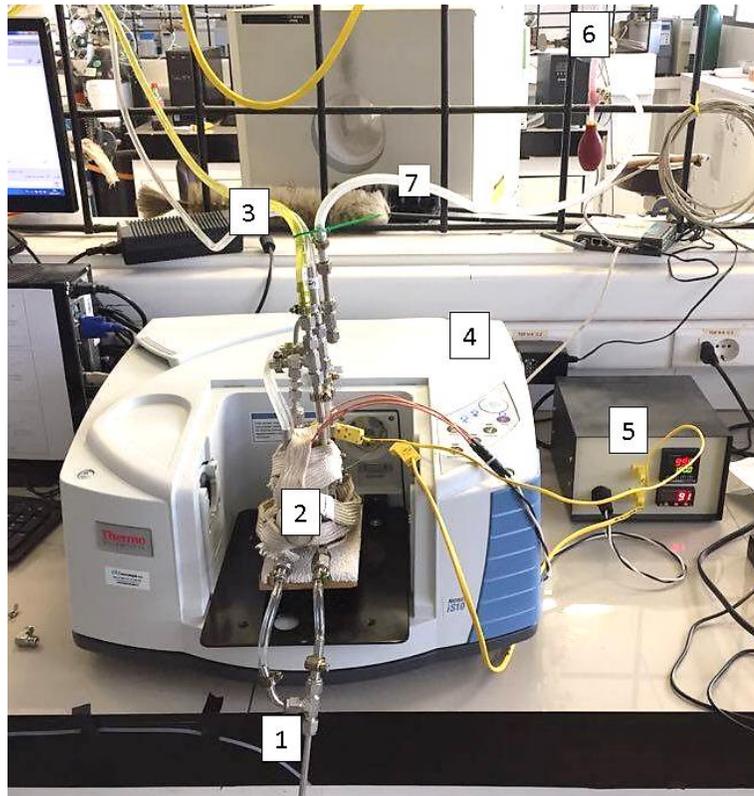


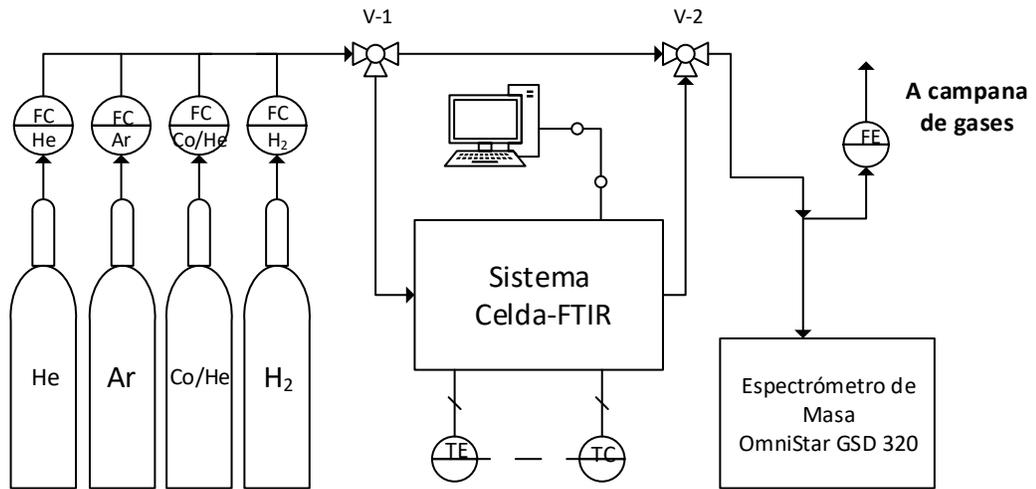
## SISTEMA OPERANDO-FTIR TRANSMISIÓN

El sistema consiste de una celda-reactor infrarrojo de la compañía *In-Situ Research & Instruments (USA)* que se coloca en la cámara de un espectrómetro Nicolet iS10 (Figura 1), permitiendo que el rayo infrarrojo traspase las ventanas de la celda y se genere un espectro en el computador que informa sobre la parte de la frecuencia de la radiación infrarroja que fue absorbida. Además, este sistema se encuentra acoplado a un espectrómetro de masas Pfeiffer Omnistar para monitorear la corriente gaseosa que sale de las celdas (Figura 2)

A la celda-reactor IR entra una mezcla de gases provenientes de los siguientes cilindros: 9.57% CO diluido en Helio, Helio extrapuro, Hidrógeno extrapuro y Ar extrapuro, cuyos flujos son fijados a través de controladores de flujo másico.



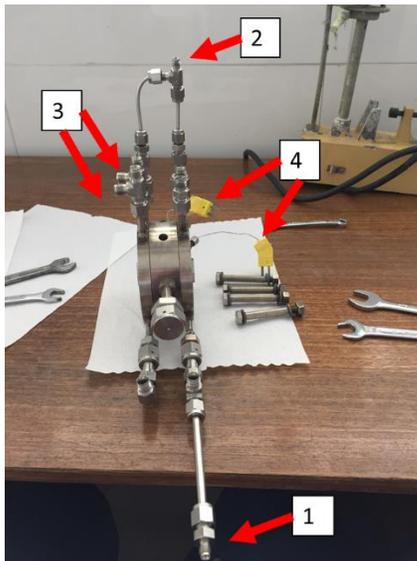
**Figura 1: Sistema para experimentos de IR-in situ.** (1): Entrada de gases al reactor, (2): Reactor IR, (3): Sistema de enfriamiento del reactor IR, (4): Espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS 10, (5): Controlador de temperatura del reactor IR, (6): Medidor de flujo. (7): Línea de salida de los gases desde el reactor.



**Figura 2:** Esquema del sistema utilizado para experimentos *operando-FTIR*.

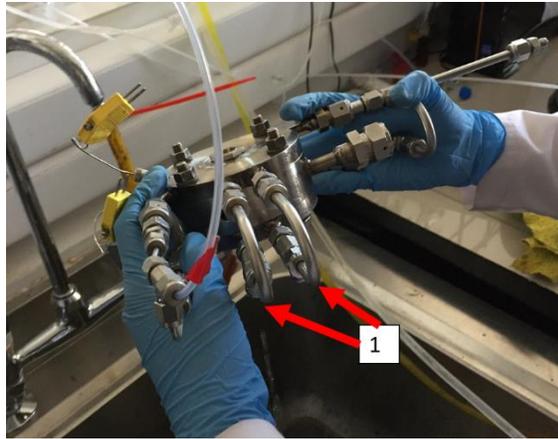
### **Desmontaje y montaje de la celda Infrarroja:**

- 1) *Preparación de la pastilla de catalizador:* Tomar una cierta cantidad (10-50 mg) del catalizador y con la ayuda de una prensa crear una pastilla (o disco), se recomienda presionar el polvo de catalizador a 3000 psi por 5 min.
- 2) Si la celda IR estaba anteriormente conectada al sistema, se procede a extraer del espectrómetro, desconectando las tuercas de la entrada y salida de los gases a la celda IR (parte 1 y 2 de la figura 3), luego se desconectan las dos termocupas (4 de figura 3) y se retiran los cartuchos calefactores insertados en el bloque de la celda, finalmente se desconectan las tuercas de la entrada y salida del agua de refrigeración (3 de figura 3).



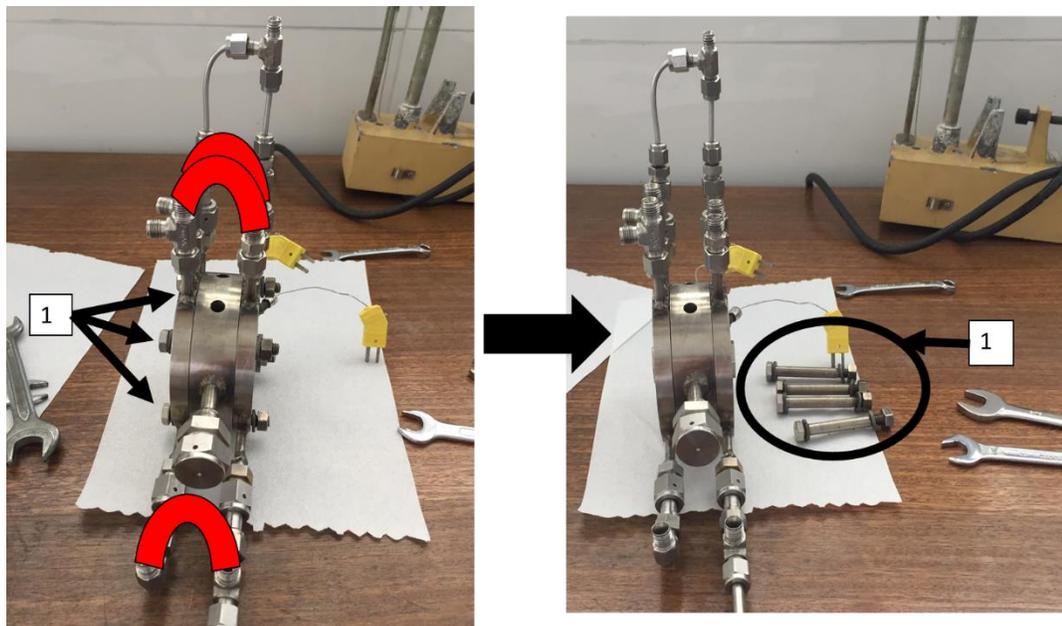
**Figura 3**

- 3) Una vez extraída la celda IR del espectrómetro se procede a botar el agua remanente en los conductos de la celda (1 de la figura 4).



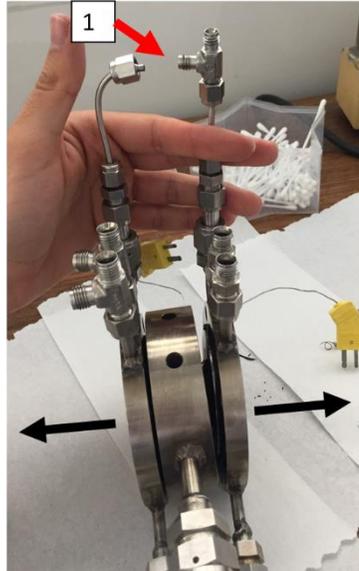
**Figura 4**

- 4) Una vez extraída el agua remanente de la celda, se procede a retirar las tuberías en U que se muestran de color rojo en la figura 5 (izquierda), luego se retiran los 4 pernos que unen la celda (1 de la figura 5)



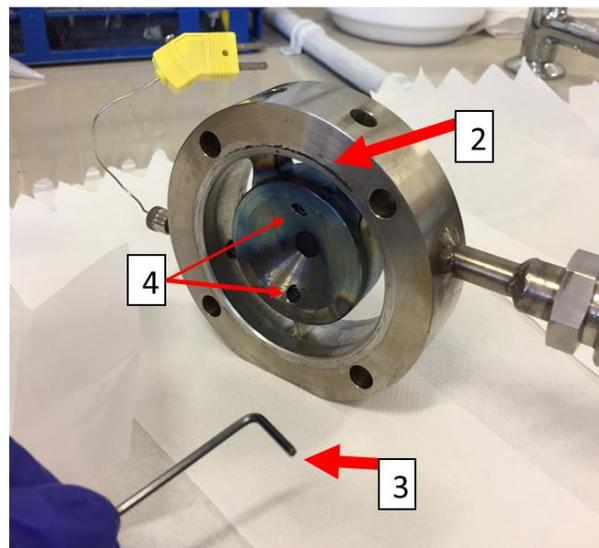
**Figura 5**

- 5) Luego se desconecta la parte 1 de la figura 6, y se separan las tres partes de la celda, empujando las partes externas como lo indican las flechas negras de la figura 6, teniendo cuidado de no tocar los espejos de cada cara lateral de la celda (si se usaron altas temperaturas en el último experimento es probable que parte de los o-rings que sellan la celda se hayan “derretido” provocando que la separación sea más compleja, realizarla con paciencia y un poco de fuerza).



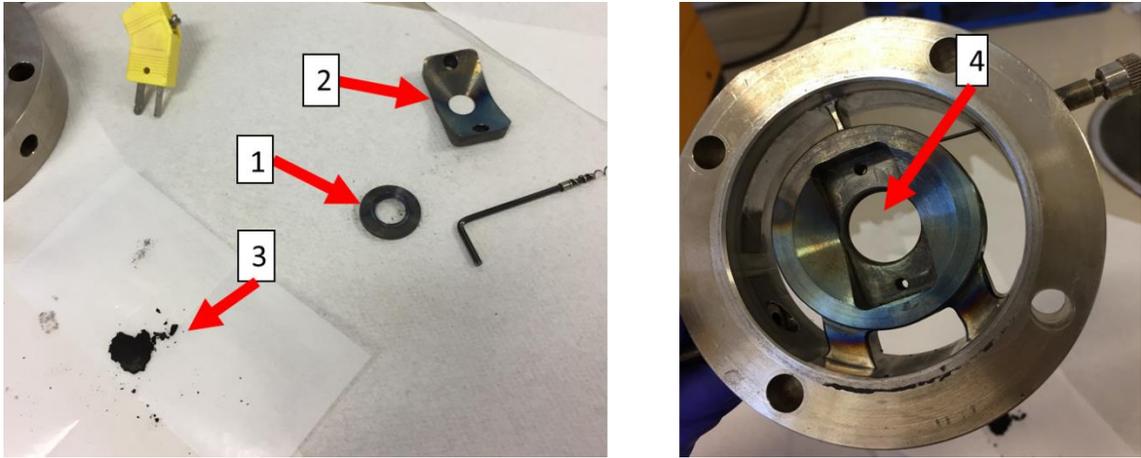
**Figura 6**

- 6) Se retiran y cambian los O-rings de Viton 0-40 de cada una de las 2 partes lateras de la celda IR (1 de la figura 7), y se procede a limpiar con un cotonito con etanol los restos de o-ring que pueden haber quedado como se muestra en el punto 2 de la figura 7. Luego, con una llave allen como el punto 3 de la figura 7, se procede a desatornillar los puntos 4 de la figura 7, que sostienen el holder de la celda IR.



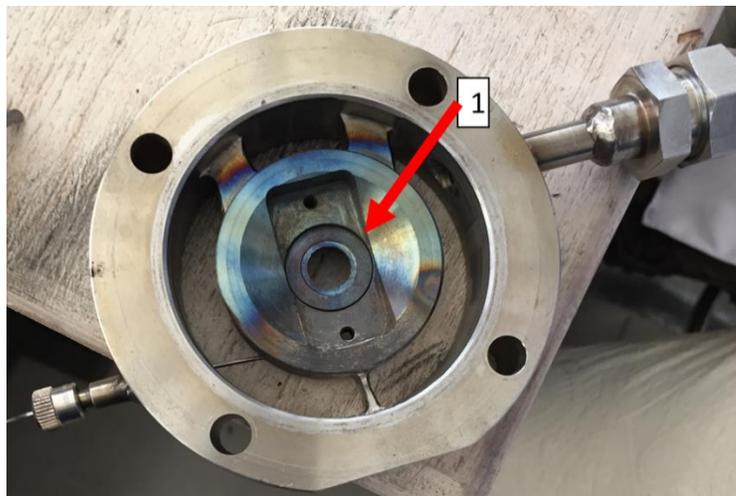
**Figura 7**

- 7) Se empuja las dos partes del holder (punto 1 y 2 de la figura 8) por la parte trasera del punto 4 de la figura 8, y se extrae la pastilla que podría estar de experimentos anteriores (punto 3 de la figura 8) en un papel para medir su masa en una balanza (útil dependiendo el experimento anterior realizado).



**Figura 8**

- 8) Una vez que se tiene lista la nueva pastilla de catalizador, se coloca la parte del holder (punto 1 de la figura 8) en el centro de la celda de la forma como se muestra en el punto 1 de la figura 9, una vez puesta en esa orientación, se procede a colocar la nueva pastilla de catalizador (de tamaño similar al anillo 1 de la figura 8), con la ayuda de una espátula en la ubicación que muestra el punto 1 de la figura 9, luego sobre la pastillas se coloca la otra parte del holder (objeto 2 de la figura 8) sobre la pastilla, y se atornillan los dos tornillos con la llave allen, de forma que la celda quede como lo que muestra la parte derecha de la figura 7.



**Figura 9**

- 9) Con esta parte de la celda IR (bloque) con la pastilla ya puesta, se puede tomar este bloque y ponerlo en el espectrómetro para ver a través del programa OMNIC si existe la suficiente señal para realizar un experimento infrarrojo (altura pico a pico de al menos 0.5). El cómo realizar esto se detalla mejor en la sección “Espectrómetro infrarrojo –Software OMNIC”. Si la señal es buena, se procede a seguir con el siguiente paso, sino debe intentar diluir la pastilla con

algún material menos “opaco” (sílice por ejemplo) que permite traspasar suficiente señal del haz infrarrojo.

10) Después, para cerrar la celda IR se llevan a cabo en el siguiente orden los pasos 5, 4 y 2 detallados anteriormente. Se conectan las líneas de entrada y salida de gases, las líneas de agua de refrigeración (se enciende el sistema de refrigeración), se introducen los calentadores de la celda IR y se conectan las termocuplas al controlador de temperatura (ver Figura 1).

11) Se abren las válvulas de las trampas de oxígeno detalladas en la figura 10 (puntos 1) para permitir el flujo de la bombona de CO/He y de la bombona de He.

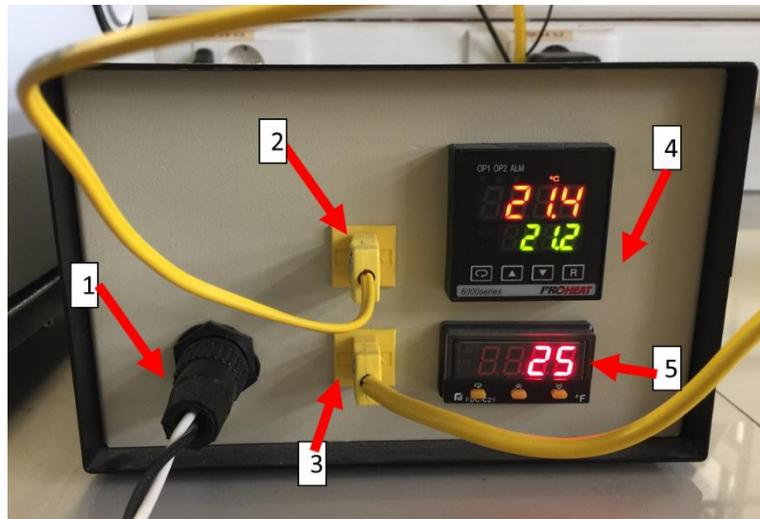


**Figura 10**

12) Una vez montada la celda, se le agrega una cinta de aislamiento térmica si se quiere llegar a temperaturas de 400°C (para no desgastar el funcionamiento de los cartuchos calentadores). Y se acomoda la celda para que la señal medida por el espectrómetro visualizado en el programa OMNIC sea la mayor posible.

## Controlador de temperatura

- 1) Para encender el controlador de temperatura este debe estar enchufado a la corriente eléctrica y se debe encender el switch negro que tiene en su parte posterior. El controlador de temperatura consta de las siguientes partes (figura 11). Punto 1: conexión de los cartuchos calefactores, punto 2: conexión de la termocupla ubicada en el bloque de la celda IR, punto 3: conexión de la termocupla ubicada en la fase gaseosa cercana a la pastilla, punto 4: indicador y controlador de la termocupla ubicada en el bloque (punto 2). Punto 5: indicador de la medición de la termocupla ubicada en la fase gas (punto 3). Es necesario indicar que el visor de abajo (punto 5) es sólo un indicador de temperatura y no un controlador.



**Figura 11**

- 2) Con respecto a la parte superior (punto 4 de la figura 11), sus partes se detallan en la figura 12. Punto 1: tecla “enter” que al presionarla muestra la velocidad de calentamiento (rr) con que se desea trabajar, esta se puede modificar con las teclas arriba y abajo (punto 2 de la fig. 11), Punto 3: tecla “reset” que permite salir de algunos menú. Punto 4: este valor en rojo corresponde al valor medido por la termocupla conectada al bloque de la celda. Punto 5: este valor corresponde al “set point” o al valor que el controlador está enviando y al cual quiere llegar.



**Figura 12**

- 3) El controlador funciona de la siguiente forma: una vez fijada la velocidad de calentamiento (rr), se procede a con las flechas arriba y abajo (punto 2 de la figura 12), fijar un valor de temperatura que se desea alcanzar (por ejemplo 400°C), una vez que se sueltan las teclas arriba y abajo, el controlador comenzará a subir la temperatura a la velocidad de calentamiento indicada, y una vez alcanzada esta temperatura (400°C), se mantendrá la temperatura al valor del setpoint (400°C) eternamente, a menos que se vuelva a cambiar el set point (de manera manual con las flechas arriba y abajo). Por lo tanto, si se quiere mantener un catalizador a 400°C por 1 h en hidrógeno, una vez alcanzada la temperatura de 400°C, se debe tomar el tiempo para saber cuándo cambiar la temperatura a la temperatura de reacción.

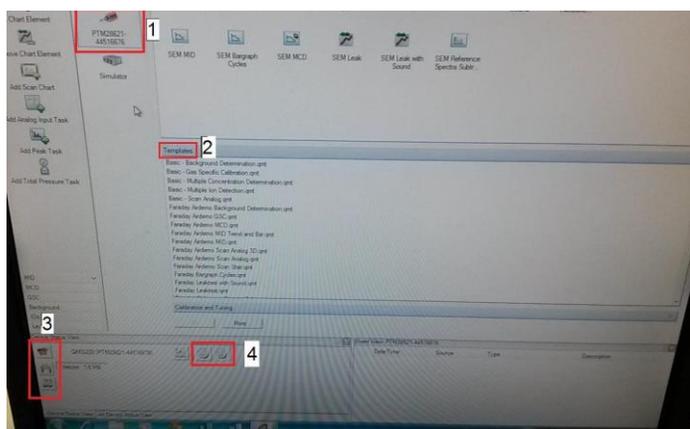
### **Espectrómetro infrarrojo –Software OMNIC**

La herramienta informática asociada al espectrómetro infrarrojo, se denomina OMNIC, a través de esta se observan los espectros capturados y se analizan, calculando por ejemplo el área de los picos. El icono del software se encuentra en el escritorio del computador destinado a la utilización del equipo, y al hacer doble clic sobre el mismo, el programa está disponible para ser utilizado. Para lo requerido en el paso 9 de la sección montaje de la celda IR, se debe realizar lo siguiente. Una vez abierto el programa OMNIC, se debe ir a la pestaña Collect-> Experiment Setup-> Bench (o bancada), marcar “pico a pico”, y ahí debe aparecer una señal de al menos 0.5 para poder realizar un experimento infrarrojo de buena forma.

## Espectrómetro de masas

Se prepara el espectrómetro de masa, presionando - *OK* → *function* → *open inlet valve*. Y - *OK* → *function* → *turn heaters on* ( si es que la luz verde indicador de “inlet valve” y la naranja de “heaters” no se encuentran encendidas respectivamente). Luego, se abre el programa *MYQUADERA* en el computador dispuesto. Se hace click en el cuadro "PTM2821-44516676". Se selecciona el método de análisis de en el cuadro de diálogo de "template". Luego se enlaza la pc con el equipo haciendo click derecho en el dispositivo-> connect (si ya se había ocupado el espectrómetro de masa entonces no debería ser necesario hacer este paso). Luego, se abre el método de análisis haciendo doble click (por ejemplo, “Methanation 2”), una vez ahí se procede a encender el SEM, y filamento que se encuentran juntos. Finalmente se hace click en el botón "play" para comenzar a registrar las señales.

El apagado del equipo es similar, oprimiendo el botón "stop" que se encuentra, luego apagando SEM y Filamento, para finalmente cerrar el programa (con el cuidado de guardar la medición).



**Figura 21: "1" selección de instrumento, "2" programa de señales a seguir, "3" botones de conexión, SEM**

Si no se ocupará el espectrómetro de masa por un largo tiempo, se proceder a cerrar la “inlet valve” y a apagar los “heaters”, de la siguiente forma: - *OK* → *function* → *close inlet valve*.

- *OK* → *function* → *turn heaters off*

### **Ejemplo de operación con un catalizador:**

- 1) *Pretratamiento de reducción:* Se fija un flujo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> pasando por la celda y se verifica este valor con la ayuda del medidor de flujo (comprobación de ausencia de fugas). Si se detecta alguna fuga, se deben apretar las conexiones existentes en el sistema y volver a realizar el procedimiento. Enseguida, se hace funcionar el sistema de refrigeración (encendido de bomba peristáltica si se está usando este sistema de refrigeración) y se programa el controlador de temperatura para una velocidad de calentamiento (“rampa”) dependiendo del catalizador usado, con un *setpoint* de 350°C; una vez alcanzado los 350°C, se mantiene esta temperatura por una hora, para luego bajar la temperatura la de reacción, cambiando el *setpoint* en el controlador.
- 2) *Toma del fondo o “background”:* Una vez alcanzada la temperatura deseada y con el fin de establecer una referencia para los ensayos realizados a la muestra de catalizador, se mantiene el flujo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> y en el programa OMNIC se selecciona la opción *-recoger-* y posteriormente *-recoger fondo*. Se recogen fondos cada 10 minutos, hasta que sean idénticos, y se guarda el último fondo. Una vez que se guarda el fondo, en el programa OMNIC se selecciona este archivo como el fondo o “background” a través de las siguientes opciones: *-recoger - seleccionar experimento - usar fondo específico - examinar y seleccionar archivo - aceptar*.
- 3) *Ingreso de mezcla gaseosa:* Se fijan los flujos de CO, H<sub>2</sub>, Ar y He requeridos para el experimento, y se procede a seleccionar la opción *-recoger - recoger muestra*. Una vez realizados todos los pasos anteriores, el espectro aparece en la ventana principal del programa OMNIC, por lo que sólo resta guardarlo. Manteniendo los flujos de CO, H<sub>2</sub> y He se toman muestras (espectros) cada 10 min aproximadamente, hasta que los espectros coincidan, lo que implica que se ha alcanzado un estado estacionario en la superficie del catalizador. Para comprobar este estado estacionario, también se observa en la ventana del programa MYQUADERA del espectrómetro de masa que se haya estabilizado la concentración de los gases a la salida. Luego, se guarda la información de los últimos 80 puntos tomados, para finalmente hacer un promedio de ellos y calcular los valores de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O requeridos.
- 4) *Cambio de concentraciones:* Una vez que se alcanza el estado estacionario para el primer conjunto de concentraciones de CO, H<sub>2</sub> y He, se procede a cambiar los flujos máxicos de CO, H<sub>2</sub> y He, para generar otra combinación de concentraciones (presiones parciales) de H<sub>2</sub>, He y CO, y se repite el paso 3.

- 5) *Cambio de temperatura:* Una vez que se realizan todas las combinaciones de concentraciones de H<sub>2</sub>, He y CO a temperatura constante, se cambia la temperatura. Se comienza a variar la temperatura (velocidad de calentamiento dependiendo del catalizador a usar) a través del controlador de temperatura. Cuando se alcanza la temperatura deseada, se repiten los pasos 3 a 4.
- 6) *Finalización de experimentos:* Una vez que se han realizado todos los experimentos diseñados para cada sección, se procede a fijar un flujo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> y se comienza a bajar la temperatura hasta temperatura ambiente. Cuando se alcanza temperatura ambiente, se corta el flujo de agua del sistema de refrigeración, se apaga el controlador de temperatura y se desconecta el espectrómetro de masa del programa MYQUADERA. Finalmente, se corta el flujo de H<sub>2</sub> con la ayuda del controlador másico y se cierran las válvulas de las dos trampas de oxígeno.