



Manual de operación del sistema micro reactor- cromatógrafo de gases para la producción y determinación de hidrógeno por medios fotocatalíticos

Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela
Viridiana Maturano Rojas

20/09/2022

Proyecto interno

Financiamiento interno

Manual de operación del sistema micro reactor-cromatógrafo de gases para la producción y determinación de hidrógeno por medios fotocatalíticos

Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela, Viridiana Maturano Rojas

Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, Catálisis y
Procesos de Superficie, ICAT, UNAM

Resumen

La producción de hidrógeno a través de diversos métodos surge como una alternativa para combatir la crisis energética ya que ofrece una alta eficiencia como combustible y una disposición inmediata como fuente de energía. En particular, los procesos fotocatalíticos poseen la energía suficiente para producir H_2 a través de procesos de hidrólisis del agua y/o refinamiento de alcoholes. La mayoría de las investigaciones referentes a la producción de hidrógeno por medios fotocatalíticos involucran el acoplamiento entre un sistema de micro reacción compuesto por un medio reactivo (agua, alcohol o una mezcla) y un fotocatalizador en presencia de energía (irradiación de luz) y un cromatógrafo de gases con la capacidad de separar gases permanentes (H_2 , Ar, O_2) y por tanto medir la cantidad de H_2 producido con precisión y exactitud. Una de las principales funciones del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) es evaluar la producción de hidrógeno a partir de fotocatalizadores sintetizados dentro y fuera del grupo de Catálisis y Procesos de Superficie. Para cumplir con esta función, el laboratorio cuenta con un sistema de micro reacción, el cual puede ser acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 7820A equipado con un detector de conductividad térmica (CG-TCD), lo cual hace posible cuantificar el hidrógeno producido. En este sentido, el objetivo del presente manual es proporcionar una guía de operación instrumental, para que los usuarios del LUNA independientemente de su formación académica tengan la posibilidad de realizar experimentos de producción de hidrógeno de una forma correcta, obteniendo resultados confiables y repetibles. Dado lo anterior, de forma específica este manual pretende: 1) mostrar la forma correcta de conectar el sistema de micro reacción con el cromatógrafo de gases, 2) proporcionar el procedimiento adecuado para evaluar la correcta adaptación del sistema de micro reacción a través de pruebas de operación, 3) establecer las condiciones de operación experimentales del cromatógrafo para la detección de hidrógeno, 4) desmontar, limpiar y acondicionar el sistema micro reactor-cromatógrafo después de un análisis y 5) Señalar los cálculos que deberán efectuarse para determinar la cantidad de hidrógeno producido.

Índice

Nomenclatura	
Introducción	
1 Descripción general y especificaciones de los equipos e instrumentos	2
1.1 Cromatógrafo Agilent 7820A	2
1.2 Materiales	4
1.3 Reactivos	7
1.4 Requisitos de operación	7
2 Montaje del sistema de micro reacción con el cromatógrafo de gases	8
3 Pruebas de presión (evaluación de fugas) y establecimiento de una atmósfera libre de O ₂ con N ₂	19
4 Encendido del equipo CG y software utilizado	22
4.1 Encendido del cromatógrafo 7820A y manipulación del software GCH2 (online y offline)	22
4.2 Establecimiento de las condiciones de operación del cromatógrafo (uso de software)	26
5 Desarmado del sistema de micro reacción con el cromatógrafo de gases, limpieza y reacondicionamiento del cromatógrafo	30
5.1 Limpieza de los materiales de vidrio	30
5.2 Reacondicionamiento de la columna cromatográfica	31
6 Seguimiento de la reacción de H ₂ (OpenLAB CDS offline)	31
7 Tratamiento de los resultados	35
7.1 Construcción y uso de curvas de calibración	35
7.2 Construcción de cinéticas de producción de hidrógeno	37
8 ANEXO 1	39
9 ANEXO 2	41

Nomenclatura

Símbolo	Significado	Símbolo	Significado
°C	<i>Grados Celcius</i>	<i>u.a.</i>	<i>Unidades de área</i>
<i>A</i>	<i>Amperes</i>	<i>UAP</i>	<i>Ultra alta pureza</i>
<i>Ar</i>	<i>Argón</i>	<i>V</i>	<i>Volumen</i>
<i>atm</i>	<i>Atmósferas</i>	<i>v</i>	<i>Volts</i>
<i>CG</i>	<i>Cromatografía de gases</i>	<i>rpm</i>	<i>Rotaciones por minuto</i>
<i>H₂</i>	<i>Hidrógeno</i>	<i>TCD</i>	<i>Detector de Conductividad Térmica</i>
<i>Hz</i>	<i>Hertz</i>	<i>R</i>	<i>Constante de los gases ideales</i>
<i>K</i>	<i>Grados Kelvin</i>		
<i>L</i>	<i>Litros</i>		
<i>min</i>	<i>Minutos</i>		
<i>mg</i>	<i>Miligramos</i>		
<i>μmol</i>	<i>Micromoles</i>		
<i>μL</i>	<i>Microlitros</i>		
<i>n</i>	<i>Número de moles</i>		
<i>N₂</i>	<i>Nitrógeno</i>		
<i>O₂</i>	<i>Oxígeno</i>		
<i>P</i>	<i>Presión</i>		
<i>psi</i>	<i>Libra de fuerza por pulgada cuadrada</i>		

Introducción

La creciente demanda energética en el mundo, el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y el incremento de la contaminación ambiental entre otros problemas, han llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativa. Actualmente, el hidrógeno es considerado el único combustible realmente limpio, capaz de convertirse en energía eléctrica, mecánica o térmica con cero emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, a pesar del interés que ha despertado en gran parte de la comunidad científica, el estudio de la producción de hidrógeno limpio aún se encuentra en una etapa inicial (Hassan et al., 2020; Jun et al., 2011).

Aunque el reformado de metano con vapor (SMR) y la electrólisis son los principales métodos de producción de H_2 , en las últimas décadas son cada vez más las investigaciones enfocadas al estudio de los procesos fotocatalíticos que permiten producir este gas mediante la división de la molécula del agua. Dentro de los principales desafíos que presenta la fotocatalisis heterogénea para dividir la molécula del agua se encuentran: 1) ausencia de sitios activos, 2) la cinética de reacción y 3) una barrera termodinámica alta ($\Delta G^0 = +237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Además, otra gran desventaja es que los fotocatalizadores utilizados generalmente muestran bajas eficiencias y poca estabilidad. Dado lo anterior, es importante desarrollar materiales más eficientes y duraderos para la generación fotocatalítica de H_2 y por ende contar con la infraestructura y metodologías bien establecidas para su producción y determinación cualitativa y cuantitativa (Rongchen et al., 2019; Bahruji et al., 2010).

En este sentido, la determinación de H_2 en reacciones fotocatalíticas por medio de la técnica de cromatografía de gases tradicional requiere del uso de una jeringa de inyección cromatográfica para muestras en fase gas. No obstante, esta metodología exhibe algunas desventajas tales como: 1) la pérdida de analito en la toma de muestra, 2) no es posible automatizar el proceso, 3) se requiere un mayor tiempo de práctica para obtener resultados confiables ya que esta metodología implica una reducción sustancial en la exactitud y precisión de la cuantificación. Una forma de solventar estas desventajas es acoplar el sistema de reacción con el cromatógrafo de gases durante la inyección de muestra, lo cual se logra utilizando un sistema de inyección automatizado por válvulas de gases. Sin embargo, es importante tener presente que esta adaptación requiere de sistemas de reacción y conexiones diseñados en función de las necesidades del usuario y de la implementación de un sistema de pruebas de presión para verificar que no haya fugas en el sistema.

1 Descripción general y especificaciones de los equipos e instrumentos

1.1 Cromatógrafo Agilent 7820A

El cromatógrafo de gases Agilent 7820A (Agilent Technologies®) está compuesto por un sistema de inyección por válvulas adaptado a un inyector del tipo split/splitless, un horno para columna cromatográfica con una capacidad de calentamiento de 25–425 °C con una resolución de 1 °C y un rechazo < 0.01 °C por cada 1 °C, con un gradiente de temperatura máximo aplicable de 75 °C min⁻¹. Asimismo, cuenta con un Detector de Conductividad Térmica (TCD) que brinda una respuesta lineal en un intervalo dinámico de 10⁵ (± 10 %) y con una temperatura máxima de operación de 450 °C (Figura 1).

Sistema de inyección de muestra

El Sistema de inyección cuenta con una válvula de 10 puertos que soporta 300 psi y 350 °C y un loop de 0.25 mL, adaptado a un inyector split/splitless operado en modo split.

Columna Cromatográfica

La columna cromatográfica HP Plot Molsieve 5A (30 m × 0.53 mm × 50 µm) se utiliza para mejorar la separación del hidrógeno (H₂) y los gases permanentes, tales como: aire, nitrógeno (N₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), argón (Ar), oxígeno (O₂) y metano (CH₄). Otra característica importante de este tipo de columnas es que son capaces de absorber agua, lo cual puede llegar a provocar cambios en el tiempo de retención, motivo por el cual es recomendable someterla a procesos de reacondicionamiento. Las columnas HP-Plot Molesieve completamente saturadas se regeneran en 7 h o menos a 200°C.

Detector de Conductividad Térmica

El TCD, es considerado un detector universal y está constituido por un filamento calentado eléctricamente en una celda a temperatura controlada. El funcionamiento de este tipo de detector se basa en los cambios de conductividad térmica entre dos flujos de gas: 1) el gas de referencia (gas acarreador de ultra alta pureza, UAP) y 2) el efluente de la columna (el gas acarreador + los componentes de la muestra). El cambio de conductividad térmica produce un cambio de temperatura en el sensor, lo cual se traduce en una variación en la señal eléctrica del sensor, misma que es amplificada y registrada.

Todos los gases tienen una conductividad térmica característica. La tabla 1, muestra la conductividad térmica de algunos de los gases más comunes.

Tabla 1. Conductividad térmica de los gases de uso más común

Gas	Uso	Conductividad térmica (a 373 K, $\times 10^7$ cal/cm.s.K)
He	Acarreador	3363
Ar	Acarreador	406
N ₂	Acarreador	580
H ₂	Reactivo	4130
CO	Reactivo	540
O ₂	Reactivo	583
NH ₃	Reactivo	514
CO ₂	Reactivo	343

Para llevar a cabo la determinación de hidrógeno es necesario que exista una diferencia importante entre la conductividad el gas reactivo (H₂, cuya conductividad térmica es de 4130×10^7 cal/cm.s.K) y el gas acarreador seleccionado, por ejemplo, el argón (Ar, con una conductividad térmica de 406×10^7 cal/cm.s.K) favorecerá la intensidad de la señal analítica del H₂.

De manera muy general, en la Figura 1 se presenta una imagen de la estructura física del cromatógrafo de gases 7820A, la columna HP Plot Molsieve 5A y la ubicación del detector TCD

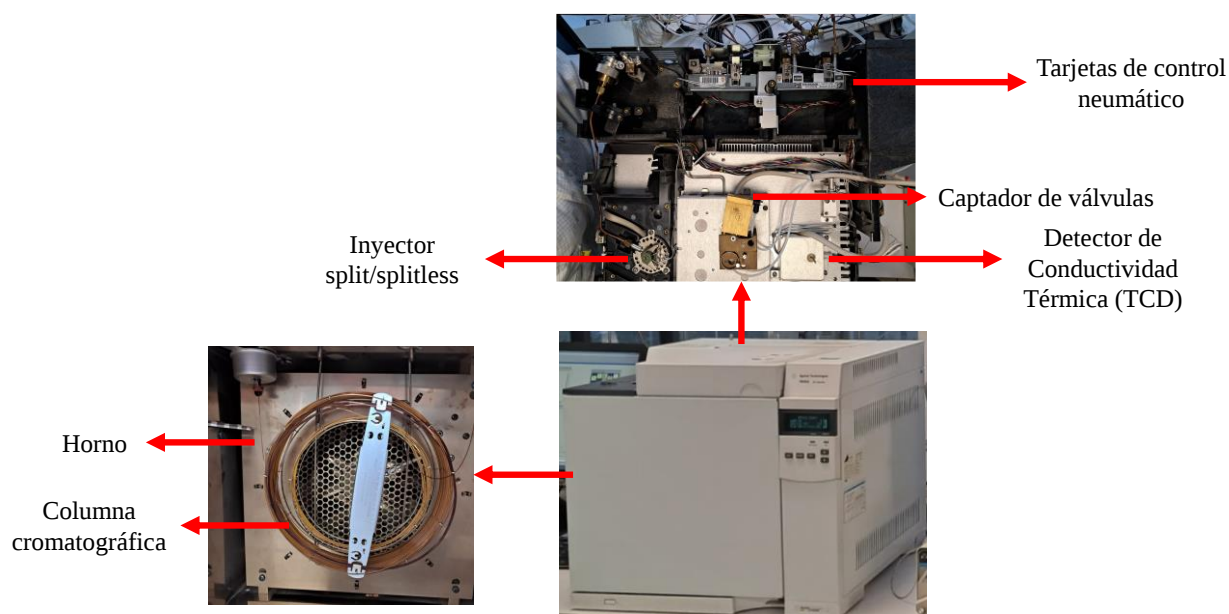


Figura 1. Estructura física del cromatógrafo Agilent 7820A.

1.2 Materiales

El arreglo experimental para producir hidrógeno y posteriormente cuantificarlo involucra una serie de materiales, mismos que a continuación se mencionan:

- Micro reactor

El sistema en el que el hidrógeno es producido está compuesto por un reactor de vidrio de 54 mm de diámetro y 15 cm de largo con un hueco para tubo roscado central de 35 mm y tres tubos roscados (bocas) laterales de 14 mm. Adicionalmente, también tiene un tubo de cuarzo hueco para colocar una lámpara de irradiación de 12 mm de diámetro y 24 cm de largo (Figura 2a).

- Lámpara y fuente de poder de luz UV

Lámpara de luz ultravioleta marca Analytik Jena (CA, USA), modelo Pen-Ray de 254 nm con temperatura de operación entre 10-200 °C. Para su funcionamiento requiere una fuente de poder Pen-Ray® PS-1 Power Supply marca Entela de 0.4 A, 115 V y 60 Hz (Figura 2b). El uso de estos instrumentos requiere que el usuario utilice lentes y guantes de protección UV antes de encender la lámpara, ya que la radiación UV puede ocasionar quemaduras severas.

Trampa de humedad

Trampa de humedad en forma de T de vidrio. La trampa se rellena con perlas de sílica gel como agente desecante (Figura 2c) y durante el experimento es colocada dentro del recirculador (utilizado con refrigerante) con la finalidad de retener cualquier rastro de humedad.

- Recirculador y bomba peristáltica

Se utiliza un recirculador digital marca Cole-Palmer®, modelo PolyScience 9106, con una capacidad para 6 L, adaptable tanto para baños fríos y calientes dentro del intervalo de temperaturas de -20 - 150 °C y un flujo máximo de 15 Lmin⁻¹, capaz de controlar la temperatura con una exactitud de ± 0.05 °C. La trampa de humedad colocada dentro del recirculador es conectada a una bomba peristáltica marca Masterflex® modelo Easy-Load 7518-40 para flujos comprendidos entre 0.06-2300 mL min⁻¹ de 1 - 600 rpm, utilizada en temperaturas de 0-40 °C y humedades de 0-90 % (Figura 2d). Este equipo permite bombear eficientemente el hidrógeno producido hacia la entrada del cromatógrafo.

- Sistema de agitación

El sistema de agitación está compuesto por un soporte universal, una pinza de tres dedos, una parrilla de agitación marca Thermo Scientific de hasta 12 rpm y una barra magnética en forma de cruz de politetrafluoroetileno (PTFE, grado FDA) con un diámetro de rotación de 30 mm y una altura de 10 mm (Figura 2e).

- Mangueras y panel de control de gases

La conexión entre el micro reactor y el cromatógrafo se hizo utilizando dos tipos de mangueras, la primera de ellas fue con una manguera Tygon® de la marca Masterflex®, modelo e-3603 con un diámetro interior de 2.0-11.0 mm y estable a 74 °C, mientras que la segunda fue una manguera de Tygon® marca Parker parflex series de 1/8 de diámetro interno, estable a 125 psi y 23 °C.

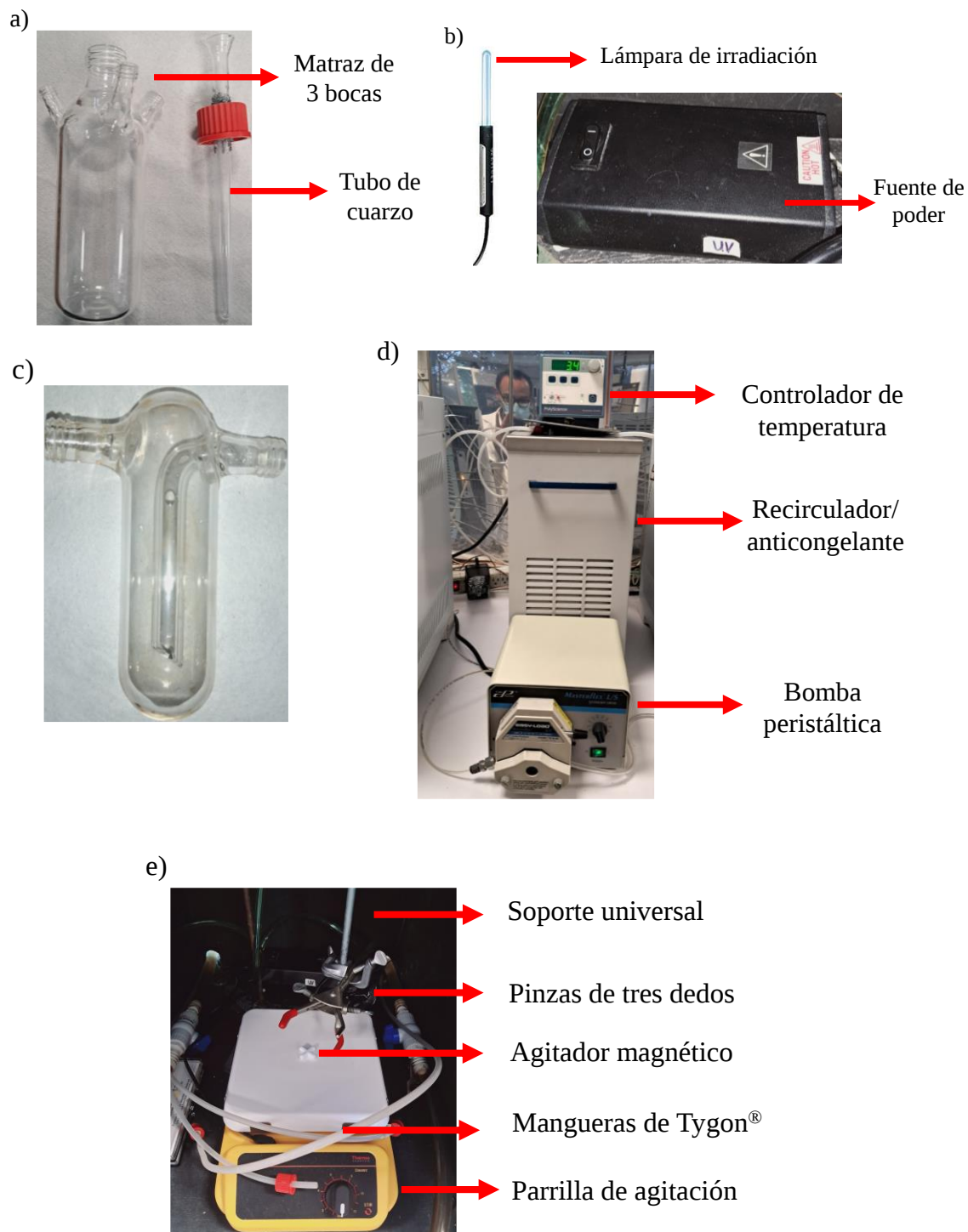


Figura 2. Materiales y equipos requeridos para montar el diseño experimental para la producción y determinación de H_2 . a) matraz de tres bocas y tubo para lámpara, b) lámpara de irradiación, c) trampa de humedad, d) sistema de recirculación y e) sistema de agitación.

1.3 Reactivos

Para llevar a cabo la reacción de división del agua se requieren dos reactivos básicos:

- Agua Mili-Q ultrapura, con una resistividad de 18.2 MΩ•cm a 25 °C.
- Metanol grado HPLC marca. En la reacción de producción de hidrógeno por medios fotocatalíticos, el metanol es utilizado como agente de sacrificio durante la reacción para mejorar la eficiencia de la reacción.

Otros reactivos utilizados son:

- Perlas de gel de sílice a granel marca libre. Son colocadas en la trampa de vidrio en forma de T con la finalidad de retener la humedad que pueda circular en el sistema.
- Propilenglicol, líquido utilizado como anticongelante con temperatura de operación de -51 a 110 °C (-60 a 230 °F), marca Freez-Kontr'l (Nu-Calgon®, St. Louis, MO, USA). Utilizado para bajar la temperatura de operación del recirculador.

Gases:

- Nitrógeno ultra alta pureza (UAP). Gas acarreador.
- Argón de ultra alta pureza (UAP).
- Aire comprimido extra seco. Se utiliza para mover las válvulas automáticas.
- Hidrógeno de ultra alta pureza (UAP). Se utiliza para realizar curvas de calibración.

1.4 Requisitos de operación

- La computadora de operación del cromatógrafo es de la marca Hewlett-Packard Company modelo HP Z220 CMT Workstation, con un procesador Intel(R) Xeon(R) CPU E3-1240 V2 @ 3.40 GHz, con una memoria RAM de 8 GB, tarjeta de video marca NVIDIA, modelo Quadro K600, versión 311.44 y un sistema operativo Windows 7 Professional (Microsoft Corporation) de 64-bits.
- Adicionalmente, es necesario verificar y cumplir los requisitos de operación descritos a continuación antes de iniciar cualquier tipo de análisis cromatográfico.
- Todos los equipos que requieren de energía eléctrica, es decir: cromatógrafo, recirculador, sistema de agitación e irradiación, etc., deberán estar conectados a un Sistema de Alimentación Ininterrumpida (SAI o UPS, por sus siglas en inglés).
- Los tanques correspondientes a los gases acarreadores y auxiliares, en este caso Ar, N₂ y aire deben contener al menos el 5 % de su capacidad, por lo que se debe

verificar su existencia en el lugar donde se encuentran instalados los cilindros de gas comprimido. Además, los manómetros deben mantener una presión constante de al menos 40 psi y preferente entre 40-50 psi para garantizar el adecuado funcionamiento del cromatógrafo.

- Es fundamental introducir a la trampa para gases entre 20-60 mg de perlas de gel de sílice como agente desecante.
- El sistema de recirculación deberá contener anticongelante hasta una capacidad del 80 % del reservorio.
- Verificar que entre 10min después de encender el controlador de temperatura, este tenga una temperatura comprendida entre 3-6 °C.
- Se deberá verificar que las conexiones entre los sistemas, mediante las mangueras de transporte de gases no tengan fugas (Para ello, será necesario hacer pruebas de presión para control de fugas, tal como lo señala la sección 4).
- La temperatura del cromatógrafo debe ser de 30 °C de lo contrario no efectuará inyecciones automáticamente ya que el equipo es altamente sensible a variaciones de temperatura de ± 0.01 °C. De ser necesario, el cromatógrafo se puede enfriar con un equipo de aire acondicionado portátil, tal como se describe en el Anexo 1.

2 Montaje del sistema de micro reacción con el cromatógrafo de gases

1. Pesar 25 mg del catalizador por evaluar (Figura 7a).
2. Con una probeta de 100 mL adicionar y mezclar 100 mL de agua y 100 mL de MeOH en el reactor de vidrio de tres bocas. Después, añadir los 25 mg de catalizador (Figura 7b).
3. La cantidad de reactivos utilizados para llevar a cabo la reacción fotocatalítica para producción hidrógeno estará en función del criterio y necesidades del usuario.
4. Sonicar la mezcla por un lapso de 30 s hasta obtener una dispersión completa (Figura 7c).
5. Introducir en el reactor una barra de agitación magnética en forma de cruz (Figura 7d).

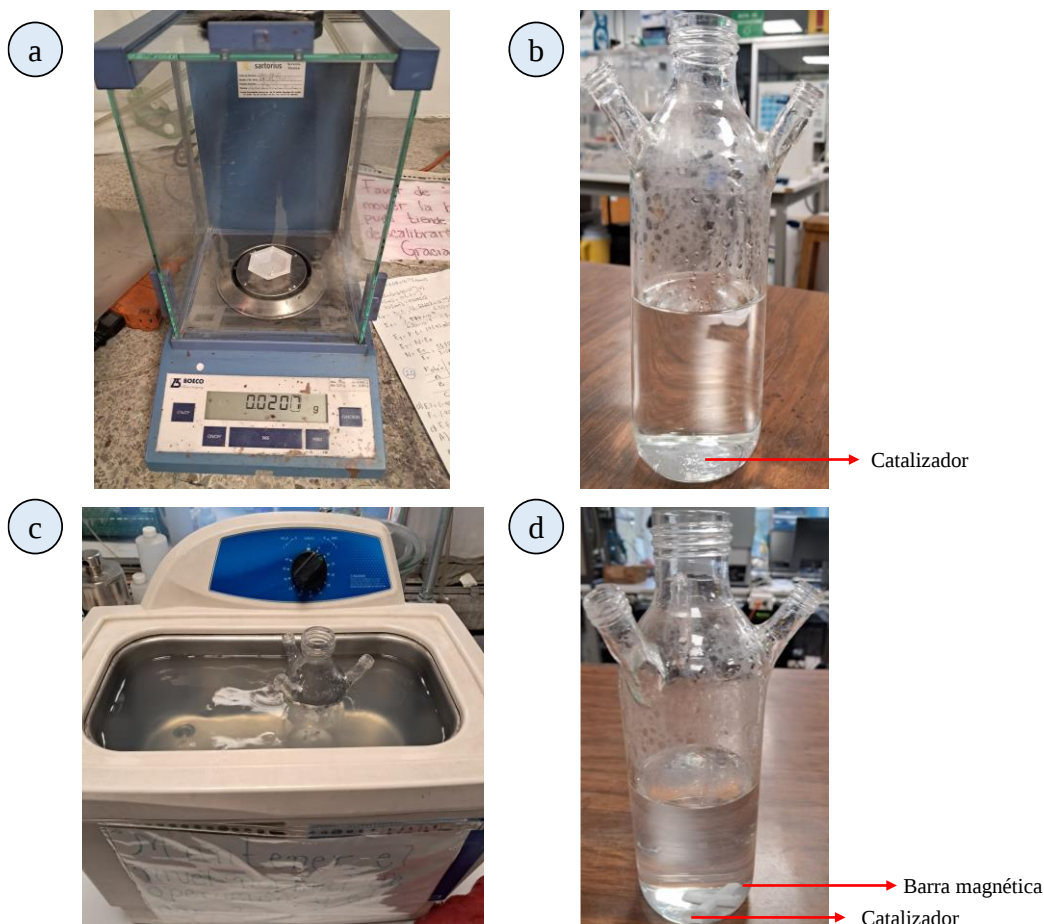


Figura 7. Preparación del medio de reacción. a) pesaje del catalizador, b) mezcla de disolventes y catalizador, c) sonicación de la mezcla y d) colocación de la barra de agitación.

6. Cerrar el reactor con la tapa roscada que contiene el tubo de protección de lámpara. Colocar el matraz sobre la parrilla de agitación y ajustarlo con una pinza de tres dedos. Posteriormente, colocar las tres mangueras de circulación de gases de acuerdo con lo mostrado en la Figura 8. Las conexiones de gases corresponden a: 1) conexión de entrada de N_2 , b) conexión de salida a la trampa para gases y c) conexión de retorno del cromatógrafo.

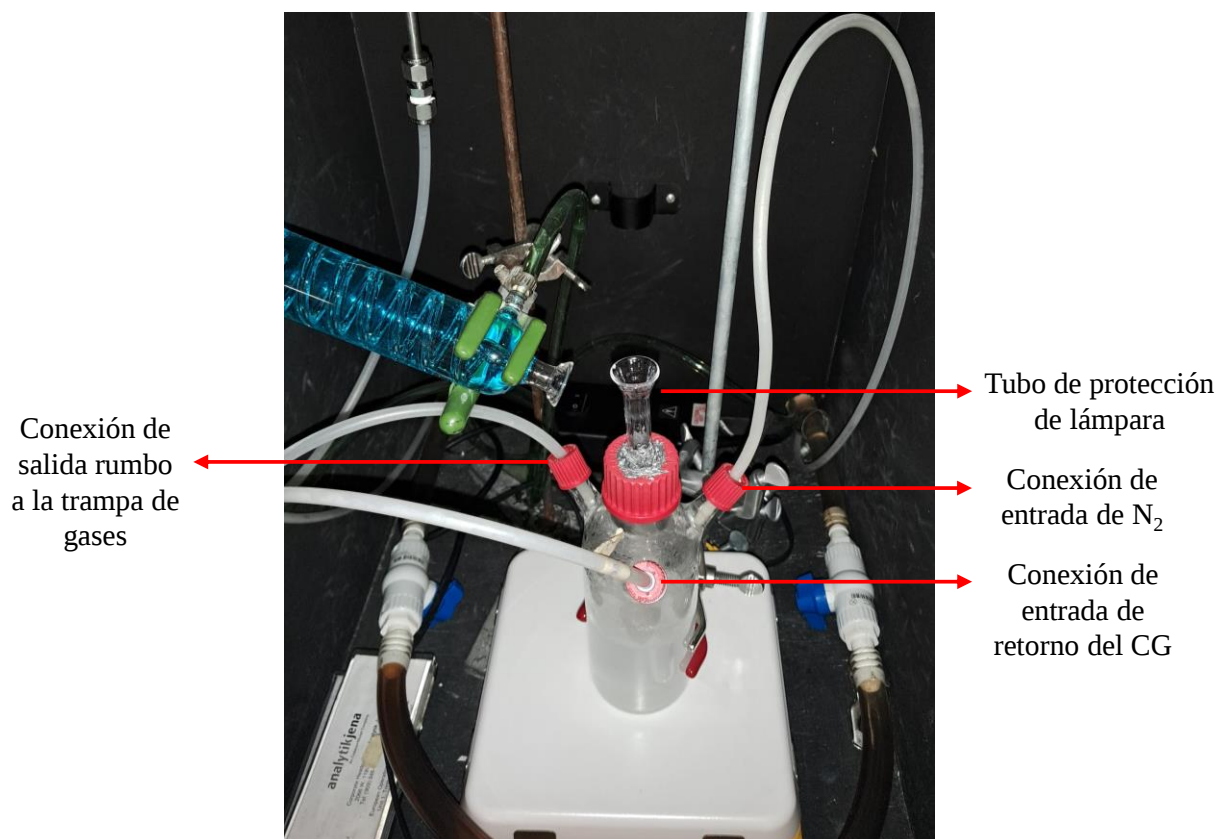


Figura 8. Colocación y conexión del matraz de reacción en el sistema de agitación.

7. Conectar la trampa de humedad para gases a las siguientes conexiones: 1) la conexión de salida del micro reactor (conexión de salida rumbo a la trampa de gases Figura 8) y conexión de salida al CG, mostradas en la Figura 9. Después, introducir la trampa para gases al sistema de enfriamiento (recirculador). Es fundamental agregar entre 15-30 mg de perlas de gel de sílice a la trampa de gases para evitar que agua pueda ser arrastrada a través del sistema y llegar al cromatógrafo.

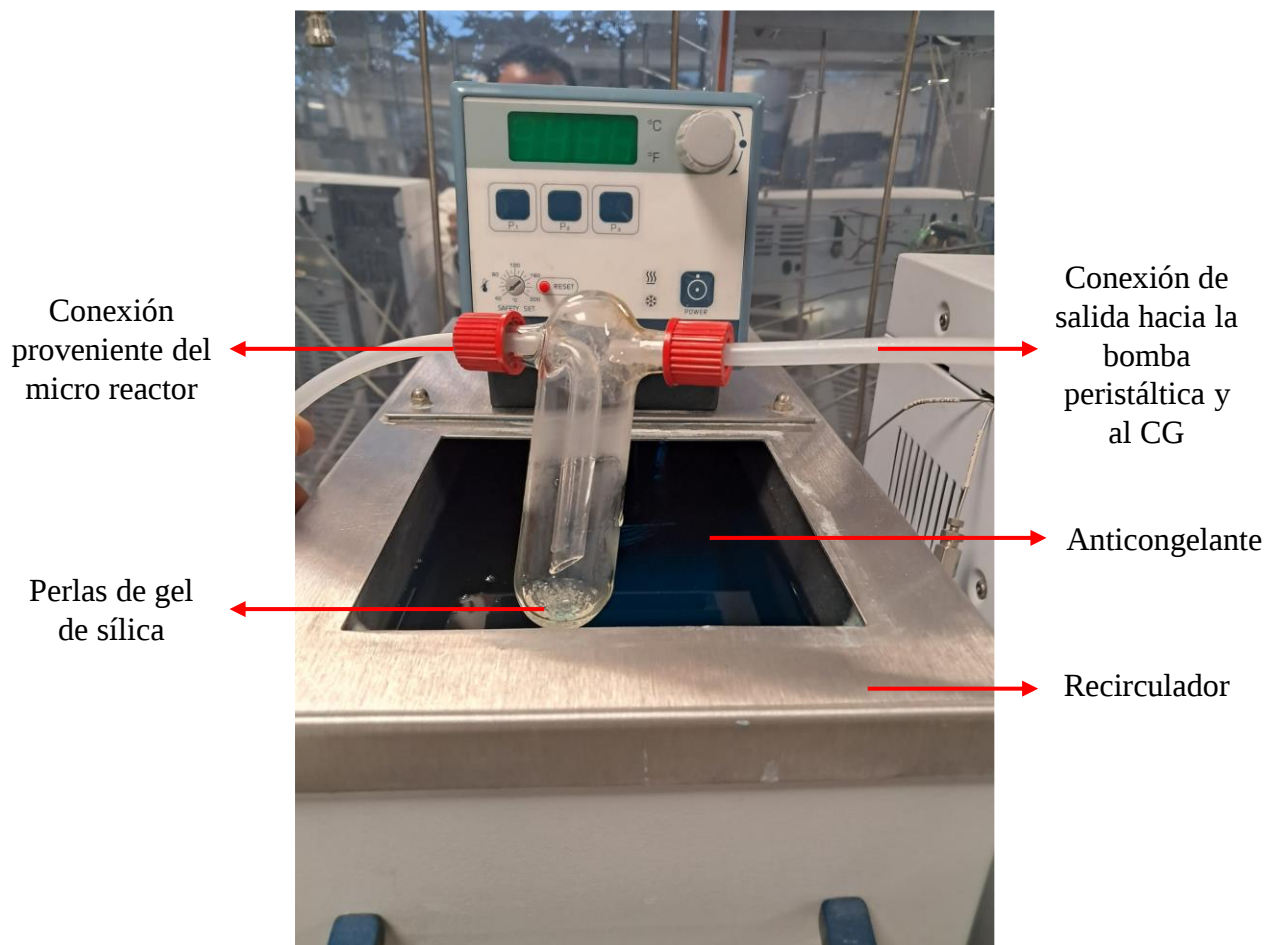


Figura 9. Conexión de la trampa de gases e introducción al recirculador.

8. Colocar la manguera de salida de la trampa (conexión al CG) en la bomba peristáltica de acuerdo con lo mostrado en la Figura 10. Es importante verificar que la manguera no presente doblez y/o estrangulamiento cuando se cierra el seguro de la bomba peristáltica, ya que, debido a la intensidad de la bomba, esto podría romper la manguera y ocasionar fugas durante el análisis.

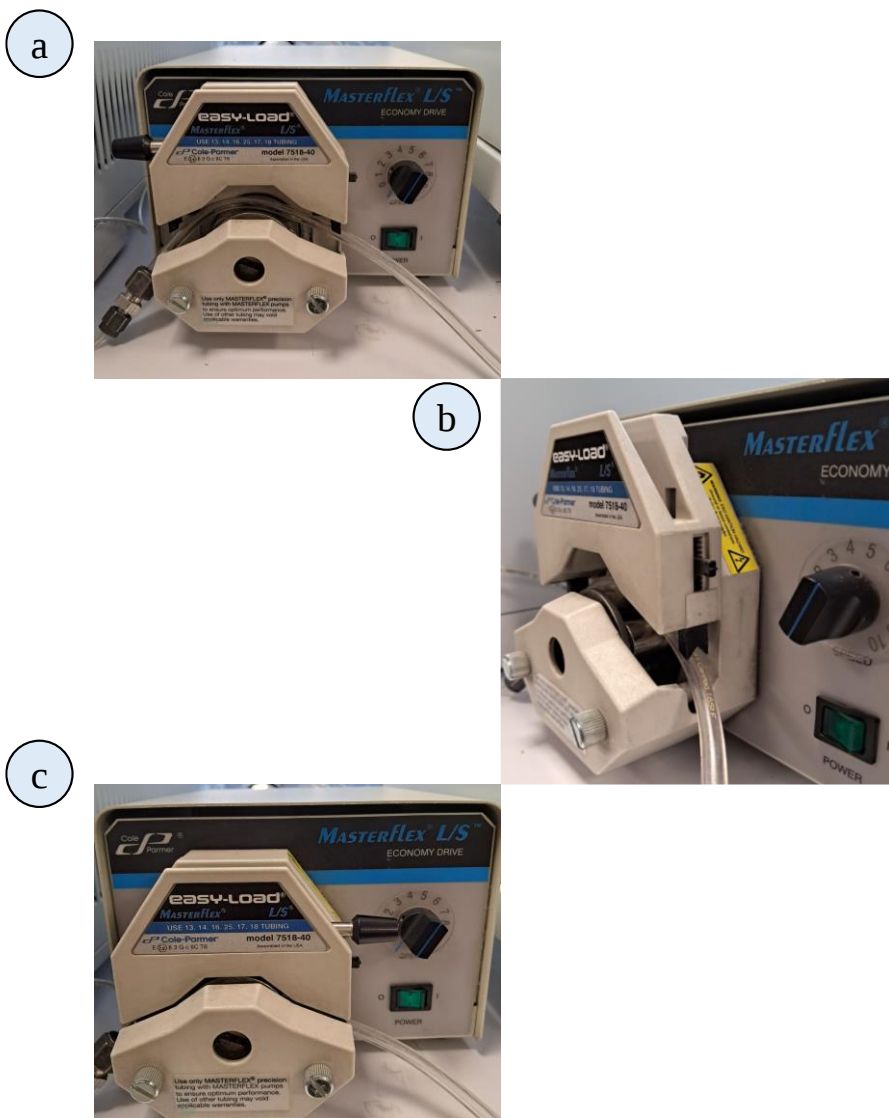


Figura 10. Colocación de la manguera procedente de la trampa en la bomba peristáltica. a) seguro de la bomba en posición de abierto, b) colocación de la manguera en los dientes de seguridad de la bomba sin estrangulamiento, c) seguro de la bomba en posición de cerrado.

9. Una vez que se acopló el micro reactor con el sistema de agitación en conjunto con la trampa para humedad y el sistema de enfriamiento. Se encenderá el recirculador y se mantendrá a una temperatura entre -8 y 4 °C. Asimismo, la velocidad del controlador de flujo de la bomba peristáltica establecida en 4 rpm (Figura 11).



Figura 11. Sistema de enfriamiento acoplado y encendido.

10. Una vez conectados, cerrados y encendidos todos los equipos, esto es: el sistema de reacción, el sistema de enfriamiento, el cromatógrafo de gases y el ordenador (Figura 12); será necesario: 1) evaluar la ausencia de fugas a través de pruebas de presión y 2) programar el análisis para la determinación de H_2 en el cromatógrafo de gases. Estos procesos serán descritos en las secciones 4 y 5 del presente manual.

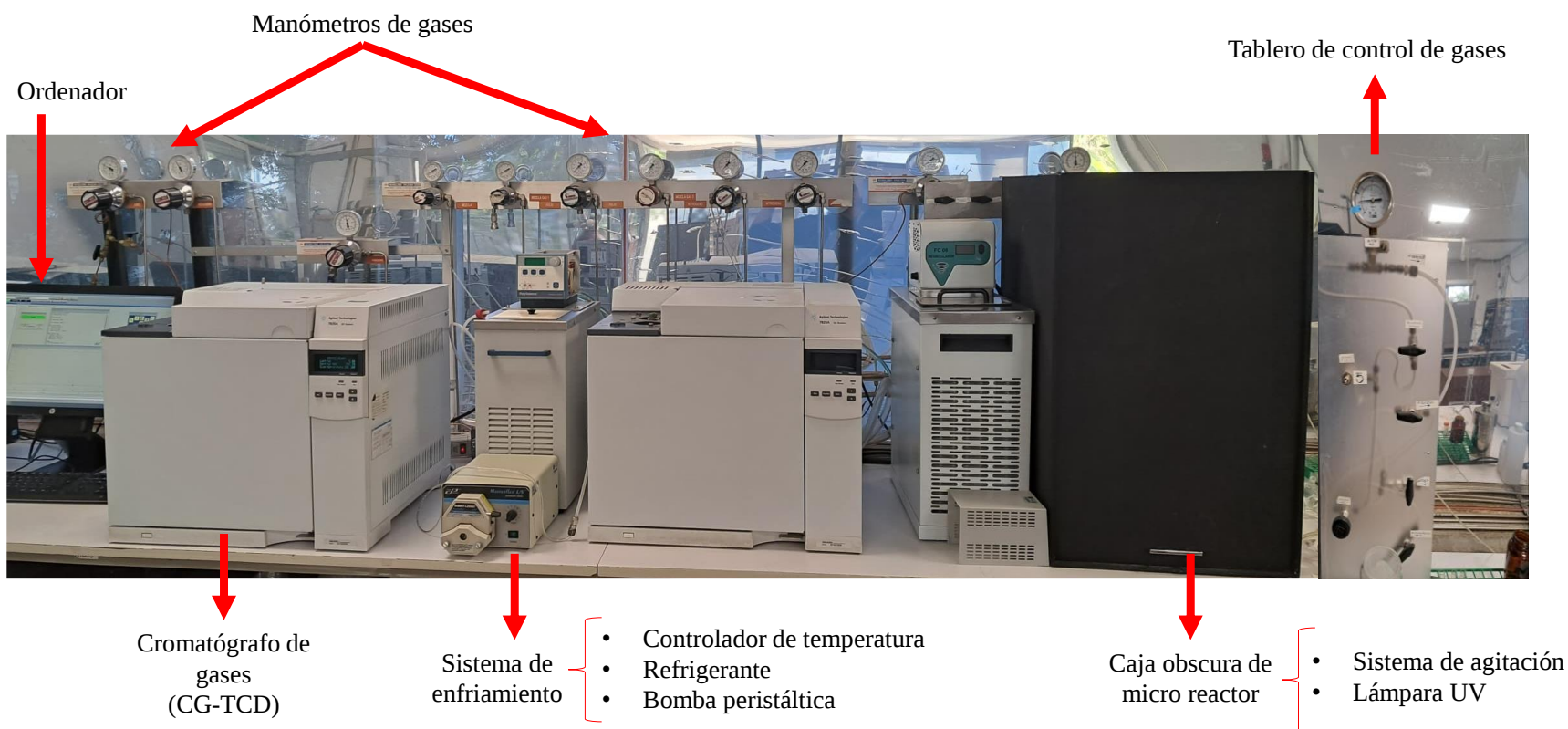


Figura 12. Sistema para el análisis continuo de H_2 mediante cromatografía de gases armado.

3 Pruebas de presión (evaluación de fugas) y establecimiento de una atmósfera libre de O₂ con N₂

Las pruebas de presión y la purga de oxígeno del sistema acoplado se realizan en el siguiente orden:

- Primer prueba de presión para evaluar fugas.
- Purga del oxígeno del sistema utilizando nitrógeno.
- Segunda prueba de presión para evaluar fugas.

Para realizar las tres actividades antes mencionadas, se hace uso del panel de control de gases mostrado en la Figura 13.

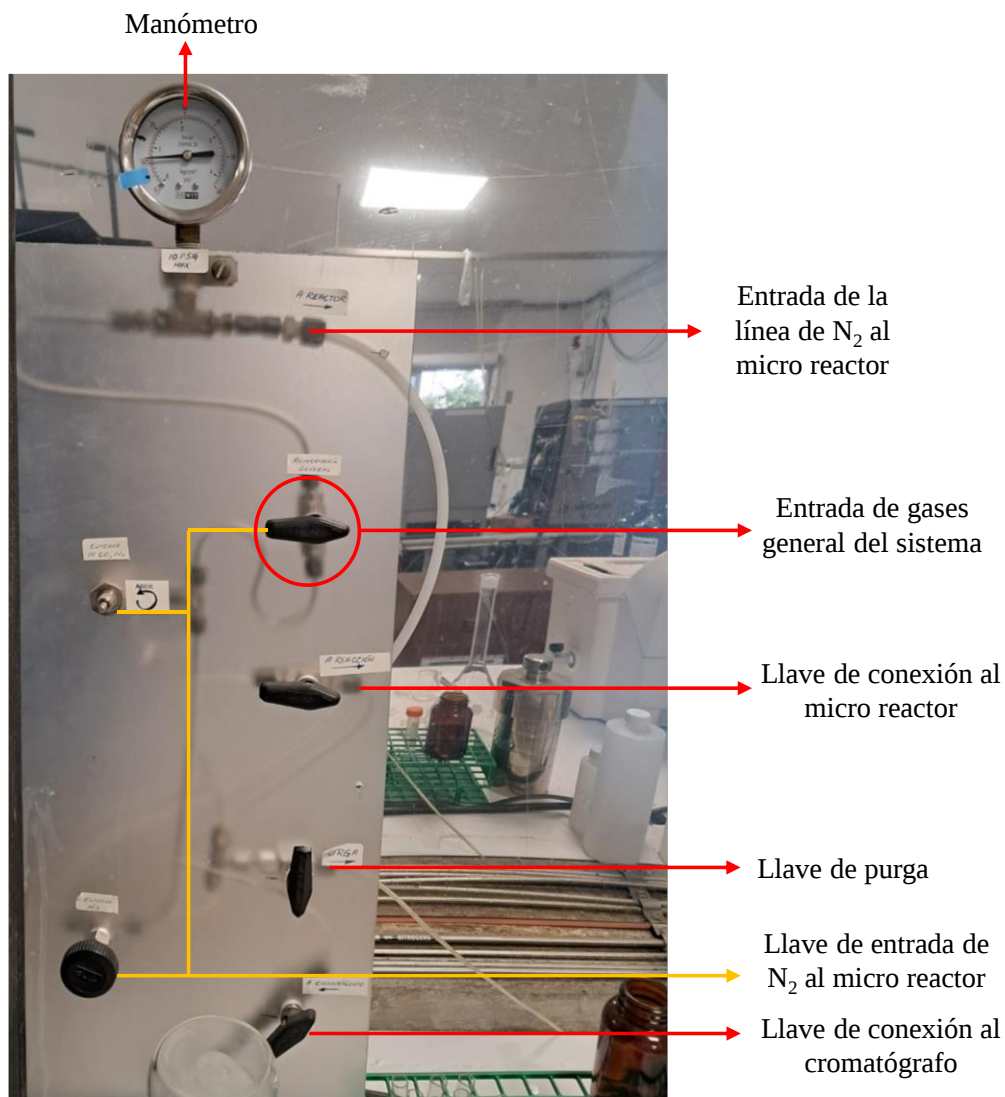


Figura 13. Panel de control de gases.

Primer prueba de presión.

Abrir la válvula de suministro de N_2 de la línea de distribución de gases proveniente de los tanques denominada «**mezcla de gas nitrógeno**» mostrada en la Figura 14. Abrir la válvula hasta alcanzar los 10 psi.

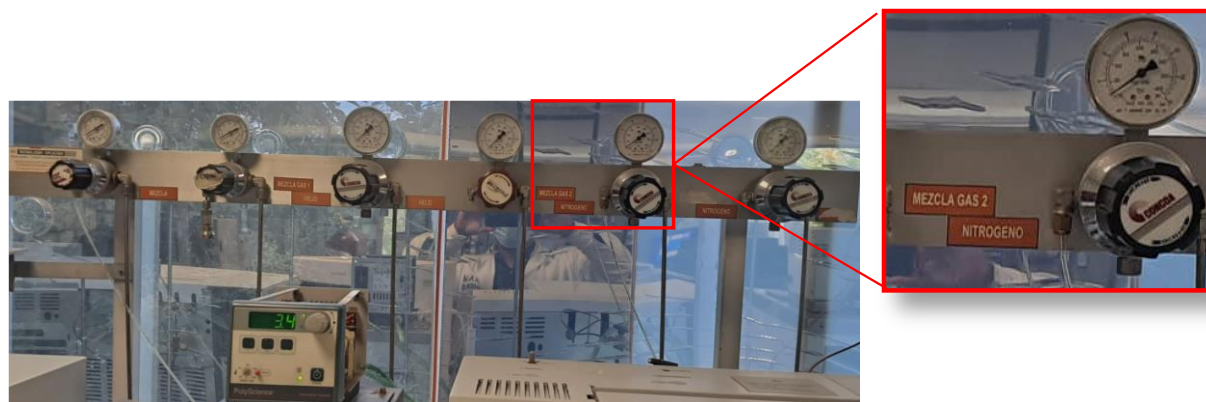


Figura 14. Válvula de suministro de N_2 .

Abrir la llave de entrada de gases general del sistema (Figura 13) hasta que la presión del sistema aumente y el manómetro alcance las 10 psi (indicada en la Figura 15). Una vez alcanzada dicha presión, cerrar la llave de entrada de gases general del sistema y mantenerlo presurizado a 10 psi durante 10 min. Se debe corroborar que la presión se mantenga constante a lo largo del periodo de evaluación. En el caso de presentar una disminución en los niveles de presión, será un indicativo de fuga en el sistema. En tal caso, es imperativo revisar todas las mangueras y conexiones hasta encontrar la fuga y subsanarla.

Eliminación del oxígeno presente en todo el sistema.

Después de que la primera evaluación de fugas haya sido acreditada satisfactoriamente, burbujear el sistema con N_2 para purgar todo el oxígeno almacenado antes de comenzar la reacción de producción de hidrógeno. En este sentido, la manguera colocada en la conexión de entrada de gases al micro reactor (Figura 8) debe sumergirse al menos 2 cm dentro de la mezcla de reacción. Después, abrir la llave de entrada de gases general del sistema y la llave de purga. Burbujear el N_2 con una presión de 4 psi (señalada en la Figura 15) durante 30 minutos.

Segunda prueba de presión

Al terminar los 30 min de burbujeo, retirar la manguera sumergida y efectuar una segunda prueba de presión manteniendo el sistema cerrado. Para ello se deberá cerrar

la llave de purga y presurizar el sistema a 10 psi (Figura 15) durante un lapso de 10 min. Verificar que la presión se mantenga constante.

Una presión no constante sugiere la presencia de fugas, motivo por el cual se deberán revisar las mangueras y conexiones de todo el sistema. El usuario debe tener presente que la presencia de cualquier fuga por muy pequeña que sea siempre representará una fuente de entrada de oxígeno al sistema, por lo que será necesario repetir la purga de N_2 por otros 30 min. **Este paso deberá repetirse hasta que se cumplan las condiciones de la segunda prueba de presión.**

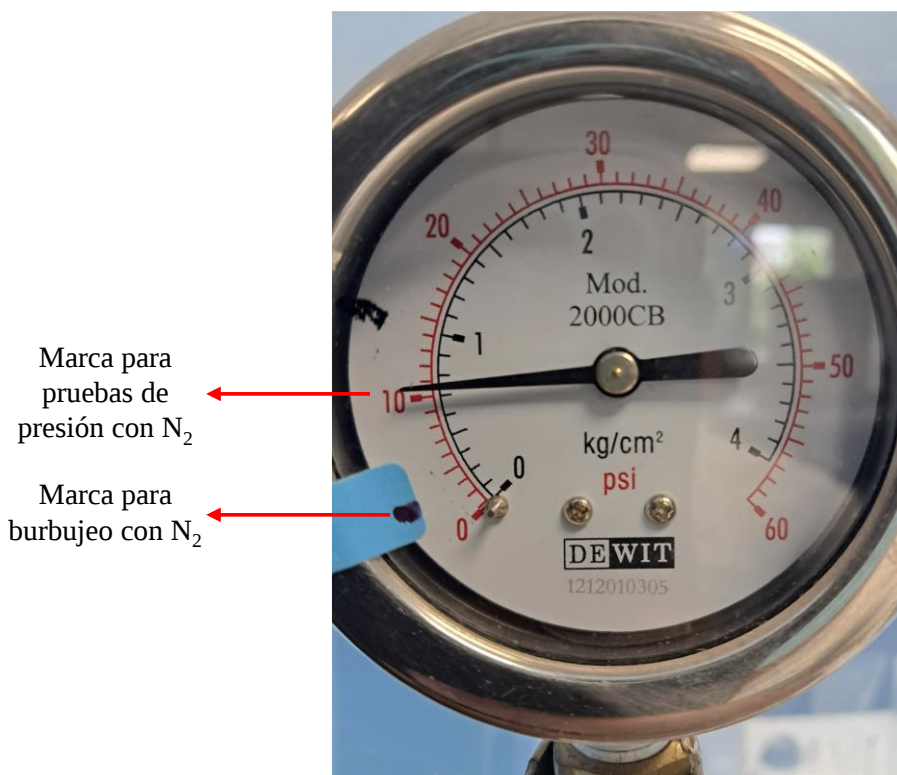


Figura 15. Manómetro del panel de control de gases.

Después de acreditar la segunda prueba de presión, despresurizar el sistema cerrando la llave de entrada de gases general y abriendo la llave de purga hasta observar una presión de 0 psi en el manómetro. Una vez alcanzados los 0 psi cerrar rápidamente la llave de purga para evitar la entrada de oxígeno al sistema. Adicionalmente, reducir la velocidad de agitación a 6 rpm (Figura 8).

Con mucho cuidado colocar la lámpara de irradiación dentro del tubo hasta alcanzar el fondo, conectarla a la fuente de poder y encender (Figura 16). **ESTO INICIARÁ LA REACCIÓN DE PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H_2** (Antes de encender la

lámpara será necesario programar el análisis cromatográfico, tal como se indica en la sección 5).

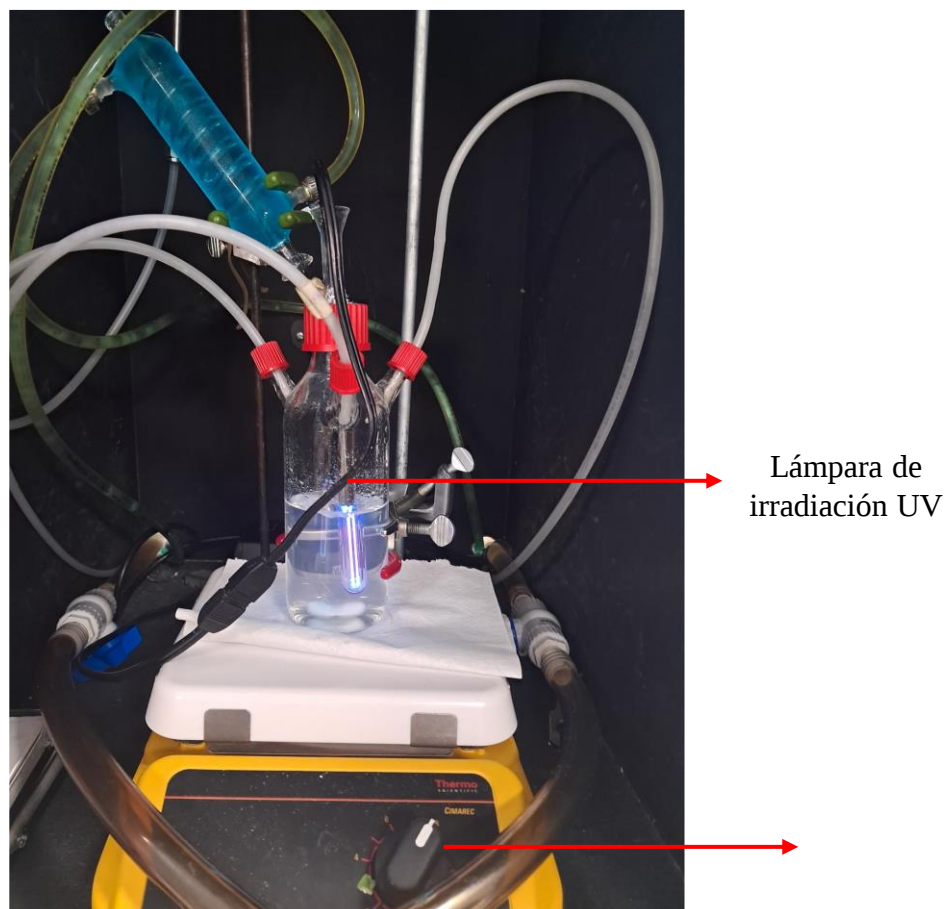


Figura 16. Conexión y encendido de la lámpara de irradiación.

Ya que se encendió la lámpara, cerrar la caja del micro reactor para evitar la entrada de luz al sistema, de modo que la única fuente de irradiación sea la proporcionada por la lámpara.

Finalizado el procedimiento experimental, desmontar el sistema de reacción de acuerdo con lo señalado en la sección 6.

4 Encendido del equipo CG y software utilizado

4.1 Encendido del cromatógrafo 7820A y manipulación del software GCH2 (online y offline)

1. El cromatógrafo se enciende presionando el botón «on/off».

2. Encender la computadora e introducir como usuario **«admin»** y la contraseña **«3000hanover»**.
3. Una vez encendido el cromatógrafo se deberán abrir tres programas/software de control y seguimiento necesarios para el análisis, estos son: **«GCH2 (online)»**, **«GCH2 (offline)»** y **«7820A GC remote control»**; de acuerdo con lo señalado en la Figura 3.

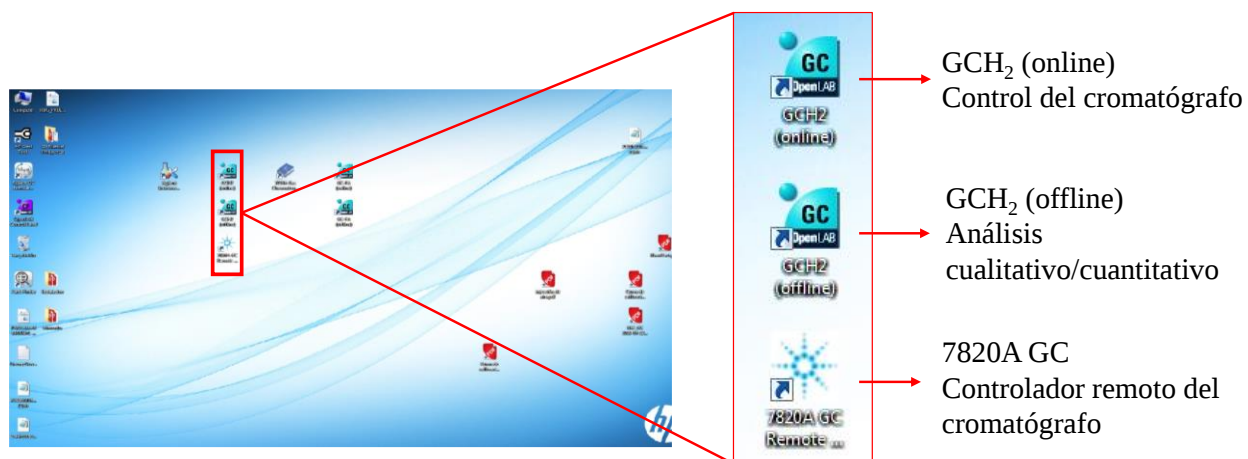


Figura 3. Programas requeridos para hacer el análisis de producción de hidrógeno.

4. Al abrir el programa **«GCH2 (online)»** se observará la pantalla inicial mostrada en la Figura 4. Cuando el equipo se enciende por primera vez, el método por default será **«def_gc»**. Cuando ya se encendió y trabajó con el equipo previamente, el programa cargado será **«BLEED_TEST.M»**. Este programa se utilizará para programar el análisis.

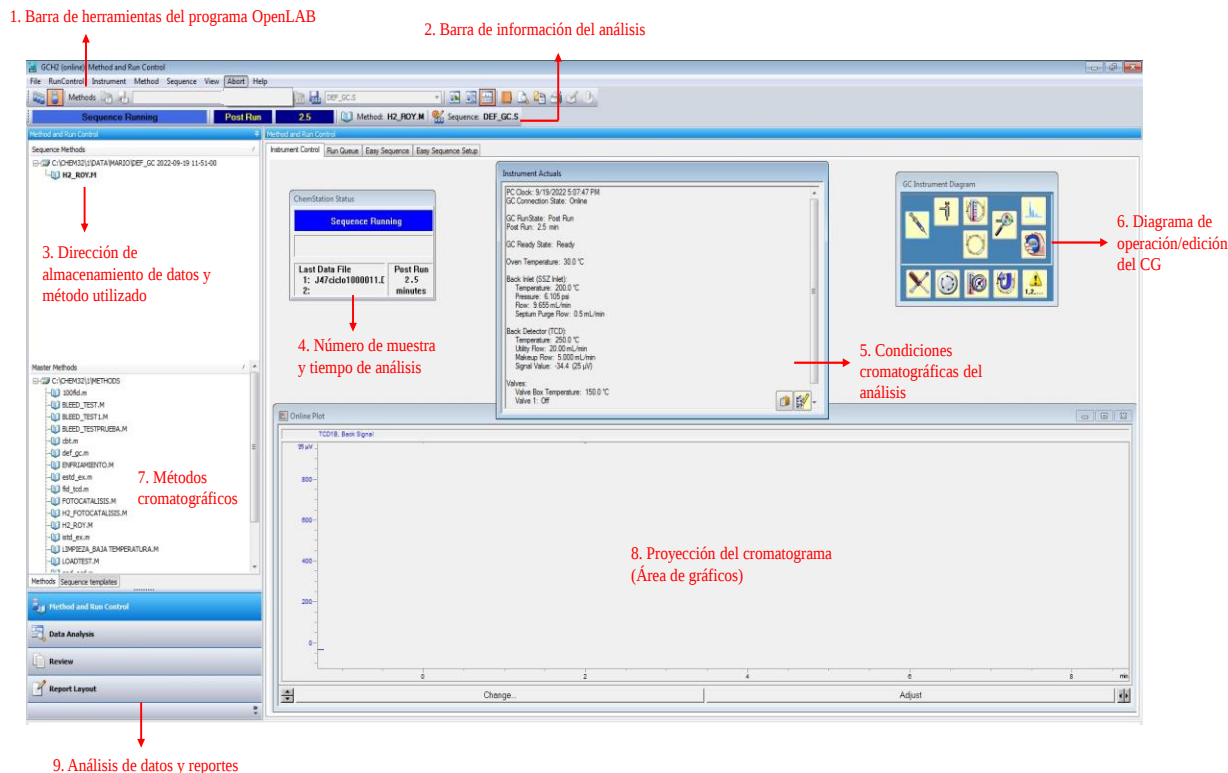


Figura 4. Pantalla correspondiente al programa «GCH2 (online)».

5. Por otra parte, al abrir el programa «**GCH2 (offline)**» se visualizará la pantalla mostrada en la Figura 5. Esta pantalla permitirá al usuario visualizar la información obtenida durante los análisis. Además, este programa también se utiliza para extraer la información generada al final de los análisis.
6. Finalmente, al abrir el programa «**7820A GC remote control**» se observará la pantalla mostrada en la Figura 6. Este programa muestra las condiciones actuales del cromatógrafo y permite modificarlas antes, durante y después de un análisis.

1. Barra de herramientas del programa OpenLAB

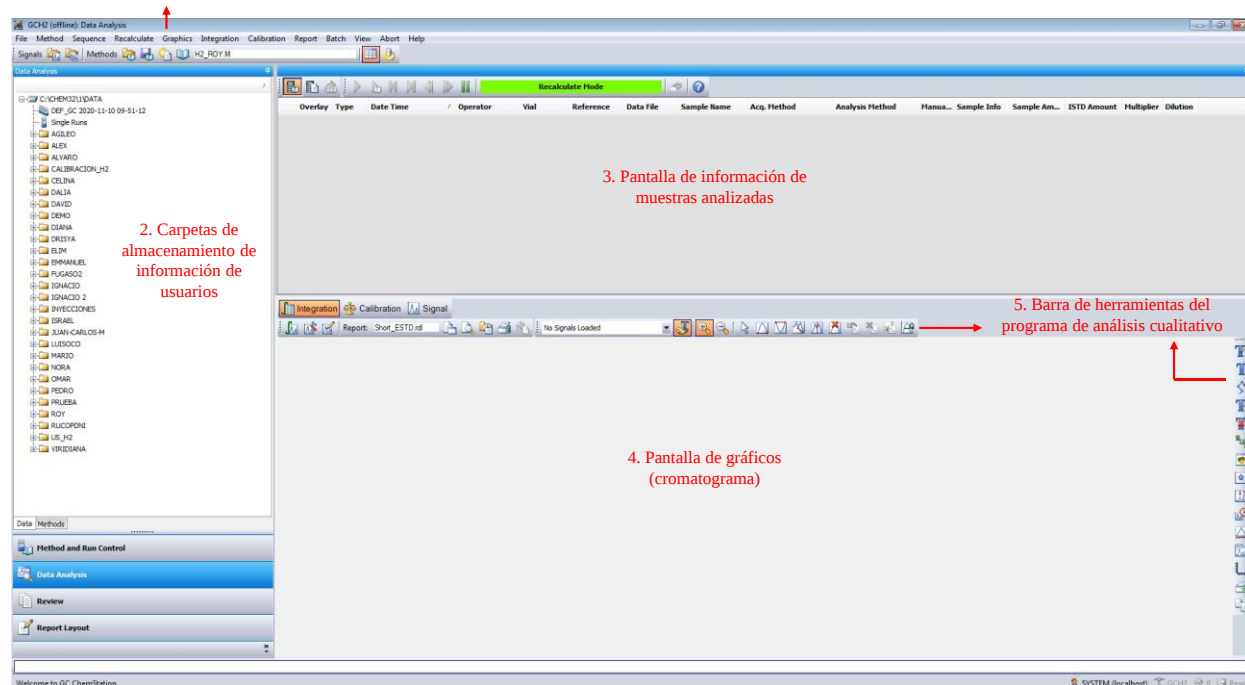


Figura 5. Pantalla correspondiente al programa «GCH2 (offline)».

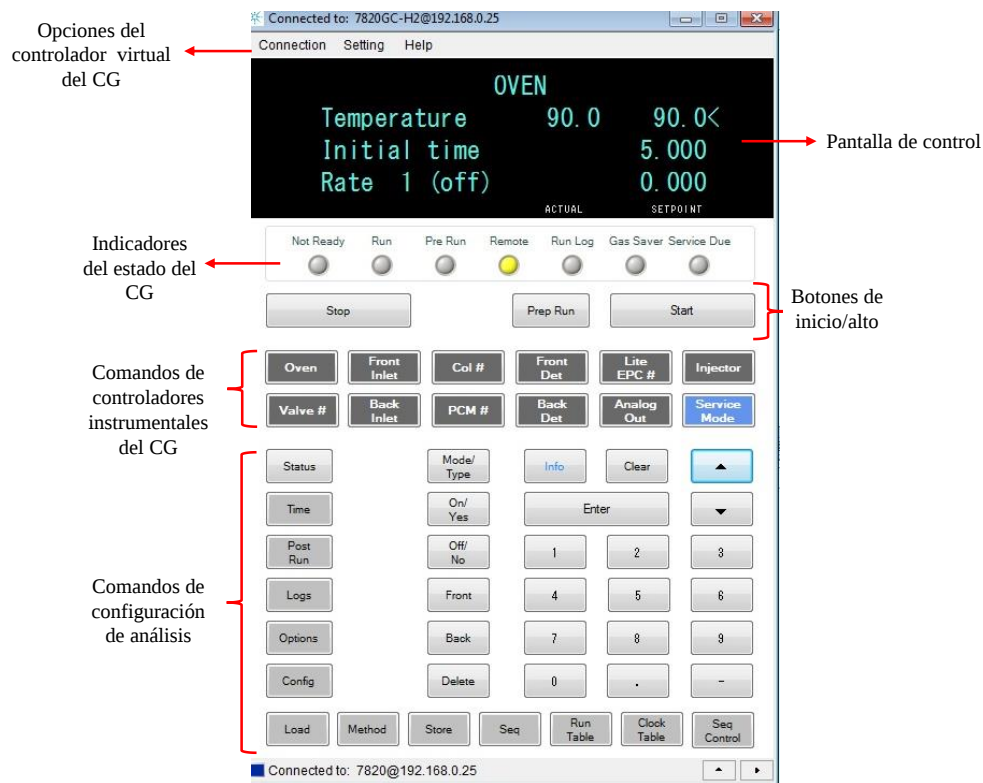


Figura 6. Pantalla correspondiente al programa «7820A GC remote control».

4.2 Establecimiento de las condiciones de operación del cromatógrafo (uso de software)

A continuación, se describirán los pasos a seguir para acondicionar e implementar el método cromatográfico utilizado para la determinación de H₂.

1. Abrir el programa «**GCH2 (online)**», seleccionar el método «**H2_ROY**» y cargarlo dando doble clic en el mouse (Figura 17). Automáticamente, el cromatógrafo ajustará los parámetros instrumentales (por ejemplo: temperatura, flujo, etc.) del método por lo que el estatus del equipo mostrará la siguiente leyenda « **NOT READY** » en color amarillo. El ajuste tardará algunos minutos (30-60 min), una vez alcanzado el estatus del equipo mostrará la leyenda « **READY** » en color verde.

El usuario debe recordar que el cromatógrafo es altamente sensible a la temperatura del laboratorio (± 0.01 °C por cada 1 °C) de modo que a veces requiere de la adaptación de un sistema de enfriamiento externo para mantenerse en 30 °C. El sistema de enfriamiento esta descrito en el Anexo 1 del presente manual.

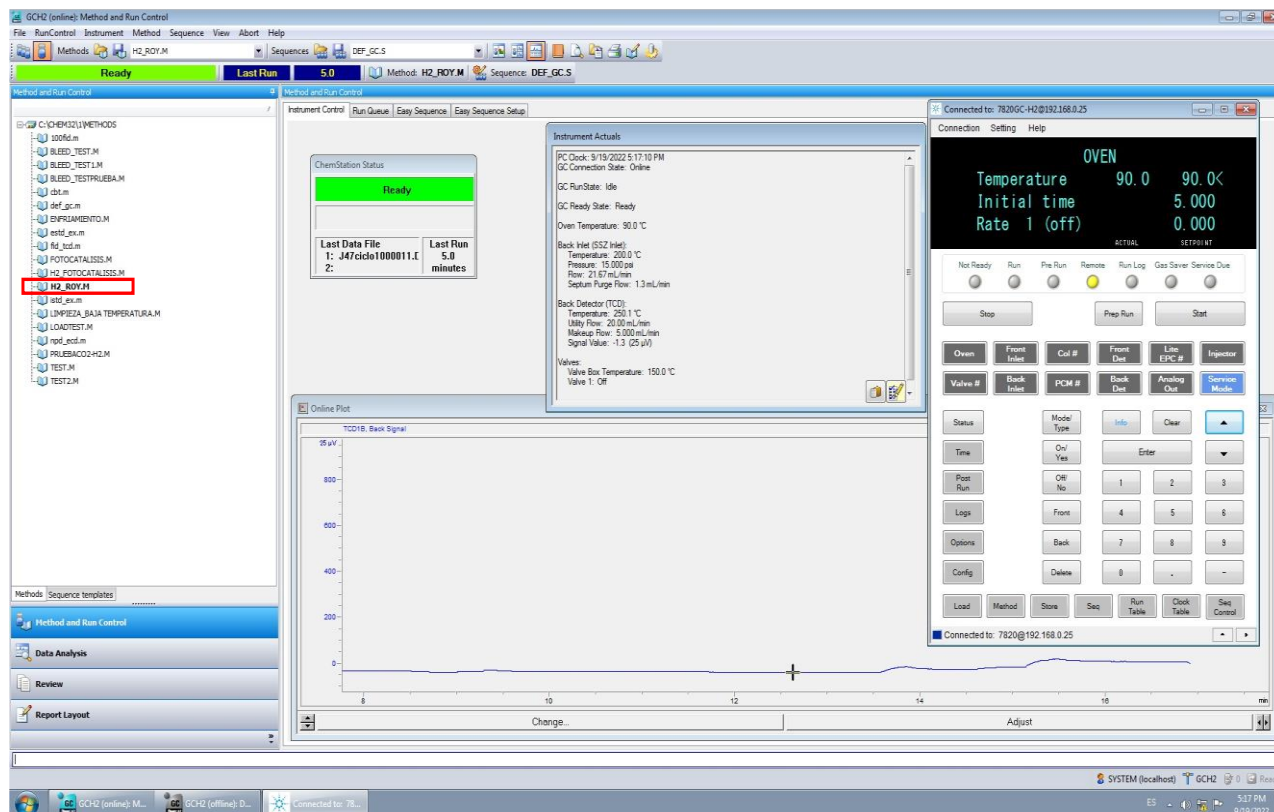


Figura 17. Selección del método «H2_ROY».

2. Una vez cargado y estabilizado el método se deberá verificar que los parámetros instrumentales del método son los adecuados. Los parámetros instrumentales de operación del método son mostrados en la Tabla 1 del Anexo 2 del presente manual.

3. Después deberá seleccionarse la carpeta de almacenamiento de datos, en la cual se colocarán el nombre del usuario y el de las muestras por analizar. Para ello, en la barra de herramientas se le dará click a la opción «**Sequence**» y después en «**Sequence parameters**» (Figura 18). Se abrirá una ventana en donde se seleccionará la secuencia de carpetas de almacenamiento «**Path**» y se verificará la dirección **C:\Chem32\1\DATA**. Posteriormente se seleccionará el Subdirectorio (con el nombre del usuario), se activará la opción «**Prefix counter**» y se escribirán tanto el nombre de la muestra (ej. **Au-TiO₂**) en el espacio correspondiente a «**Prefix**» como la secuencia numérica de las muestras en el contador «**Counter**» (ej. **001**). Una vez que se llenan estos datos, se le dará click al botón «**OK**».

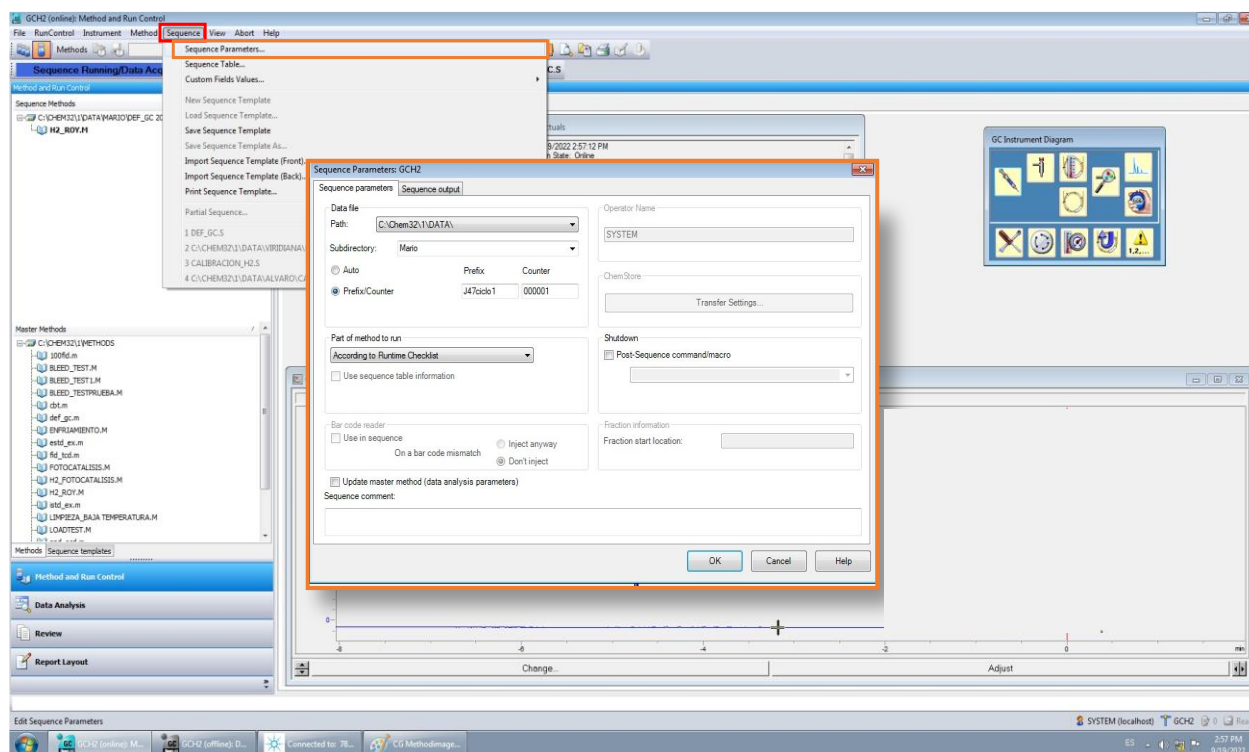


Figura 18. Opción «Sequence» para crear la carpeta de almacenamiento de datos donde se escribe el nombre y número de la muestra.

4. Crear el template de inyección automática de muestras de un lote. Para ello, en la barra de herramientas se le dará click a la opción «**Sequence**» y después en la opción «**Sequence Table**» donde se abrirá una ventana que permite configurar la lista de

inyecciones (Figura 19). En esta ventana se le dará click a la opción «**Insert/FillDown Wizard**».

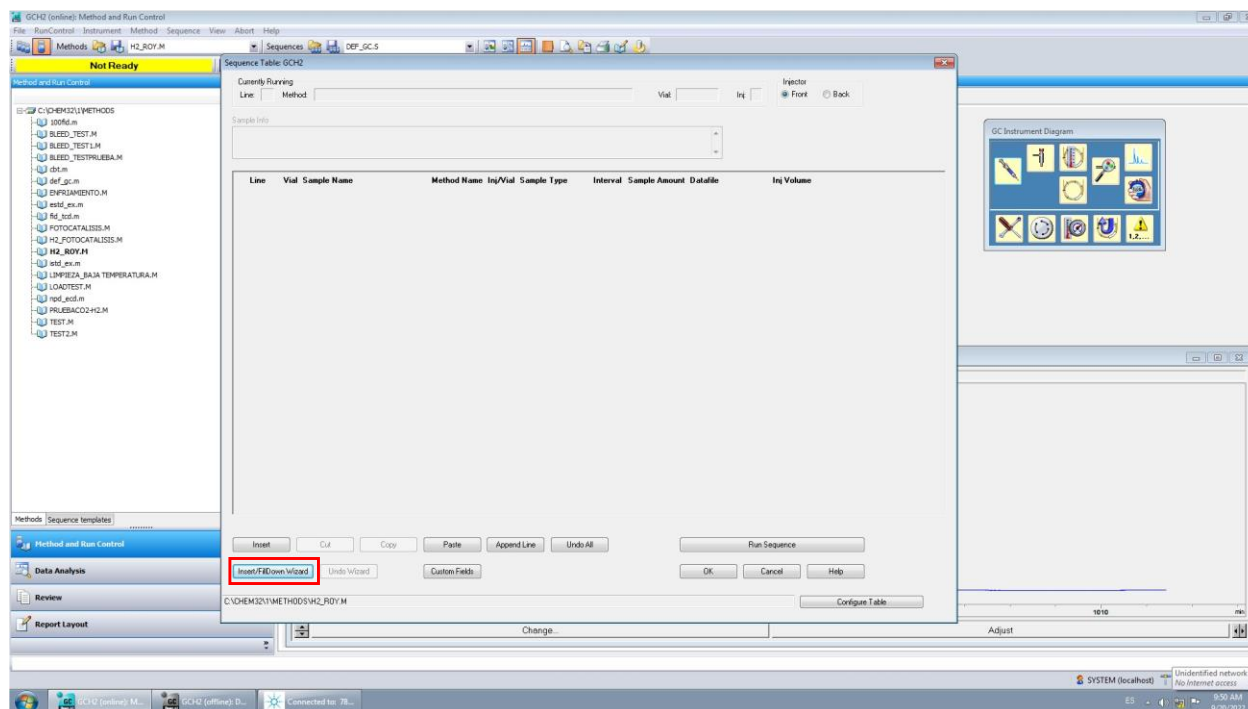


Figura 19. Creación de la lista de muestras por inyectar.

La opción «**Insert/FillDown Wizard**» abrirá otra ventana (**Sequence Table**) en donde se deben establecer los datos de la secuencia de muestras, estos datos son: a) Number of lines to insert, b) Starting location, c) Increment by, d) Method name, e) Sample name, f) Inj/Location y g) Inj. volume, mostrados en la Figura 20 y resumidos en la Tabla 1. Una vez que se han llenado los campos requeridos dar click en «**OK**».

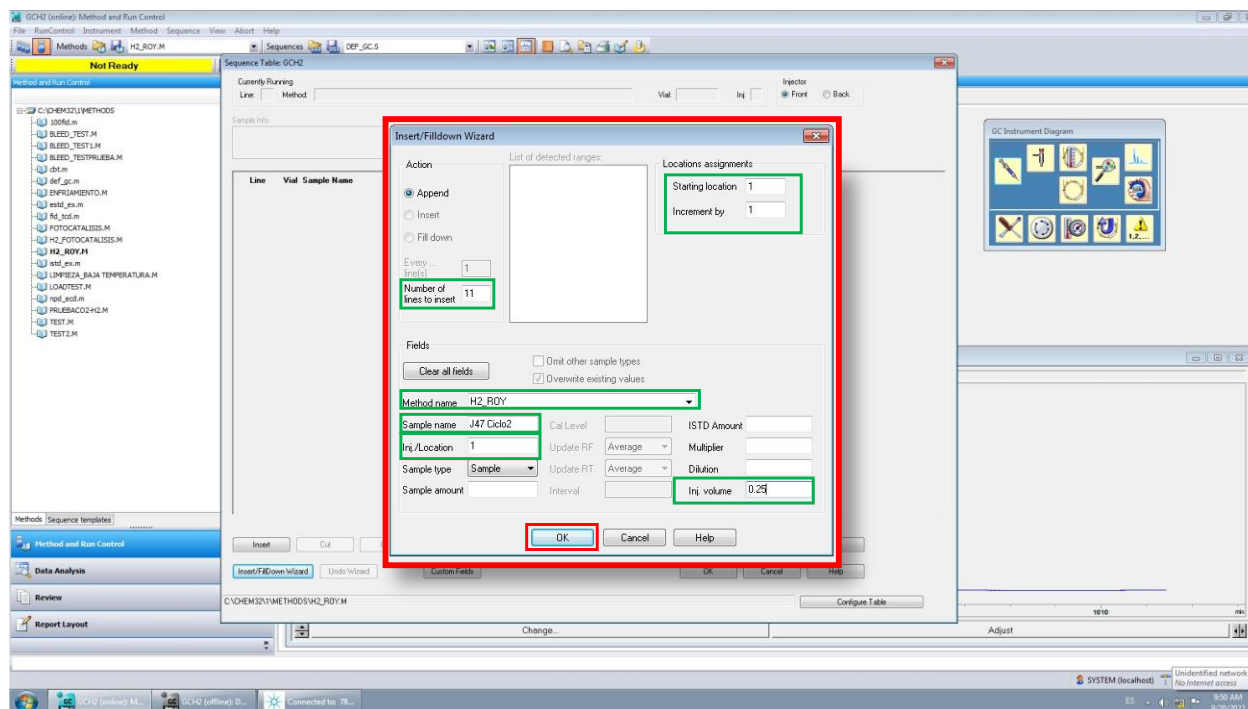


Figura 20. Pantalla de inserción de datos para crear la secuencia de análisis.

Tabla 1. Parámetros por llenar en la pantalla «Insert/FillDown Wizard»

Parámetros	Llenado de datos
Number of lines to insert	11
Starting Location	1
Increment by	1
Method Name	H2_ROY
Sample name	Ej. AuTiO2, SrTiO
Inj./Location	1
Inj. volume	0.25

La creación de la secuencia retornará a la ventana de «**Sequence Table**» pero mostrará la secuencia de inyecciones automáticas.

5. Para iniciar los análisis solamente debe darse click en el botón «**Run Sequence**» (Figura 21). **Antes de iniciar la secuencia de análisis, se deben**

realizar las pruebas de presión (evaluación de fugas) descritas en la sección 4.

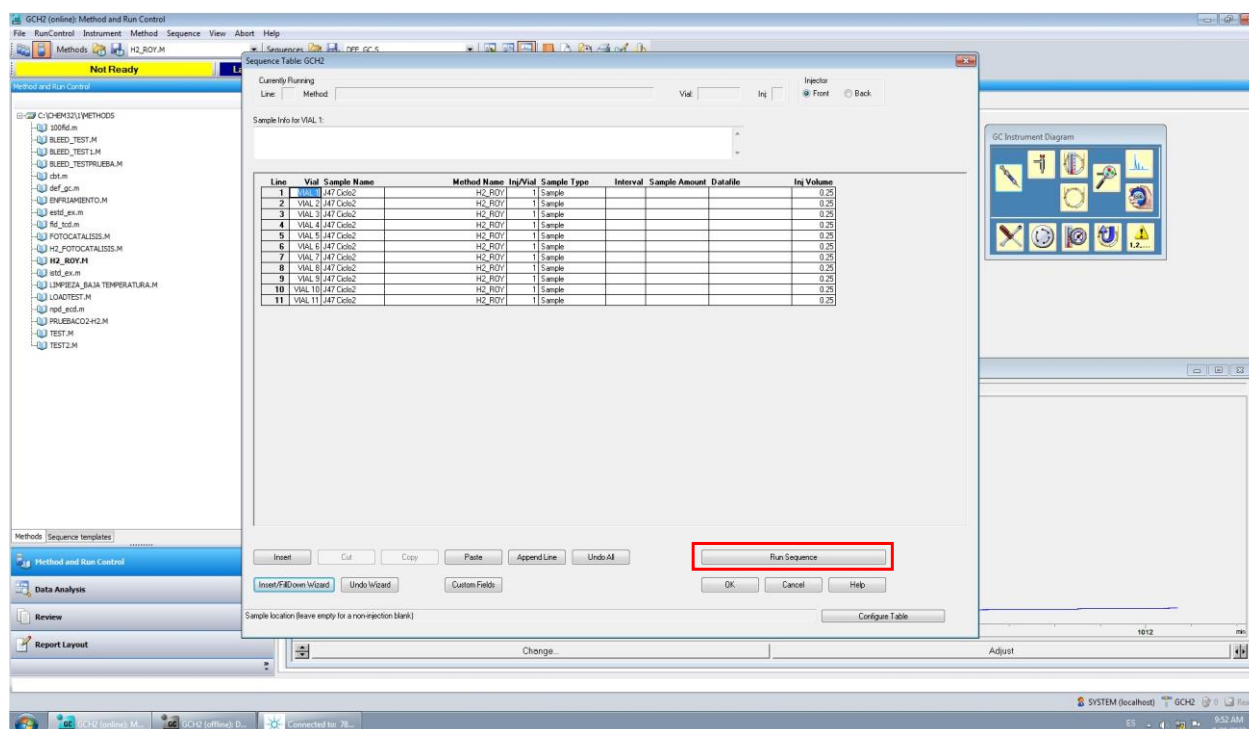


Figura 21. Pantalla *Sequence Table* con la lista del análisis cromatográfico.

6. Durante el periodo de análisis se debe monitorear el buen funcionamiento de todo el sistema y la reacción por medio del programa «GCH2 (offline)» tal como lo describe la sección 7.

5 Desarmado del sistema de micro reacción con el cromatógrafo de gases, limpieza y reacondicionamiento del cromatógrafo

Una vez concluida la secuencia de análisis programada para monitorear la reacción de producción de hidrógeno, se debe desmontar el acoplamiento entre los sistemas de agitación, reacción y cromatográfico. Este último, deberá someterse a un método de reacondicionamiento de columna previo a otro análisis cromatográfico.

5.1 Limpieza de los materiales de vidrio

1. La trampa para gases con perlas de gel de sílice se desconectará del sistema de recirculación y se secará en la mufla con una temperatura de 80 °C durante toda la noche.

2. La mezcla de reacción metanol/agua se desechará en el bote de residuos pertinente.

3. El reactor de vidrio, la barra de agitación magnética y el tubo protector de la lámpara se deberán lavar con agua corriente y desionizada o bien tridestilada **SIN JABÓN**. Para ello se recomienda aplicar 2 ciclos de lavado de 1 minuto cada uno usando el sonicador con agua corriente y posteriormente 1 ciclo de lavado más con agua desionizada/tridestilada. Terminados los lavados, se deberá dejar el material secando a temperatura ambiente para el próximo análisis.

5.2 Reacondicionamiento de la columna cromatográfica

Después de un día de trabajo, la columna se deberá reacondicionar por dos razones: 1) desorber las sustancias que pudieran quedar retenidas durante el análisis y 2) reactivar los sitios de adsorción de la columna cromatográfica y mantener la repetibilidad en los análisis. Para llevar a cabo este proceso es necesario utilizar tanto el programa «**GCH2 (online)**» como el programa «**7820A GC remote control**».

En el programa «**7820A GC remote control**» el usuario deberá ubicar y dar clic en la opción «Oven». Posteriormente, haciendo uso del teclado virtual se aumentará gradualmente la temperatura de 30 a 200 °C. La temperatura del horno deberá ser incrementada cada 30°C hasta que el equipo indique que está listo (generando el mensaje «**READY**» en color verde, el cual se podrá observar en la barra de estatus del programa «**GC (online)**»). El motivo por el cual la temperatura del horno es incrementada de forma controlada se debe a que el cambio abrupto de la temperatura del horno puede ocasionar la ruptura de la columna. Además, el usuario también debe considerar que por la columna siempre está fluyendo argón lo que evita el sellado de esta cuando el horno está a 200°C.

Alcanzados los 200°C de temperatura en el horno del cromatógrafo, se cargará el método de reacondicionamiento de la columna «**BLEED_TEST.M**», se debe esperar hasta que la barra de estatus del CG muestre el mensaje «**READY**» y se dejará cargado el método por un lapso de al menos 12 h previo al siguiente análisis. Los parámetros instrumentales del método «**BLEED_TEST.M**» se muestran en la Tabla 2 del Anexo 2.

6 Seguimiento de la reacción de H₂ (OpenLAB CDS offline)

El avance de la reacción de producción de H₂ puede y debe ser monitoreada en el programa «**GC (offline)**» (Figura 22) conforme se describe a continuación.

1. Abierto el programa «GC (offline)» hacer doble click en la opción «*(in progress)DEF-GC fecha*» en la pantalla de carpetas de almacenamiento de datos de usuario (marcada con un recuadro rojo, Figura 22) para actualizar el programa y hacer el seguimiento de la reacción en tiempo real (Figura 22).
2. Dar doble click en el número de la muestra que se está monitoreando en la pantalla correspondiente a la lista de muestras analizadas en tiempo real (marcado con un recuadro azul, Figura 22) y el programa automáticamente abrirá el cromatograma (recuadro verde, Figura 22), también desplegará un cuadro con información de la muestra (recuadro morado, Figura 22) y un cuadro con la información cuantitativa de la muestra (cuadro naranja, Figura 22).

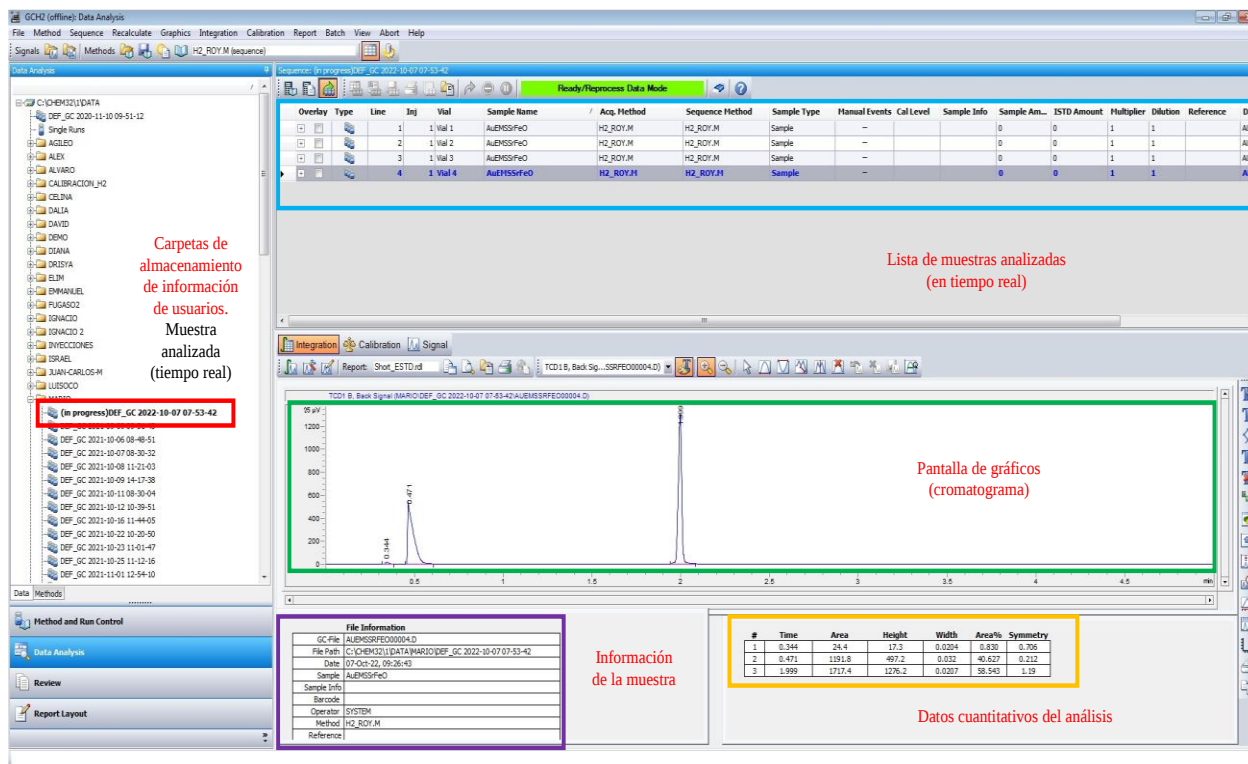


Figura 22. Programa «GC (offline)» para monitorear la reacción de H₂.

A lo largo del análisis se deben verificar en el cromatograma los siguientes puntos:

En la primera inyección solamente se deben observar dos picos cromatográficos correspondientes a nitrógeno y argón. La aparición de cualquier otro pico es indicativa de una fuga del sistema. En caso de haber oxígeno en el sistema, se observará un tercer pico +con un tiempo de retención de 0.367 min. Si se observa la aparición de esta especie, se debe **SUSPENDER** la reacción y volver a realizar las pruebas de fuga y el purgado con N₂ (procedimiento descrito en la sección 4).

A partir de la segunda inyección y siempre que el catalizador promueva la producción de H_2 ; el cromatograma generado deberá mostrar tres picos cromatográficos cuyos tiempos de retención (tr) deben ser constantes (variación $< 2\%$, equivalente a ± 0.01 unidad de tiempo). Los tiempos de retención son: hidrógeno (0.344min), nitrógeno (0.467 min) y argón (2.001 min). Tal como se observa en la Figura 23.

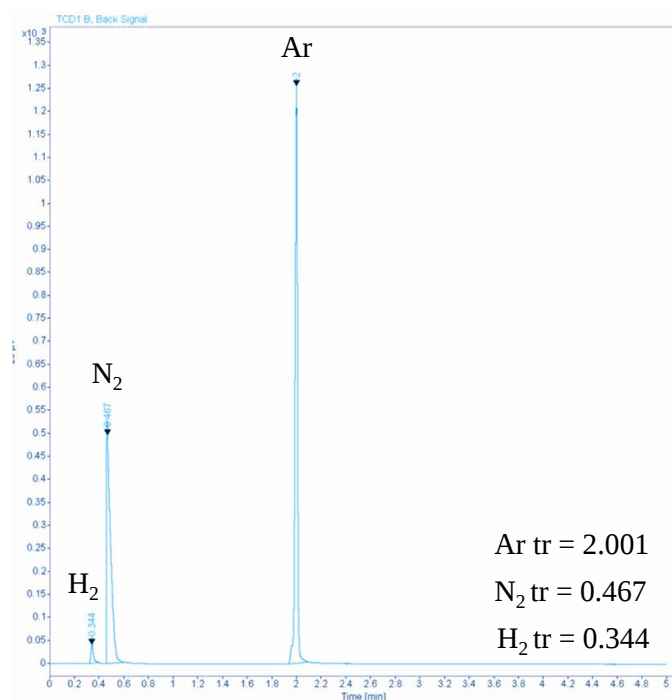


Figura 23. Cromatograma esperado durante el seguimiento de la reacción de producción de hidrógeno y su determinado mediante CG-TCD.

Con los resultados de las áreas asociadas (señal analítica) al pico cromatográfico de hidrógeno, se construirá una curva de calibración del tipo estándar externo, capaz de correlacionar la cantidad de hidrógeno producido (μmol) con la señal analítica asociada (área). Los cálculos numéricos son mostrados en la sección 7.

En la Figura 24 se presenta un diagrama de flujo general sobre el procedimiento expuesto en el presente manual para la producción y determinación de hidrógeno mediante un sistema de micro reacción fotocatalítico acoplado a cromatografía de gases

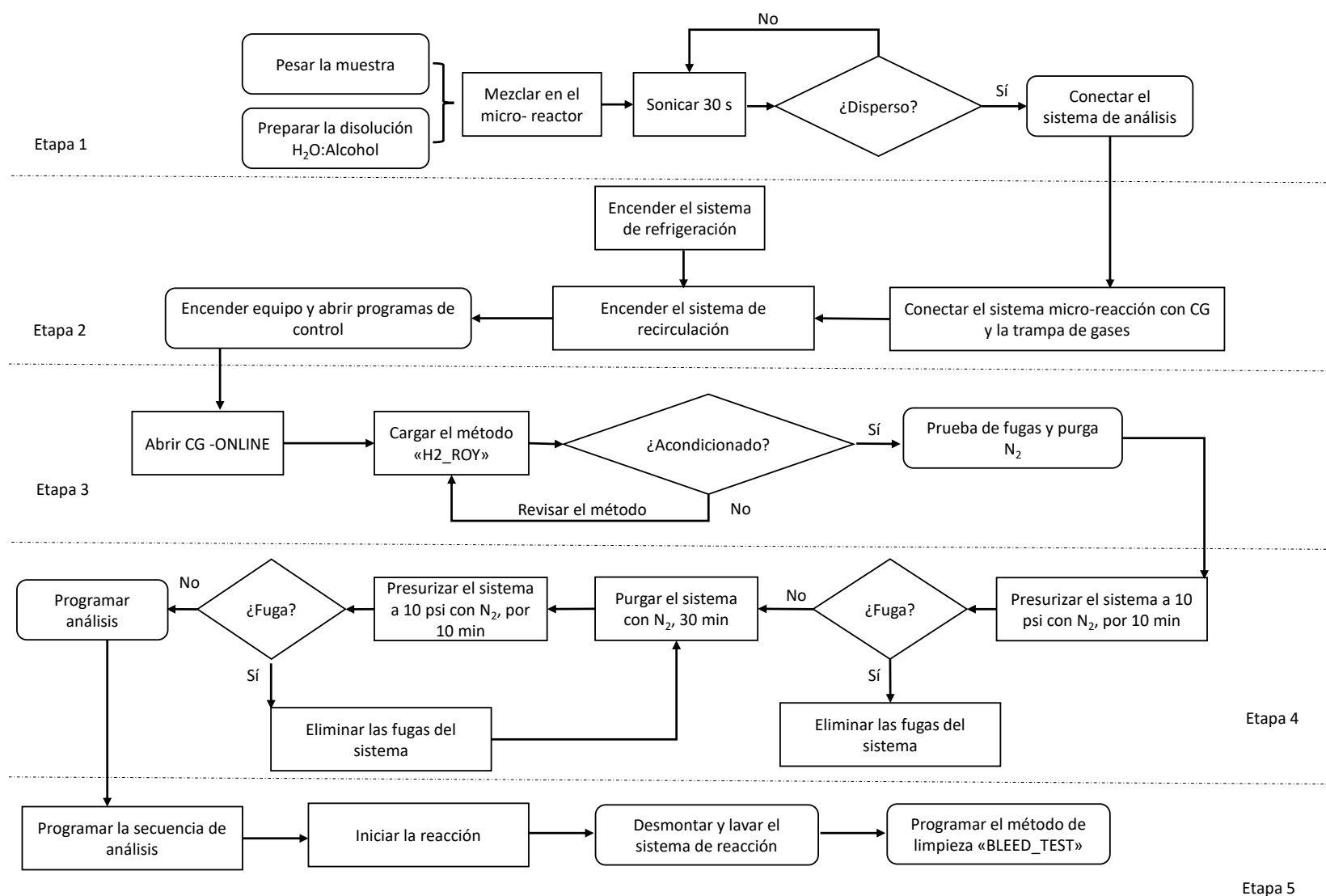


Figura 24. Diagrama de flujo del procedimiento de producción y determinación de hidrógeno en un sistema de micro reacción catalítico

7 Tratamiento de los resultados

7.1 Construcción y uso de curvas de calibración

La señal analítica de la reacción de producción de hidrógeno obtenida en el cromatógrafo está en unidades de área (u.a.), la cual, representa la integración del área bajo la curva del pico cromatográfico correspondiente al hidrógeno. Esta área cromatográfica es transformada a cantidad de materia (μmol) a través de una ecuación lineal generada a partir de un gráfico de calibración externa entre: el área del pico cromatográfico (eje de las Y) y la cantidad de materia inyectada al cromatógrafo (eje de las X) tal como lo muestra la Figura 24. La construcción de la curva cromatográfica se hizo bajo las siguientes consideraciones:

- El hidrógeno al ser un gas ligero que se analiza en condiciones de temperatura y presión bajas se relaciona con la cantidad de materia mediante la ecuación del gas ideal (Ecuación 1). La cantidad de H_2 se obtiene al despejar la cantidad de materia en la Ecuación 1 hasta obtener la Ecuación 2.

- Las unidades de la ecuación de gas ideal son: T = temperatura (en grados kelvin, K), V = es el volumen total o volumen muerto (L) que incluye los siguientes volúmenes: volumen del micro reactor, volumen de la trampa de humedad, volumen de las mangueras de conexión y las tuberías del cromatógrafo, P = presión del sistema (en unidades atmosféricas atm), R = la constante universal de los gases ideales ($0.08205 \text{ atm L/mol K}$) y n = la cantidad de materia (mol).

- La temperatura se obtiene con un termómetro digital, la presión es medida en el manómetro de suministro de hidrógeno, el volumen del micro reactor y la trampa se obtienen del fabricante, mientras que, el volumen de las mangueras y tuberías se calcularon con un calibrador de Vernier y la longitud de estas.

- El único parámetro manipulado por el usuario es la presión manométrica del suministro de hidrógeno, la cual, se modificará dependiendo de la cantidad de H_2 que se desea inyectar en el sistema.

- Para facilitar las operaciones matemáticas se recomienda transformar los moles de H_2 en unidades micro molares (μmol) a través del factor de conversión de unidades ($1 \text{ mol} = 1000 \mu\text{mol}$).

- Para construir la curva de calibración, se realizaron 11 inyecciones dentro del intervalo de presiones comprendido entre 0-8.75 psi o bien 0-0.6 atm. Este intervalo corresponde a un intervalo micro molar comprendido entre 0-3526 μmol de H_2 .

Con los resultados de área cromatográfica obtenidos para cada cantidad de H_2 inyectada, se construyó un gráfico de cantidad de H_2 (eje de las X) vs área

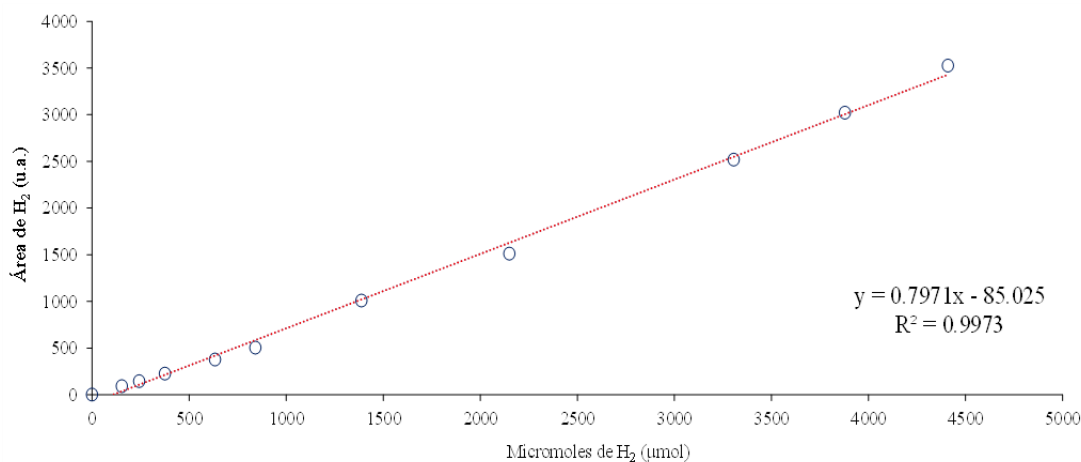
cromatográfica (eje de las Y), y haciendo uso de algún programa de tratamiento de datos numéricos, por ejemplo: Excel, Origin , Statgraphics, entre otros es posible obtenerla curva de calibración y la ecuación de la recta correspondiente Figura 24 y la Ecuación 3.

Es fundamental evaluar la linealidad de la correlación generada, esto se puede hacer mediante las siguientes pruebas: 1) Inspección visual de la linealidad dentro del intervalo de concentraciones de la curva de calibración, ya que pueden existir intervalos lineales dinámicos y 2) Cálculo del coeficiente de correlación (r) mediante la prueba de mínimos cuadrados, el cual es aceptable cuando $r = 0.99$ dentro del intervalo de concentraciones evaluado. **En el caso de tener dudas, el usuario deberá acudir con el Técnico Académico responsable.**

Determinada la ecuación de la recta, esta será utilizada para transformar las áreas cromatográficas de H_2 a cantidad de H_2 durante el seguimiento de la reacción fotocatalítica al despejar la cantidad de H_2 (μmol) de la Ecuación 3, hasta obtener la Ecuación 4 (Figura 24). Donde: A = área del pico cromatográfico (u.a.), C = cantidad de H_2 producido, m = pendiente de la recta y b = ordenada de la recta.

$$PV = nRT \text{ ----- Ecuación 1}$$

$$n = PV/RT \text{ ----- Ecuación 2}$$



$$A = mC + b \text{ ----- Ecuación 3}$$

$$C = (A - b)/m \text{ ----- Ecuación 4}$$

Figura 24. Ecuaciones y curva de calibración externa utilizadas para el seguimiento de H₂ en la reacción fotocatalítica.

7.2 Construcción de cinéticas de producción de hidrógeno

Las cinéticas de producción de H₂ conducidas por acción de un fotocatalizador se construyen al graficar la cantidad de H₂ producida (eje de las Y) en función del tiempo de reacción (eje de las X). En la metodología establecida, el método cromatográfico utilizado permite inyectar una muestra cada 30min a lo largo de 6 u 8 h (Figura 25), así que las cinéticas de producción de H₂ se grafican comparativamente para estudiar la efectividad de distintos fotocatalizadores.

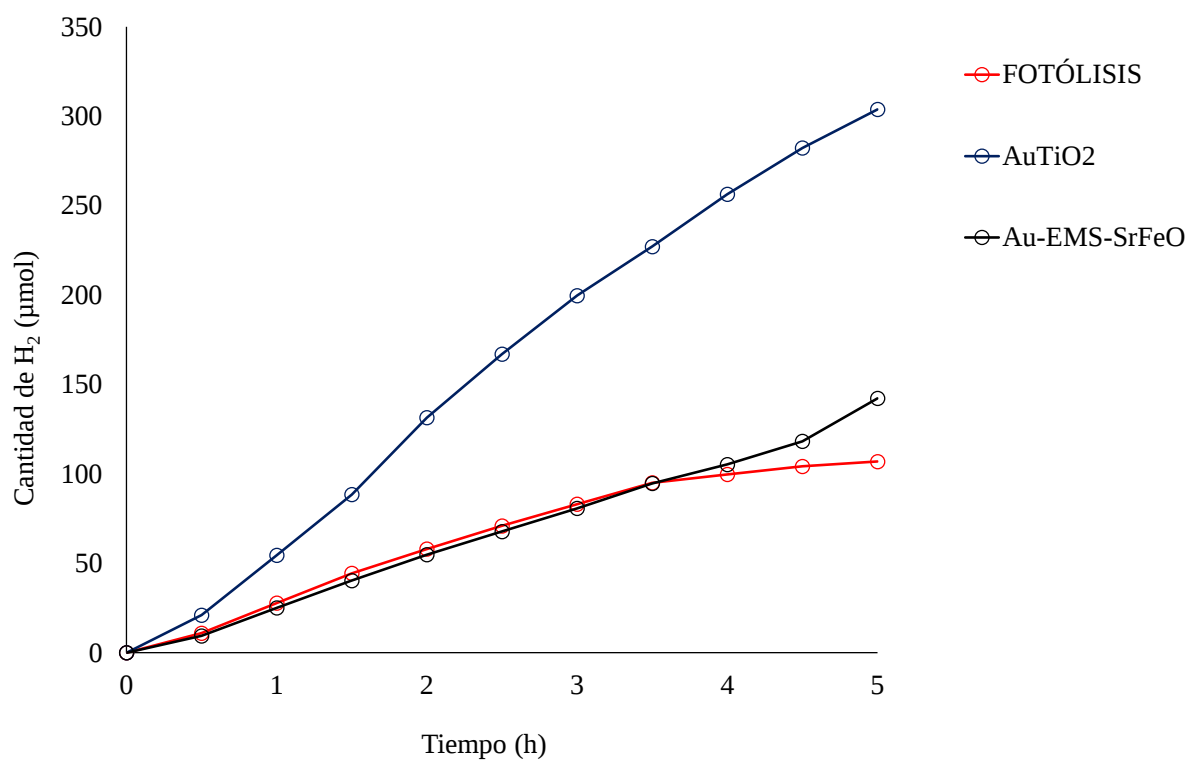


Figura 25. Cinéticas de producción de hidrógeno. Comparación en la producción de H_2 de 2 fotocatalizadores y una reacción de fotólisis.

8 ANEXO 1

El sistema de aire acondicionado utilizado para enfriar el CG cuando la temperatura del laboratorio es alta es mostrado en la Figura A1. Como se puede apreciar el sistema de aire acondicionado consta de: 1) las ventanillas para direccionar el aire (Figura A1a), 2) el panel de control en la parte superior (Figura A1b), 3) la puerta lateral para adicionar agua (Figura A1c).

Para un óptimo funcionamiento durante el enfriamiento se recomiendan las siguientes acciones:

- Operar el aire acondicionado en la máxima velocidad de expulsión de aire.
- Accionar el botón de «Frío»
- Adicionar agua fría al equipo y en caso de ser necesario adicionar hielo a través de la puerta lateral.



Figura A1. Aire acondicionado. a) aire acondicionado visto de forma frontal, b) botones de control del equipo, c) compuerta lateral para introducción de agua.

El aire acondicionado deberá ser colocado a la altura del CG y deberá expulsar el aire hacia la puerta superior y la puerta lateral del CG (tal como se muestra en la Figura B1). Esto con el fin de sacar el aire caliente del equipo en las zonas correspondientes al horno del CG.

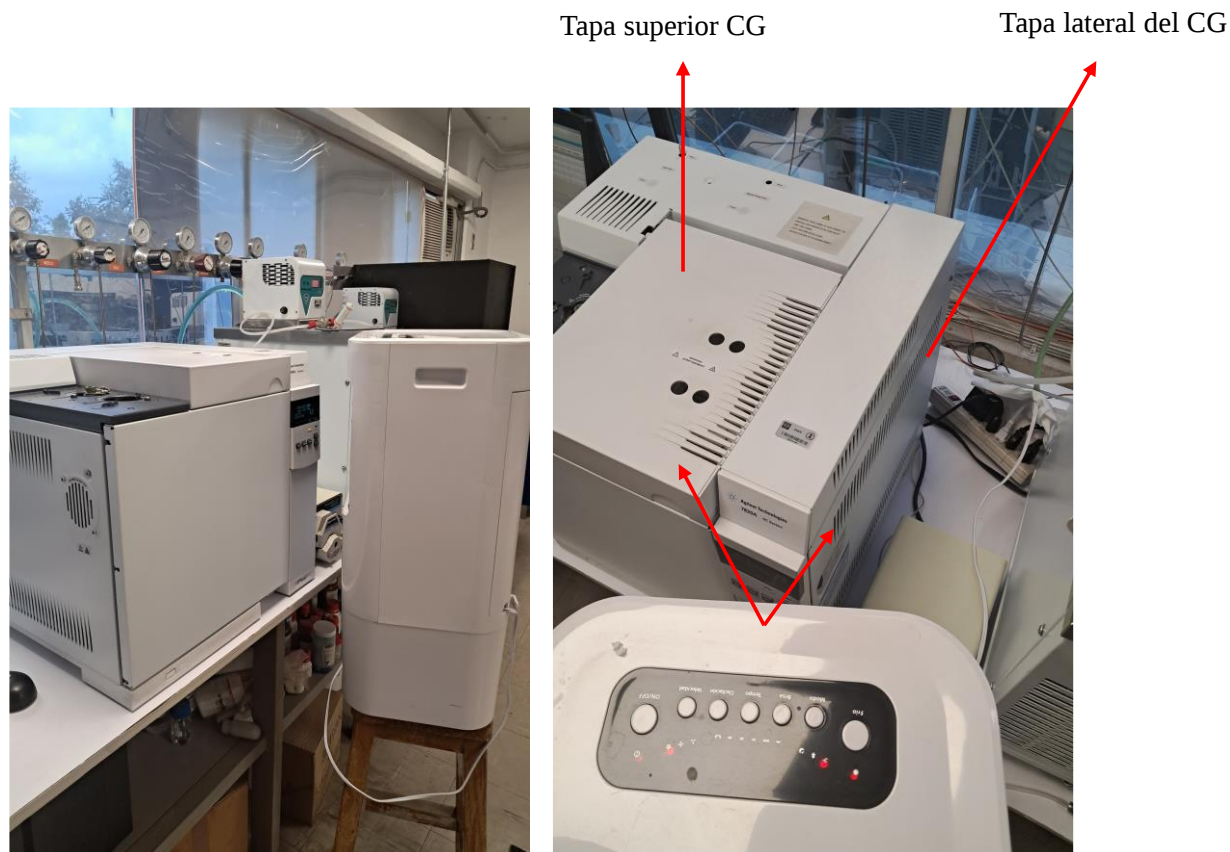


Figura B1. Posición del aire acondicionado frente al cromatógrafo.

9 ANEXO 2

Tabla 1. Parámetros instrumentales de operación del cromatógrafo al trabajar con el método «H2_ROY»

Parámetro	Condiciones
Injector	(No injector)
Valves (válvula inyección)	Heater on 150 °C, Load Time 0.5 min, Inject Time 0.5 min
Inlets (entrada)	Heater on 200 °C, Pressure on 15 psi, Split mode on (15:1) split ratio, Split flow 26.87 mL min ⁻¹
Columns (columna)	IN: Back inlet, OUT: Back detector TCD, Control mode on, flow 1.7911 mL min ⁻¹ , Pressure 15 psi, Average velocity 33.813 cm sec ⁻¹ , Hold-up time: 1.4787 min, Constant pressure, Post run: 6.1052 psi
Oven (horno)	Oven temp on 30 °C, Hold Time 5 min, Run Time 5 min, Equilibration Time 1min, Maximum oven temperature 300 °C, Post Run Temperature 30 °C, Post Run Time 25 min
Detector (TCD)	Heater on 250 °C, Reference flow on 20 mL min ⁻¹ , Makeup flow (N ₂) 5 mL min ⁻¹ (Does not affect makeup flow on), Filament on -33.4 (25 µV), Negative Polarity on
Signals	Back Signal TCD, 20 Hz Data rate, 0.01 min, Min Peak Width, Zero & Save on

Tabla 2. Parámetros instrumentales de operación del cromatógrafo al trabajar con el método «**BLEED_TEST.M**»

Parámetro	Condiciones
Injector	(No injector)
Valves (válvula inyección)	Heater on 150 °C
Inlets (entrada)	Heater on 200 °C, Pressure on 8 psi, Gas saver off, Split mode on, split ratio (15:1), split flow 4.4711 mL min ⁻¹
Columns (columna)	IN: Back inlet, OUT: Back detector TCD, Control mode on, flow 1.7911 mL min ⁻¹ , Pressure 8 psi, Average velocity 0.29807 cm sec ⁻¹ , Hold-up time: 4.2418 min, Constant pressure, Post run: 6.1052 psi
Oven (horno)	Oven temp on 200 °C, Hold Time 0min, Run Time indefinido, Equilibration Time 1 min, Maximum oven temperature 200 °C.
Detector (TCD)	Heater on 250 °C, Reference flow on 20 mL min ⁻¹ , Makeup flow (N ₂) 5 mL min ⁻¹ (Does not affect makeup flow on), Filament off, Negative Polarity off
Signals	Back Signal TCD, 20 Hz Data rate, 0.04 0..min Min Peak Width, Zero & Save on