figures of merit necessary to characterize a particular tokamak plasma state are defined in this section, showing how they depend on the Solov'ev profiles, where appropriate.

First, we observe the relation between the poloidal β_p , the toroidal β_t , and the total β .

$$\beta_p = \frac{2\mu_0 \langle p \rangle}{\bar{B}_p^2}, \quad (18a)$$

$$\beta_t = \frac{2\mu_0 \langle p \rangle}{B_0^2}, \quad (18b)$$

$$\beta = \frac{2\mu_0 \langle p \rangle}{B_0^2 + \bar{B}_p^2} = \frac{\beta_t \beta_p}{\beta_t + \beta_p}, \quad (18c)$$

so the lesser of β_p and β_t will dominate the value of β . Equation (18c) may also be rewritten in terms of the average kink safety factor $q_* = \varepsilon B_0 / \bar{B}_p$ as

$$\beta = \frac{\varepsilon^2 \beta_p}{q_*^2 + \varepsilon^2}. \quad (19)$$

We, therefore, need to evaluate the average of B_p over the perimeter of the cross section and $\langle p \rangle$ over the volume of the plasma column. The former is defined as

$$\bar{B}_p = \frac{\oint B_p dl_p}{\oint dl_p} = \frac{\mu_0 I_p}{R_0 C_p}, \quad (20)$$

from Ampère's Law, where C_p is the normalized poloidal perimeter of the plasma column given by

$$C_p = \frac{1}{R_0} \oint dl_p = 2 \int_{-1-\varepsilon}^{1+\varepsilon} [1 + (dy/dx)^2] dx. \quad (21)$$

For the parameterization proposed in Eq. (15),

$$C_p = 2\varepsilon \int_0^\pi [(1 + \alpha \cos \tau)^2 \sin^2(\tau + \alpha \sin \tau) + \kappa^2 \cos^2 \tau]^{1/2} d\tau, \quad (22)$$

so $C_p = C_p(\varepsilon, \kappa, \delta)$. Therefore, $\bar{B}_p = \bar{B}_p(R_0, I_p; \varepsilon, \kappa, \delta)$ does not depend on the solution of the Grad Shafranov equation and consequently neither does q_* .

Using Eq. (9), assuming $P=0$ on the boundary, the average of pressure over the volume of the axisymmetric torus is defined as

$$\langle P \rangle = -\frac{\Psi_0^2}{\mu_0 R_0^4} A_1 \frac{\int_D \psi x dx dy}{\int_D x dx dy}, \quad (23)$$

where the integral $\int_D \psi x dx dy$ can be split into (16) I_n integrals

$$\begin{aligned} \int_D \psi x dx dy = & \left(\frac{A_1}{8} + c_4 \right) I_1 - \left(\frac{(1-D)}{2} A_2 + c_3 \right) I_2 - \left(\frac{A_2 D}{2} - c_3 \right) I_3 \\ & + c_1 I_4 + c_2 I_5 - (4c_4 + 9c_5) I_6 + 2c_5 I_7 + 3c_5 I_8 - 12c_5 I_9 \\ & + c_6 I_{10} + (-12c_6 + 75c_7) I_{11} + (8c_6 - 140c_7) I_{12} + 8c_7 I_{13} \\ & - 15c_7 I_{14} + 180c_7 I_{15} - 120c_7 I_{16}. \end{aligned} \quad (24)$$

The I_n integrals, written down in Appendix B, are solved numerically using parameterization (15). The plasma current I_p and Ψ_0 are related by Eq. (6), where $\Xi = \Xi(A_1, A_2; \varepsilon, \kappa, \delta)$, since the geometrical parameters enter in the limits of the integral. Once the Solov'ev and the geometrical parameters are chosen, Ψ_0 is determined by Eq. (6). An alternative approach to that proposed here might be, for instance, to define some relation between A_1 and A_2 , like $A_2 = A_1 - f$, and choose either A_1 or A_2 , f and Ψ_0 as free parameters. There are obviously many other ways of scanning the (A_1, A_2) plane, such as taking the straight lines $A_1 = f$ or $A_2 = f$.

Thus, from (6), (18a), and (23), we get

$$\beta_p = -2 \frac{A_1 C_p^2}{\Xi^2} \frac{\int \psi x dx dy}{\int x dx dy}. \quad (25)$$

Therefore, β_p depends only on the geometric $(\varepsilon, \kappa, \delta)$ and Solov'ev (A_1, A_2) parameters but is independent of the general parameters (R_0, B_0, I_p) .

Finally, the internal inductance l_i is given by¹⁰

$$l_i \equiv -\frac{\left(\oint dl\right)^2}{2\pi\mu_0 I_p^2} \int \Psi J_\phi dRdZ, \quad (26)$$

which using the normalization in this work, and including the Solov'ev profile, is expressed as

$$l_i = \frac{\left(\oint dl\right)^2}{2\pi\mu_0 I_p^2} \frac{\Psi_0^2}{R_0^4} \int \psi \frac{1}{x} (x^2 A_1 - A_2) dx dy. \quad (27)$$

The question remains on how to choose the Solov'ev parameters, which will be addressed in Sec. IV.

IV. EXAMPLES

We consider the sets of parameters shown in Table I which span a considerable range of aspect ratios and general parameters. While the geometric parameters of ITER are the characteristic of many conventional tokamaks, ST40 and MAST-U represent two examples of spherical tokamaks with different aspect ratios. For ITER, we use the baseline design parameters,²⁷ following Ref. 18, while for the ST40 and MAST, we use data from Ref. 28. It is to be understood that while the R_0 and B_0 are machine-specific parameters, they can have variations, while the plasma current depends on other parameters as well. The parameters chosen here, as well as the geometric parameters, can change for different scenarios of operation and are just examples of realistic scenarios, which can be achieved by the devices in question. On the other hand, the nature of the density current provided by the Solov'ev solutions limits how realistic the descriptions can be, as will be shown in this section.

As a consistence check, our results are first compared, to those reported for ITER in Ref. 18, where the authors use $A_1 = 1.155$, and $A_2 = 0.155$. The choice of D in the particular solution Eq. (12) possess no problem, as explained in Sec. II, since the x and y dependence in the second term coincides with those in ψ_3 , Eq. (14c). As shown in Table II, for three different values of D , only the coefficient c_3 is adjusted, while the numerical values of $\psi(x, y)$ remain unchanged. It is worth studying how the magnetic flux surfaces behave for different values of the Solov'ev parameters. This may be done, for instance, by exploring the (A_1, A_2) plane along straight lines $A_2 = A_1 - f$, where f is a free parameter. In Fig. 2, we show an example using the geometric parameters for the boundary conditions of ITER. In Figs. 2(a)–2(d), $f=1$, and A_1 increases from -6.5 to 6.5 . At the two extremes, a

TABLE I. Parameters of the devices considered in this work.

	ITER	ST40	MAST-U
ε	0.32	0.59	0.77
κ	1.70	2.50	2.00
δ	0.33	0.32	0.32
R_0 (m)	6.20	0.40	0.85
I_p (MA)	15.00	2.00	2.00
B_0 (T)	5.30	3.00	0.840

TABLE II. Coefficients c_n for the case of ITER for three different values of D in Eq. (12). $A_1 = 1 - A = 1.155$, $A_2 = -A = 0.155$, $\varepsilon = 0.32$, $\kappa = 1.7$, and $\delta = 0.33$. Since the terms in ψ_3 have the same form as those in the second term of the particular solution, Eq. (12), only c_3 differs when the values of D change, as shown in bold.

D	0.0	0.5	1.0
c_1	0.066650	0.066650	0.066650
c_2	-0.195498	-0.195498	-0.195498
c_3	-0.051106	-0.012356	0.026394
c_4	-0.045967	-0.045967	-0.045967
c_5	0.005532	0.005532	0.005532
c_6	-0.005531	-0.005531	-0.005531
c_7	0.000148	0.000148	0.000148

separatrix invades the boundary defined by the green dotted surface, which should represent the last closed flux field surface. Two different sets of flux surfaces coexist within the boundary. This means that values of (A_1, A_2) for which this happens should be excluded and are in forbidden regions within the plane.

Additionally, we observe that the magnetic axis, as defined by the extreme value (in this case the minimum) of ψ , starts left of $x=1$ and moves toward the outboard side as A_1 increases. The Shafranov shift, Δ , may be defined by the difference between the magnetic axis and the major radius R_0 , or equivalently, where the poloidal magnetic field changes sign. Since it should be positive for admissible equilibria, this sets an additional limit of the (A_1, A_2) values.

It is also important to note that ψ is always negative within the last closed field surface for $f=1$. If $f=-1$ is chosen, a similar behavior is observed, but with the positive values of ψ . On the other hand, if $f=0$ ($A_1 = A_2$), as shown in Figs. 2(e) and 2(f), the topology with two sets of magnetic flux surfaces is more clearly observed and always exist regardless of the value of A_1 , with a fixed separatrix established between them, as opposed to the case in which $f=1$. It is also observed that ψ changes from the positive values for $A_1 < 0$ to the negative for $A_1 > 0$ within the established boundary. In other words, in order to reproduce physically relevant cases for the which ψ shows a single set of flux surfaces within the last closed flux surface as defined by the boundary, (a) $f \neq 0$ must be chosen, and (b) (A_1, A_2) must be such that the magnetic axis can reproduce a valid Shafranov shift.

Similar studies were carried out for the parameters of ST40 and MAST given in Table I. Figure 3 shows the allowed and forbidden regions for (a) ITER, (b) ST40, and (c) MAST. In the blue (upper) and red (lower) regions of the plane, a single set of nested flux surfaces exists within the last magnetic flux surface. The former is the region where $\psi > 0$, whereas the latter is where $\psi < 0$. The yellow regions represent the forbidden regions in which a separatrix invades the boundary, and two sets of nested flux surfaces coexist within it. The boundaries between the red and yellow, and the blue and yellow regions are found by scanning the behavior of the flux surfaces along $A_2 = A_1 - f$ straight lines, plotting them for several values of f and establishing where the change of topology happens (mp4 movies of this are provided as supplementary material).

At first sight, it looks like the forbidden regions widen as the aspect ratio decreases (ε increases). While the parameters chosen in Table I were meant to represent the relevant experiments, it was decided to explore further the effect of the geometrical parameters on

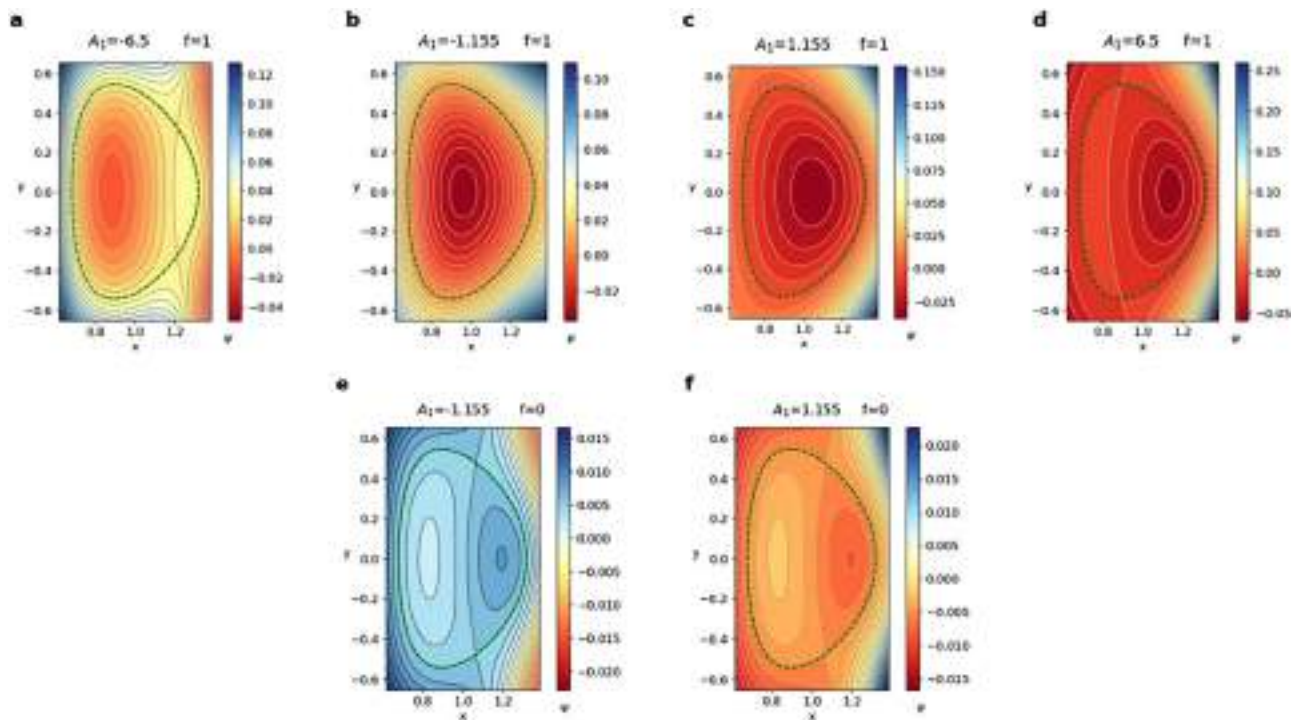


FIG. 2. Magnetic flux surfaces obtained with the solution of the Grad–Shafranov equation for the case of ITER, with the parameters given in Table I. The green dotted line is the boundary defined by Eq. (15), which should be identified with the last closed field surface. In figures (a)–(d), $f = 1$, and A_1 increases from -6.5 to 6.5 , showing how the topology changes for extreme values, and the magnetic axis moves toward the outboard side. In contrast, figures (d) and (e) show a fixed topology with two sets of nested surfaces separated by a fixed separatrix.

the topology, defined by the slopes m_1 and m_2 in the lines defining the boundary of the forbidden regions. The general parameters for ITER, R_0 , B_0 , I_p , were taken as a starting point, but changing each of the geometric parameters with the other two fixed. This is shown in Figs. 4(a)–4(c). While there are slight changes in the slopes when varying the elongation κ and triangularity δ , within reasonable limits, the change is more pronounced in the case of the inverse aspect ratio ε .

Yet, the topology and the Shafranov shift, Δ , defined as the distance between the magnetic axis, given by the minimum of $\psi(x, 0)$

(when the red region is chosen), and the major radius R_0 , alone are not enough to determine which values of A_1 and A_2 allow a physically relevant description of the equilibria. Reasonable values of the figures of merit, as defined in Sec. III, should be obtained. The paramount is the poloidal flux normalization parameter $\Psi_0(R_0, I_p; \varepsilon, \kappa, \delta; A_1, A_2)$, given by Eq. (6), and which establishes the magnitude of the pressure and the magnetic field, which in turn define β and the internal inductance. In the case of ITER, the values proposed in Ref. 18 were used. An optimization method for that purpose has not been implemented, so a set of parameters were found for the ST40 and MAST cases by

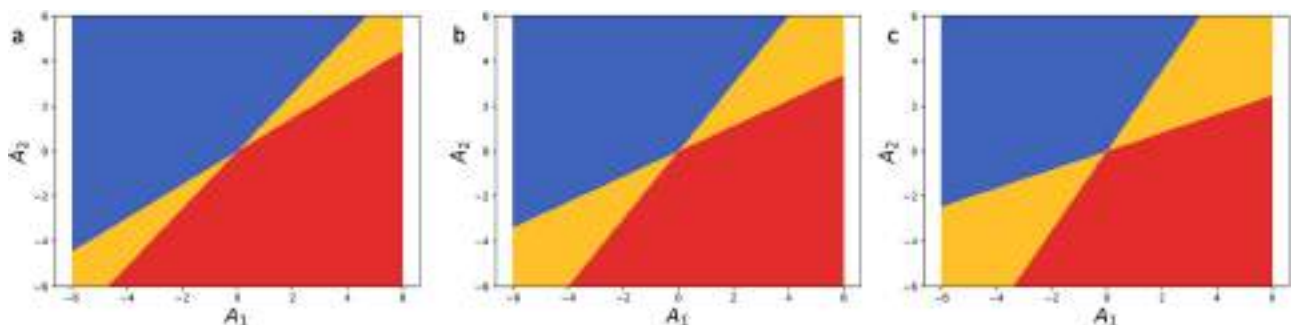


FIG. 3. Valid (blue, upper side, and red, lower side) and forbidden (yellow) regions in the (A_1, A_2) plane, for the parameters of (a) ITER, (b) ST40, and (c) MAST. $\psi > 0$ in the blue regions and $\psi < 0$ in the red ones.

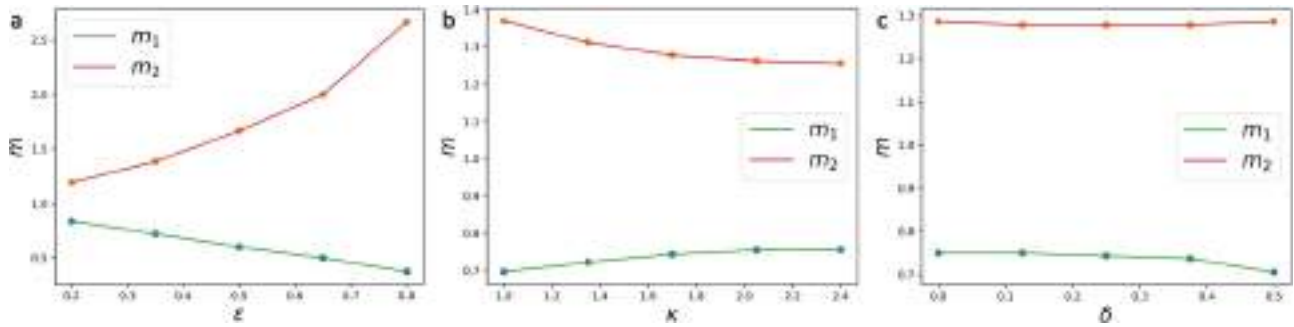


FIG. 4. Effect of the values of the geometric parameters on the slopes which define the forbidden regions. (a) $\kappa = 1.7$, $\delta = 0.33$, (b) $\varepsilon = 0.32$, $\delta = 0.33$, and (c) $\varepsilon = 0.32$, $\kappa = 1.7$.

TABLE III. Solov'ev parameters (A_1 , A_2) found to make physical sense for the examples listed in Table I, along with the figures of merit defined in Sec. III. Δ is the Shafranov shift in dimensionless units.

Device	A_1	A_2	Ψ_0 (Weber)	$\langle p \rangle$ (kPa)	β_t	β_p	β	q_*	l_i	Δ
ITER	1.155	0.155	-225.54	575.13	0.051	1.200	0.049	1.552	0.002	0.096
ST40	4.9	0.9	-0.103	466.06	0.130	1.372	0.119	1.917	0.560	0.200
MAST-U	4.3	0.3	-0.1597	75.79	0.270	1.219	0.221	1.636	0.125	0.305

trial and error, listing the values of the merit parameters for scans of the (A_1 , A_2) plane. The figures of merit are shown in Table III, and the magnetic flux surfaces for the equilibria are shown in Fig. 2(c) for ITER, and in Figs. 5(a) for ST40 and 5(b) for MAST.

An additional observation: since $\Psi = \Psi_0\psi$, its sign will be determined by the signs of ψ as obtained by the Grad-Shafranov solution, and by Ψ_0 , as obtained from Eq. (6). For the values of A_1 and A_2 chosen here for ITER, ψ is in the red domain (negative) and $\Xi > 0$, $\Psi_0 < 0$, so $\Psi > 0$. If A_1 and A_2 are reflected across the origin, then ψ is in the blue region (positive), and $\Xi < 0$, $\Psi_0 > 0$, so $\Psi > 0$ again. On the other hand, from Eq. (23), $\langle p \rangle$ can only be positive if the integral (24) is negative, when $A_1 > 0$. Therefore, these considerations

must also be taken into account when choosing the pair (A_1 , A_2). In general, the sign of Ξ may also change within the red domain, which sets a restriction on the choice of A_1 , as we move along the $A_2 = A_1 - f$ lines. As the inverse aspect ratio increases, the value of Ξ increases for a given value of f , and the change of sign happens for smaller values of A_1 .

The question on how many terms in the solution to the homogeneous equations should be retained is also addressed and can be exemplified by choosing the parameters for ITER in Table I again. Taking only the first four terms of Eq. (14) means the curvature effects in the boundary conditions are ignored to obtain the solution $\psi(x, y)$. This is illustrated in Fig. 6, where the difference between the solutions with four and seven terms is presented both for the cases of positive and negative triangularity. Such a difference is too small to appreciate from the magnetic flux surfaces alone for the positive triangularity. However, for the case of negative triangularity, the last closed surface comes off at the corner inner board side, when only four terms are included, even though it satisfies the four boundary conditions included. As expected, it is null at the chosen points and grows away from them, being more noticeable at the inboard side corner for the negative triangularity case.

The main problem with the Solov'ev solutions is that the toroidal current densities are far from what would be physically reasonable, as can be seen in Figs. 7(a)–7(c). Rather than showing a quasi-parabolic shape, they are almost linear, increasing from the inboard toward the outboard side. However, the pressure profiles show at least qualitatively a reasonable behavior, as can be seen in Figs. 7(d)–7(f). The maximum of the pressure profile, which as can be seen from Eq. (9), is proportional to ψ and moves toward the outboard side as the inverse aspect ratio increases.

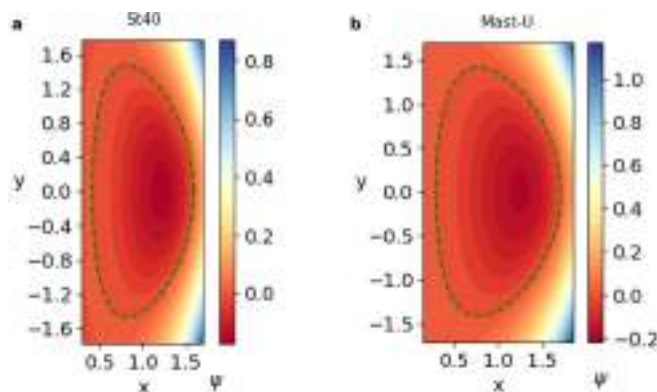


FIG. 5. Magnetic flux surfaces obtained for (a) ST40 and (b) MAST, with the parameters shown in Tables I and III.

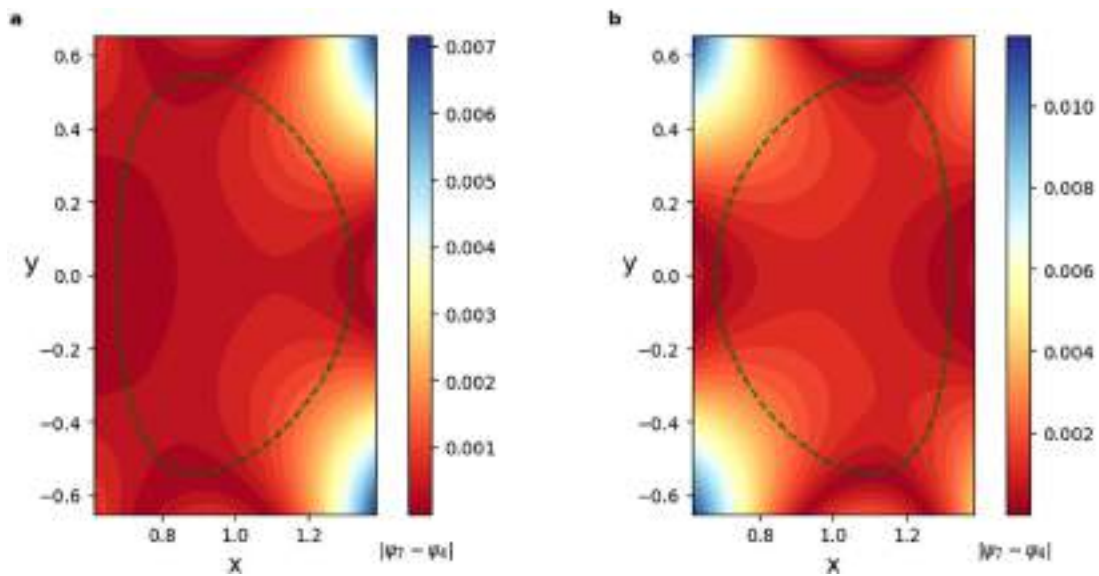


FIG. 6. Difference of $\psi(x, y)$ between the case in which seven and four boundary conditions are used, for the parameters of ITER given in Table I: (a) positive triangularity and (b) negative triangularity. The difference is minimum for darker colors, in particular at the points chosen for the solution of ψ , and increases as they become lighter. Notice the difference in the color scales, and the greater difference in (b), particularly at the inboard side corner.

A more thorough understanding of the solutions and their limitations requires plotting the toroidal and poloidal magnetic fields from Eqs. (8) and (10). The toroidal fields, shown in Figs. 8(a)–8(c), are essentially $B_\phi \sim 1/x$ showing no significant effect of the plasma on the vacuum magnetic field. On the other hand, the

poloidal fields, shown in Figs. 8(d)–8(f) which depend on the toroidal current density, reflect the issues which were pointed out above. Instead of falling at the boundary, they increase at the edge of the plasma. Plotting the profiles of the safety factor is, therefore, pointless.

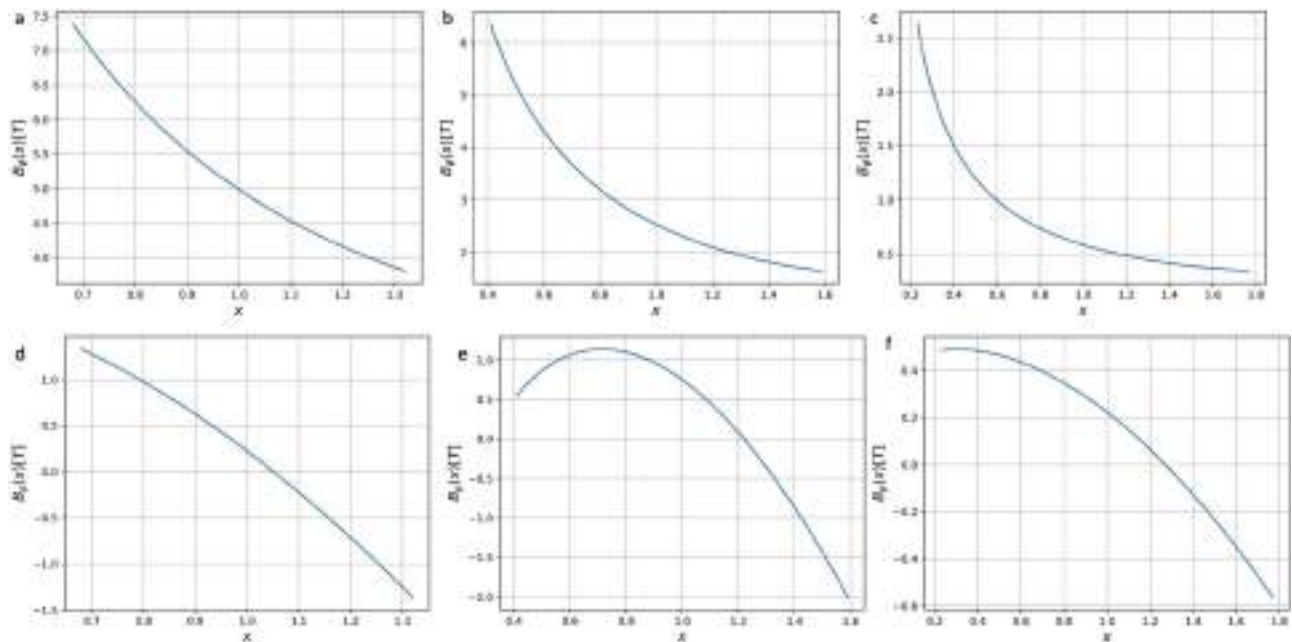


FIG. 7. Toroidal currents density (a)–(c) and pressure profiles (d)–(f) at $y=0$ for the three cases shown in Table III: the first column is for ITER, the second for ST40, and the third for MAST-U.

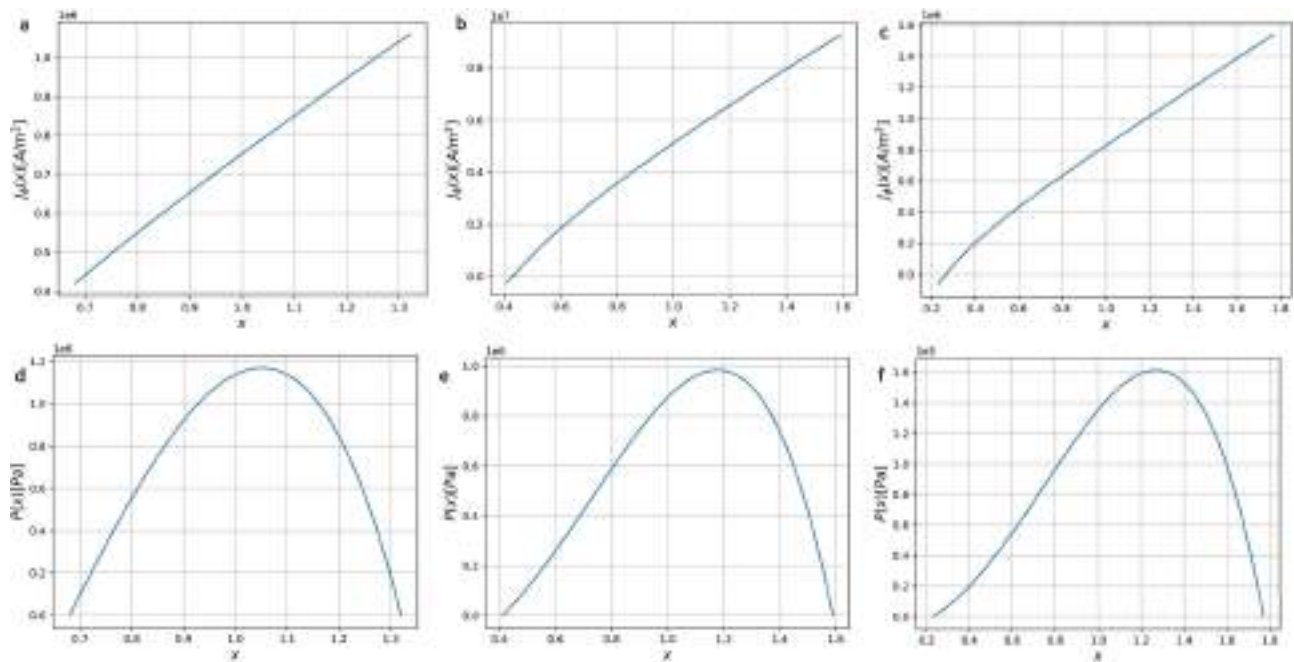


FIG. 8. Toroidal (a)–(c) and poloidal (d)–(f) components of the magnetic field for the cases shown in the previous section: (a) and (d) for ITER, (b) and (e) for ST40, and (c) and (f) for MAST-U.

V. CONCLUSIONS

The role of three sets of parameters has been clearly established in the Solov'ev solutions to the Grad-Shafranov equation. First, there are the geometrical parameters ($\varepsilon, \kappa, \delta$), which determine the fixed boundary conditions for the last closed flux surface, and are independent of the Grad-Shafranov solutions. They determine the quantities such as the normalized perimeter C_p and volume. Second, the Solov'ev parameters (A_1, A_2) must be chosen in such a way that they are consistent with the set (R_0, I_p) , according to Eq. (6), which are independent variables for a given experiment, and consequently determine the normalization poloidal flux parameter Ψ_0 , but there are additional restrictions for the choice of the Solov'ev parameters. For an acceptable topology, they must fall in either the blue or red domains in Fig. 3, and the signs of A_1 and Eq. (24) must be opposite, for the pressure to be positive. An additional restriction for the Solov'ev parameters is that the Shafranov shift must be positive. A method to identify the acceptable regions and the forbidden regions within the (A_1, A_2) plane was shown, which entails plotting the evolution of the topology of the magnetic flux surfaces along $A_2 = A_1 - f$ for different values of f , and finding where the change of topology (invasion of the last closed surface by the separatrix) occurs. The behavior of the slopes that define the forbidden regions of (A_1, A_2) when the geometric parameters are varied was also studied, and it was found that the change is more sensitive to the inverse aspect ratio ε . The toroidal magnetic field in vacuum B_0 at the major radius R_0 determines β_p , which is dominant in the value of β . Whether the plasma is paramagnetic or diamagnetic depends on the signs of A_2 and ψ . Since in the examples tested here they have opposite signs, it is diamagnetic.

Additionally, a more general particular solution for the Grad-Shafranov equation was found, which reduces to those proposed earlier,^{17,18} clarifying an apparent discrepancy. It was also found that, while ignoring the curvature boundary conditions makes little difference, such difference away from the chosen points may be significant, in particular, for the case of inverse triangularity.

While the authors found the procedure presented here convenient to understand the role of the different sets of parameters, it is obvious that alternative paths may be chosen, such as defining $A_2 = A_2 - f$ for a particular value of f , in order to scan along a line in the (A_1, A_2) plane, and dealing with Ψ_0 as a free parameter. There are obviously many other ways of scanning the plane, such as taking the straight lines $A_1 = f$ or $A_2 = f$.

Solov'ev profiles provide simple solutions to the Grad-Shafranov equation with a fixed boundary and may show some general characteristics which vaguely resemble realistic situations. However, they are seriously limited due to oversimplified current density profiles. By choosing the Solov'ev profiles adequately, reasonable figures of merit can be obtained. On the plus side, it may be mentioned that the poloidal flux functions ψ , the pressure profile, and the toroidal field B_ϕ are qualitatively well represented. On the con side, the toroidal current density and, consequently, the poloidal magnetic field B_p and the safety factor profiles cannot be properly represented. Although the examples in this paper may be useful for the validation of numerical codes, more adequate solutions, such as those in Refs. 10–14, should be used as the basis of theoretical work, such as the study of magnetic islands, for instance. However, for some purposes these solutions may be a better approximation than, say, slab models.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

See the [supplementary material](#) for details. Seven mp4 files are included as [supplementary material](#), illustrating how the magnetic flux surfaces evolve along $A_2 = A_1 - f$ lines for different values of f , and the three devices are chosen as examples:

1. ITER with $f=0$,
2. ITER with $f=1$,
3. ITER with $f=5$,
4. ST40 with $f=1$,
5. ST40 with $f=4$,
6. MAST with $f=1$,
7. MAST with $f=4$.

A static separatrix sets in within the boundary for ITER with $f=0$. This is also the case for ST40 and MAST. When $f=1$, as in (2), (4), and (6), the values of A_1 with “admissible” topology appear, but are constrained by values for which a separatrix invades the boundary. The situation is worse for larger aspect ratios, as seen in Figs. 2 and 3. As f increases, such as in (3), (5), and (7), the region with admissible topology grows. It is also important to observe how the position of the magnetic axis depends on A_1 , moving toward the outboard side as A_1 increases. Therefore, the value of A_1 can also be constrained by the admissible values of the Shafranov shift.

The authors have no conflicts to disclose.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the reviewers, whose valuable comments and suggestions helped to improve the paper.

APPENDIX A: SOLUTION TO THE HOMOGENEOUS EQUATION

The solution to the homogeneous Eq. (11) is constructed as a series, as shown in Ref. 17,

$$\psi_h = \sum_{n=0,2} \sum_{k=0}^{n/2} G(n, k, x) y^{n-2k}, \quad (\text{A1})$$

where $G(n, k, x)$ satisfies

$$x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial G(n, 0, x)}{\partial x} \right) = 0, \quad (\text{A2})$$

$$x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial G(n, k, x)}{\partial x} \right) = -(n-2k+1)(n-2k+2)G(n, k-1, x);$$

$$\left(\frac{n}{2} \geq k > 0 \right), \quad (\text{A3})$$

whose solution is given by

$$G(n, k, x) = g_{n1} G_1(n, k, x) + g_{n2}(n, k, x), \quad (\text{A4})$$

taking

$$G_1(n, 0, x) = 1, \quad (\text{A5})$$

$$G_1(n, k > 1, x) = (-1)^k \frac{n!}{(n-2k)! 2^{2k} k! (k-1)!} x^{2k} \times \left(2 \ln(x) + \frac{1}{k} - 2 \sum_{l=1}^k \frac{1}{l} \right), \quad (\text{A6})$$

$$G_2(n, k, x) = (-1)^k \frac{n!}{(n-2k)! 2^{2k} k! (k+1)!} x^{2k+2}. \quad (\text{A7})$$

The series can be truncated with the necessary terms to fit the boundary conditions.

APPENDIX B: SURFACE INTEGRALS

Equation (16) I_n surface integrals in Eq. (24) are solved numerically using parameterization (15),

$$I_1 = \iint_D x^5 dx dy, \quad (\text{B1a})$$

$$I_2 = \iint_D x^3 \ln x dx dy, \quad (\text{B1b})$$

$$I_3 = \iint_D xy^2 dx dy, \quad (\text{B1c})$$

$$I_4 = \iint_D x dx dy, \quad (\text{B1d})$$

$$I_5 = \iint_D x^3 dx dy, \quad (\text{B1e})$$

$$I_6 = \iint_D x^3 y^2 dx dy, \quad (\text{B1f})$$

$$I_7 = \iint_D xy^4 dx dy, \quad (\text{B1g})$$

$$I_8 = \iint_D x^5 \ln x dx dy, \quad (\text{B1h})$$

$$I_9 = \iint_D x^3 y^2 \ln x dx dy, \quad (\text{B1i})$$

$$I_{10} = \iint_D x^7 dx dy, \quad (\text{B1j})$$

$$I_{11} = \iint_D x^5 y^2 dx dy, \quad (\text{B1k})$$

$$I_{12} = \iint_D x^3 y^4 dx dy, \quad (\text{B1l})$$

$$I_{13} = \iint_D xy^6 dx dy, \quad (\text{B1m})$$

$$I_{14} = \iint_D x^7 \ln x dx dy, \quad (\text{B1n})$$

$$I_{15} = \iint_D x^5 y^2 \ln x dx dy, \quad (\text{B1o})$$

$$I_{16} = \iint_D x^3 y^4 \ln x dx dy. \quad (\text{B1p})$$

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

REFERENCES

- ¹H. Grad and H. Rubin, in *Proceedings of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy* (United Nations, Geneva, 1958), Vol. 31, p. 90.
- ²V. D. Shafranov, *Sov. Phys. JETP* **6**, 545 (1958).
- ³S. Jardin, *Computational Methods in Plasma Physics* (CRC Press, 2010).
- ⁴S. W. Haney, J. P. Freidberg, and C. Solomon, *Comput. Phys.* **9**, 216 (1995).
- ⁵E. C. Howell and C. R. Sovinec, *Comput. Phys. Commun.* **185**, 1415 (2014).
- ⁶T. Takeda and S. Tokuda, *J. Comput. Phys.* **93**(1), 1–107 (1991).
- ⁷L. L. Lao, H. S. John, R. D. Stambaugh, A. G. Kellman, and W. Pfeifer, *Nucl. Fusion* **25**, 1611 (1985).
- ⁸O. P. O'Brien, L. L. Lao, E. R. Solano, M. Garriba, T. S. Taylor, J. C. Cordey, and J. J. Ellis, *Nucl. Fusion* **32**, 1351 (1992).
- ⁹G. Cunningham, *Fusion Eng. Des.* **88**, 3238 (2013).
- ¹⁰C. V. Atanasiu, S. Günter, K. Lackner, and I. G. Miron, *Phys. Plasmas* **11**, 3510 (2004).
- ¹¹L. Guazzotto and J. P. Freidberg, *Phys. Plasmas* **14**, 112508 (2007).
- ¹²L. Guazzotto and J. P. Freidberg, *J. Plasmas Phys.* **87**, 905870303 (2021).
- ¹³L. Guazzotto and J. P. Freidberg, *J. Plasmas Phys.* **87**, 905870305 (2021).
- ¹⁴B. Buratti, B. Tirozzi, F. Alladio, and P. Micozzi, *J. Plasma Phys.* **86**, 845860602 (2020).
- ¹⁵L. S. Solov'ev, *Sov. Phys. JETP* **26**, 400 (1968).
- ¹⁶J. P. Freidberg, *Ideal MHD* (Cambridge University Press, 2014), p. 155.
- ¹⁷S. B. Zheng, A. J. Wootton, and E. R. Solano, *Phys. Plasmas* **3**, 1176 (1996).
- ¹⁸A. J. Cerfon and J. P. Freidberg, *Phys. Plasmas* **17**, 032502 (2010).
- ¹⁹A. Rahimirad and M. Ghoranneviss, *Phys. Scr.* **81**, 045502 (2010).
- ²⁰A. Rahimirad, M. Emami, M. Ghoranneviss, and A. S. Elahi, *J. Fusion Energy* **29**, 73 (2010).
- ²¹A. Rahimirad and M. Ghoranneviss, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39**, 893 (2011).
- ²²A. Rahimi-Rad, M. Ghoranneviss, and E. Emami, *Fusion Eng. Des.* **86**, 163 (2011).
- ²³A. Rahimid-Rad and M. Ghoranneviss, *J. Fusion Energy* **32**, 405 (2013).
- ²⁴J. P. Freidberg, A. Cerfon, and J. P. Lee, *J. Plasma Phys.* **81**, 515810607 (2015).
- ²⁵J. P. Lee, A. Cerfon, J. P. Freidberg, and M. Greenwald, *J. Plasma Phys.* **81**, 515810608 (2015).
- ²⁶R. Srinivasan, L. Lao, and M. Chu, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **52**, 035007 (2010).
- ²⁷R. Aymar, P. Barabaschi, and Y. Shimomura, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **44**, 519 (2002).
- ²⁸N. Balshaw, see <http://www.tokamak.info/html/> for "All-the-World's-Tokamaks"

**Princeton Plasma Physics Laboratory
Science Education Department**



Certificate of Completion

Miguel Angel Segura Ramirez

**2021 Introduction to Fusion Energy and
Plasma Physics Course - June 14-25, 2021**

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Arturo Dominguez", is positioned above a horizontal line.

**Arturo Dominguez, PhD
Senior Program Leader, PPPL
Course Organizer**



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CONSTANCIA DE PARTICIPACIÓN

MIGUEL ÁNGEL SEGURA
RAMIREZ



Curso de Capacitación

Duración 8 horas

Energías renovables y Producción de Hidrógeno



Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta
Coordinadora proyecto

CONACYT CB A1-S-15770

Enero 2021



XX International Congress of the Mexican Hydrogen Society

We hereby certify that

Miguel Angel Segura, Martin Nieto Perez,
Rosa de Guadalupe González Huerta

Presented the work entitled

**Comparision between principal parameters use in
Dielectric Barrier Discharge Plasma for hydrogen
production from hydrocarbons**

Presented in the modality POSTER at the XX International Congress of the
Mexican Hydrogen Society [Online], September 23-25, 2020.



Beatriz Ruiz Camacho, PhD
President of the Mexican Hydrogen Society

Fernando Toledo Toledo, M.E.
Director of the Oaxaca Technological Institute



EL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Y EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA
Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNIDAD QUERÉTARO

Otorga la presente

Constancia

A:

Miguel Ángel Segura Ramírez

Por haber presentado la conferencia

«Sedimentación: primeros principios y teoría matemática».

en el marco del IV Congreso de Ciencia y Tecnología del CICATA-IPN Unidad Querétaro,
realizado en las instalaciones de este centro, del 14 al 16 de Noviembre de 2018.

Dr. Alejandro A. Lozano Guzmán
Director del CICATA-IPN Unidad Querétaro

M.T.A. Christian A. Matilde Dominguez
Presidente del Comité Organizador



CONACYT

IBERO

UPAEP



Tecnológico
de Monterrey



PUEBLA



BUAP



PUEBLA
ES MI DESTINO



GOBIERNO DEL ESTADO DE PUEBLA

SPIE. STUDENT
CHAPTER
GOBIERNO DEL ESTADO DE PUEBLA

UDLAP

SEP



La Sociedad Mexicana de Física

Otorga el presente reconocimiento

Por ser Ganador en el Concurso de Carteles

"CARLOS GRAEF FERNÁNDEZ"

con el cartel **FPL1228**, *"Obtención de hidrógeno mediante una descarga de*

barrera dieléctrica atmosférica a partir de hidrocarburos de peso molecular intermedio

Autor(es): *Miguel Angel Segura Ramirez (Instituto Politécnico Nacional), Martín De Jesús Nieto Perez (Instituto Politécnico Nacional) y Rosa De Guadalupe Gonzalez Huerta (Instituto Politécnico Nacional).*"

CENTRO CULTURAL UNIVERSITARIO, PUEBLA, PUE.

9 de octubre de 2018

LXI Congreso Nacional de Física 2018


Dr. Darío Núñez Zúñiga
Presidente de la
Sociedad Mexicana de Física



Instituto Politécnico Nacional Mexican Hydrogen Society



Certificate

to

M. A. Segura, M. Nieto Pérez and R. G. González Huerta

In recognition for your contribution entitled

***Dielectric Barrier Discharge for hydrogen production out of
intermediate molecular weight hydrocarbons***

At the XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society

Dra. Rosa de Gpe. González Huerta
President of the Organizing Committee

Dr. Alejandro López Ortiz
President of the Mexican Hydrogen Society



September 18 to 21, 2018 in Mexico City, Mexico

