

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE Au-Fe/Al₂O₃ EN COMBUSTIÓN
DE METANO**

1

Análisis del comportamiento catalítico de Au-Fe/Al₂O₃ en combustión de metano

Eliany Pierina Carreño Mendoza y Anderson Javier Solano Álvarez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingenieros Químicos

Pregrado Presencial

Director

**Víctor Gabriel Baldovino Medrano
Ingeniero Químico, PhD.**

Codirector

**Edwing Alexander Velasco Rozo
Ingeniero Químico, MSc.**

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenieras Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A mi Dios por guiarme y darme las habilidades necesarias para hacer que todo fuera posible, a mi mamá **Luz Ángel** por su infinito amor, por creer en mí y brindarme toda la ayuda necesaria para salir adelante, a mi padre **Nelson** por su apoyo incondicional, por su cariño, por brindarme su educación y en especial por sus enseñanzas, a mis hermanos **Jhonander** y **Jennifer** por estar siempre presentes, por su compañía y por sus buenas energías.

A mi abuela **Rosa** que está en el cielo por cuidar siempre de mí, por guiarme y por su inmenso cariño, a mi tía **Belsy** por su apoyo, por ser un ejemplo para seguir y por su afecto, a mis primas **Angie y Estefany** por su afecto, por sus buenos deseos, por ser excelentes personas, a mi prima **Alejandra** por brindarme todo su apoyo y en especial por ser mi orgullo.

A mi estimado **Anyelo** por su compañía, por sus invitaciones a tomar café y particularmente por ser una calidad de persona, a **Ashley Chinome** por ser una extraordinaria persona, por brindarme una excelente amistad, gracias por todo, a **Jeimmy Santamaría** por brindarme una buena compañía, por sus consejos y por apoyarme en este proceso, a **Sandra y Leonela** por ser maravillosas personas, gracias todo lo que han hecho por mí, a **Dayana Roper** por brindarme su apoyo en los momentos difíciles, gracias por escucharme, por darme ánimo y en especial por ser una excelente persona.

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE Au-Fe/Al₂O₃ EN COMBUSTIÓN
DE METANO

3

Dedicatoria

A Dios y mi familia.

Eliany Pierina Carreño Mendoza

Agradecimientos

En primer lugar, al profesor Víctor Baldovino por guiarnos, por sus consejos y por brindarnos su ayuda; al ingeniero Edwing Velasco por su paciencia, por sus enseñanzas, por estar pendiente de este proyecto y en especial por creer en nosotros; a la ingeniera Mery Hernández por sus instrucciones y enseñanzas; al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por suplir la infraestructura, equipos y reactivos necesarios para realizar nuestra investigación.

Gracias Laura y Marcos por ofrecernos su ayuda, por su contribución a este proyecto y sobre todo por su apoyo, al profesor Fernando Martínez por contagiarnos de su buen humor, por sus recomendaciones y por sus buenas energías.

A Leonela y Rodrigo por brindarnos sus servicios, por sus capacitaciones, a Luisa y Omar por ayudarnos, a Julieth por su contribución y por compartirnos sus conocimientos.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. Estado del arte	15
3. Metodología	18
3.1 Síntesis de catalizadores.....	19
3.1.2 Impregnación de Fe.....	19
3.1.3 Adición de oro.....	20
3.1.3.1 Preparación de la solución Ácido tetracloroáurico	20
3.1.3.2 Impregnación electrostática de Au.....	21
3.1.3.3 Tratamiento térmico de los materiales	22
3.2 Caracterización de los materiales.....	23
3.2.1 Titulación Potenciométrica	23
3.2.2 Adsorción Desorción de N ₂	23
3.2.3 Absorción Atómica	23
3.3 Evaluación catalítica	24
4. Resultados	25
4.1 Efecto de las etapas de síntesis sobre las propiedades de los materiales	25
4.2 Resultados SEM-EDS	29
4.3 Efecto del tratamiento térmico en la actividad catalítica	30
6. Conclusiones	32

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE Au-Fe/Al₂O₃ EN COMBUSTIÓN
DE METANO

	6
7. Recomendaciones.....	32
Referencias Bibliográficas	33

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Resultados Absorción atómica.	21
Tabla 2 Tratamiento térmico de los materiales.	22
Tabla 3 Características de los materiales.	26
Tabla 4 Cuantificación de sitios OH para Al ₂ O ₃ , Fe-Au/Al ₂ O ₃ calcinados exsitu-dinámico (ED) y para el catalizador Fe-Au/Al ₂ O ₃ calcinados exsitu-estático (EE).	28

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Esquema proceso de síntesis para la impregnación secuencial Au-Fe/Al ₂ O ₃	18
Figura 2 Análisis Termogravimétrico, tomado de Hernández 2021.	19
Figura 3 Impregnación Secuencial de Fe.	20
Figura 4 a) Isotermas de fisisorción de nitrógeno, b) tamaño de poro de los materiales.	25
Figura 5 Curvas de distribución de afinidad protónica para Fe /Al ₂ O ₃	27
Figura 6 Curvas de distribución de afinidad protónica para la Al ₂ O ₃	27
Figura 7 Curvas de distribución de afinidad protónica para Fe-Au /Al ₂ O ₃ (Exsitu-estático).	28
Figura 8 Curvas de distribución de afinidad protónica para Fe -Au/Al ₂ O ₃ (Exsitu- dinámico).	28
Figura 9 Resultados SEM-EDS.	29
Figura 10 Cuantificación del Au en superficie.	30
Figura 11 Resultados actividad catalítica. Au (0.01-EE) corresponde al catalizador calcinado ex situ estático, Au (0.01-ED) corresponde al catalizador calcinado ex situ dinámico y Au(0,01-ID) corresponde al catalizadore calcinado in situ dinámico.	31

Resumen

Título: Análisis del comportamiento catalítico de Au-Fe/Al₂O₃ en combustión de metano*

Autor: Eliany Pierina Carreño Mendoza, Ánderson Javier Solano Álvarez

Palabras Clave: Catalizadores, Au-Fe, Sinergia, Deposición electrostática, Oxidación.

Descripción: El objetivo de este proyecto fue analizar el comportamiento de catalizadores Au-Fe/Al₂O₃ en la combustión de metano, en función de las condiciones del tratamiento térmico. Para esto se sintetizaron catalizadores de Au y Fe soportados secuencialmente en Al₂O₃ empleando diferentes atmosferas de calcinación. Durante su síntesis, las características fisicoquímicas fueron monitoreadas mediante titulaciones potenciométricas, isothermas de adsorción desorción de N₂ y análisis SEM-EDS. La evaluación de la actividad catalítica se realizó mediante reacciones de combustión de metano en un reactor automatizado CATLAB acoplado a un espectrómetro de masas para el seguimiento de los productos de reacción. Se evidenció que la atmósfera de calcinación tiene un efecto en la actividad de la combustión de metano donde los dos tipos de calcinación ex situ ya sea bajo flujo o estático influyen negativamente en la actividad, mientras que la calcinación in situ bajo flujo promueve la actividad catalítica.

*Trabajo de Grado.

**Facultad de Ingeniería Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de investigaciones en catálisis. Director: Víctor Baldovino Medrano. Ingeniero Químico Ph.D.

Abstract

Title: Analysis of the catalytic behavior of Au-Fe/Al₂O₃ in methane combustion*

Author(s): Eliany Pierina Carreño Mendoza, Ánderson Javier Solano Álvarez

Key Words: Catalysts, Au-Fe, Synergy, Electrostatic deposition, Oxidation.

Description: The objective of this project was to analyze the behavior of Au-Fe/Al₂O₃ catalysts in methane combustion, depending on the thermal treatment conditions. For this, Au and Fe catalysts supported sequentially on Al₂O₃ were synthesized using different calcination atmospheres. During its synthesis, the physicochemical characteristics were monitored by potentiometric titration, N₂ adsorption desorption isotherms and SEM-EDS analysis. The evaluation of the catalytic activity was carried out by means of methane combustion reactions in an automated CATLAB reactor coupled to a mass spectrometer to monitor the reaction products. It was shown that the calcination atmosphere has an effect on the activity of methane combustion where the two types of ex situ calcination, either under flow or static, negatively influence the activity, while in situ under flow calcination promotes catalytic activity.

*Bachelor Thesis.

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Catalysis Research Center. Director: Victor Baldovino Medrano. Chemical Engineer Ph.D

Introducción

En la actualidad, la disminución de las emisiones de metano ha sido uno de los propósitos más importantes de la agenda ambiental mundial (ONU, 2021) ya que su poder contaminante es 21 veces mayor que el del CO₂. Dentro de las alternativas que se vislumbran como promisorias para el control de las emisiones de metano, se encuentra la sustitución de tecnologías obsoletas e ineficientes las cuales se encargan de quemar los gases hidrocarburos generados en las facilidades petroleras que están compuestos principalmente por metano. La combustión catalítica ofrece, a diferencia de la quema en antorcha (*flaring*), combustión completa; es decir, selectividad del 100 % a CO₂ y no genera NO_x, por lo que se le considera como una alternativa promisorio. Una de las etapas obligatorias para avanzar hacia el escalamiento de esta tecnología a nivel industrial es el desarrollo de catalizadores activos, estables y de bajo costo. Hasta el momento se ha comprobado que los catalizadores basados en metales nobles como el platino y el rodio presentan una actividad alta (Echavarren, 2011) sin embargo, su baja estabilidad ha dirigido las investigaciones en otras direcciones.

Con el ánimo de explorar nuevas opciones de catalizadores, recientemente en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander, se realizó un estudio acerca de la síntesis de catalizadores de Au y Fe soportados en alúmina. Debido a que el oro es un metal de alto costo (226.416 COP/g según Banco de la Republica 2022), dicho trabajo planteó tres estrategias para hacer frente a esta desventaja: i) utilizó oro mineral extraído en territorio colombiano; ii) basándose en la hipótesis propuesta por Haruta [Haruta, 1989] de una disminución en la cantidad de oro el oro podría formar nanopartículas de tamaños inferiores a 15

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE Au-Fe/Al₂O₃ EN COMBUSTIÓN DE METANO

12

nm altamente activas, utilizó soluciones de oro de baja concentración; y iii) utilizó Fe, conocido por su bajo costo, como una co-fase activa en los catalizadores. Dentro de sus principales resultados, Hernández (Hernández, 2021) determinó que existe una relación entre el tamaño de partícula de oro y la actividad catalítica, principalmente porque a menores tamaños de partícula se genera una mayor dispersión del oro. Así mismo, estableció que la actividad de los catalizadores se lleva a cabo por una sinergia entre el Au y el Fe, donde probablemente el primero se encarga de activar el metano (formar la especie CH₃^{*}) y el segundo, de aportar el oxígeno para la oxidación hasta CO₂. Por último, determinó que la relación de Au/Fe de mayor actividad y estabilidad (disminución de la conversión de metano < 5 % durante 72 h) a bajas temperaturas (250 °C) fue de 0,01.

Además de las variables mencionadas, existen otras que pueden afectar la forma en que se depositan y agregan en superficie tanto el oro como el hierro, tales como la temperatura y atmósfera de calcinación, e incluso el uso de relaciones de Au/Fe valores inferiores a 0.01. En este sentido y teniendo dichos resultados como punto de partida, se genera la siguiente pregunta: ¿Cuál es la influencia de las condiciones de calcinación de los catalizadores Au-Fe/Al₂O₃ y la variación de la relación Au/Fe por debajo de 0,01, sobre la actividad de los catalizadores en la reacción de combustión de metano?

Contestar la anterior pregunta mediante el presente trabajo de grado permitirá entender a nivel macroscópico los efectos de las algunas variables de síntesis de los catalizadores, a fin de establecer condiciones que hagan más económica su síntesis, y, por ende, que sean más atractivos con miras a su escalamiento e implementación a nivel industrial. Así mismo, en la línea temática

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE Au-Fe/Al₂O₃ EN COMBUSTIÓN DE METANO

13

planteada, esta contribución brindaría alternativas para afrontar la problemática por el desproporcionado incremento en las emisiones de metano.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Analizar el comportamiento de catalizadores Au-Fe/Al₂O₃ en la combustión de metano, en función de las condiciones del tratamiento térmico.

1.2 Objetivos Específicos

- Establecer el efecto de la impregnación de Fe en soportes de Al₂O₃ sobre la disponibilidad de grupos químicos disponibles para el anclaje superficial de Au.
- Determinar el cambio en la actividad de los catalizadores Au-Fe/Al₂O₃ al variar las condiciones del tratamiento térmico de los catalizadores.

2. Estado del arte

En estudios sobre catalizadores de Au se han demostrado que las partículas de oro con un tamaño menor a 5 nm son bastante efectivas para la activación de O₂ en comparación con las que presentan un tamaño mayor, ya que estas partículas de Au son difíciles de adsorber y presentan un impacto negativo en la actividad (Haruta, 1989). Recientemente en estudios realizados por Bathomarco (Bathomarco,2020) se demostró que la secuencia de adición (Fe, Au) modificó la interacción Au-Fe y afectó el desempeño catalítico; el método que consiste en impregnar en primer lugar el Fe y seguidamente por deposición-precipitación el Au (AuFeAl) presentó una alta dispersión de nanopartículas de oro con un tamaño promedio entre 2-20 nm. Una posible hipótesis a la explicación del rendimiento catalítico de la fase activa Au-Fe, es que las nanopartículas de Au interactúan con las vacantes de óxidos de Fe³⁺ durante la síntesis lo cual conduce a la formación Au⁰/Au^{δ+} formando sitios activos y selectivos para el catalizador AuFeAl, donde predominantemente tiene una fase de hematita. Así mismo, en un catalizador Au-Ag/Al₂O₃ se evidenció que la actividad catalítica depende del orden de introducción del oro y la plata: un primer catalizador fue preparado mediante la impregnación de la Ag en la Alúmina donde seguidamente el oro se adicionó mediante deposición- precipitación; de manera paralela, se preparó otro catalizador invirtiendo el orden de introducción del oro y la plata. Al comparar estos dos catalizadores, se determinó que, de modo significativo, la actividad del catalizador obtenido impregnando el oro de último, fue mayor, aunque menos estable que su opuesto (More et al. ,2018).

De igual modo, en el 2008, en la división de ingeniería química y desarrollo de procesos (Pune 411008, en India) prepararon diferentes catalizadores con nanopartículas de oro, las cuales fueron depositadas en diferentes óxidos metálicos (Al₂O₃, Co₃O₄, CeO₂, MnO₂, MgO, Ga₂O₃)

utilizando la técnica precipitación por deposición homogénea (HDP), con la cual se evaluaría el desempeño de los catalizadores en la combustión de metano (1% mol en aire) en un rango de temperatura de (300-600°C). Estos catalizadores se prepararon mediante los métodos HDP y precipitación por deposición convencional (Dp) con la misma cantidad de oro disponible para los dos métodos. Este estudio obtuvo hallazgos muy particulares entre los cuales están que el catalizador de oro que presentó una buena afinidad es el Au/Fe₂O₃ con una carga de oro de 6,1% y un tamaño de partícula de 8,5 nm, y en comparación con un catalizador Pd, la temperatura requerida para la mitad de la combustión es de 387°C la cual es inferior a la requerida para Pd (1%) /Al₂O₃ con un rendimiento considerablemente bueno. Además, se determinó que la actividad de combustión de oro soportado está ligada directamente a la interacción con el soporte, y una vez alcanzados los 500°C el catalizador logra una conversión de metano de aproximadamente el 100%. (Choudhary et al. ,2008).

Por otra parte, avances científicos realizados en el 2011 encontraron que el Au es un buen aliado a la hora de activar moléculas ya que es bastante electrófilo, su átomo es pequeño, y modera reacciones de una manera más controlada y selectiva en comparación con otros metales como el Cu, Pt, Pd. (Echavarren et al. ,2011), Este avance es reafirmado en una investigación ejecutada con un catalizador Au/TiO₂/SiO₂ donde se evidenció que la actividad catalítica es sensible a parámetros como el contenido del Au, método de deposición de las nanopartículas de Au y la temperatura de activación de estos (García et al., 2016). Seguidamente, en el año 2019, en el Centro de Investigaciones en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander, se estudió el diseño de un proceso de síntesis de catalizadores Au-Fe / Al₂O₃ para la combustión de metano (Hernández,2021).

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE Au-Fe/Al₂O₃ EN COMBUSTIÓN DE METANO

17

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo mediante los siguientes pasos: inicialmente se le hizo un pretratamiento al extracto de mina de oro, seguido de una impregnación húmeda de hierro en el soporte, y finalizando con la adición del oro mediante una impregnación electrostática. Una vez ya preparados los materiales se dio paso a la caracterización de los mismos, mediante estudios de la morfología, distribución química y estimación de la estructura cristalina del metal resultante por medio de difracción de rayos X (XRD). Entre los hallazgos más significativos se muestra que: después de la impregnación del oro es decir del catalizador final la presencia de grupos OH disminuyó casi en escala insignificante el rango de pH de la superficie de Al₂O₃. También se encontró que la región de reducción del óxido de hierro se encuentra entre los 400-750°C, y para el oro de 300-430°C, y mediante el análisis TPR demostró que se formarían diferentes especies de óxido de hierro dependiendo de la relación de Au: Fe en el catalizador. Se encontró también que existe una relación entre la cantidad de oro y la actividad catalítica. Esa activación del catalizador se dio mediante el aumento de temperatura logrando una constante conversión de metano y oxígeno del 70% y 90%, respectivamente, durante la combustión de este gas. Además de CO₂ y CO, se observó H₂ en la corriente del producto. En el trabajo de Hernández se concluyó, además, que el tamaño de las partículas aumenta con el oro contenido y que el catalizador más prometedor se encuentra en el rango de relación Au-Fe de 0,01 (Hernández,2021).

Por otra parte, en un estudio sobre un catalizador Pt-Sn-Na-Mg/ZSM-5 se evidenció que cuando el catalizador se calcina en un flujo de aire, presenta la mayor actividad y selectividad para convertir propano en propileno donde probablemente el comportamiento del catalizador se atribuye a las fuertes interacciones entre Pt y Sn, así como entre estos y el soporte. De igual forma, se determinó que la calcinación en aire estático es perjudicial para la dispersión del platino (Linyang et al. ,2013).

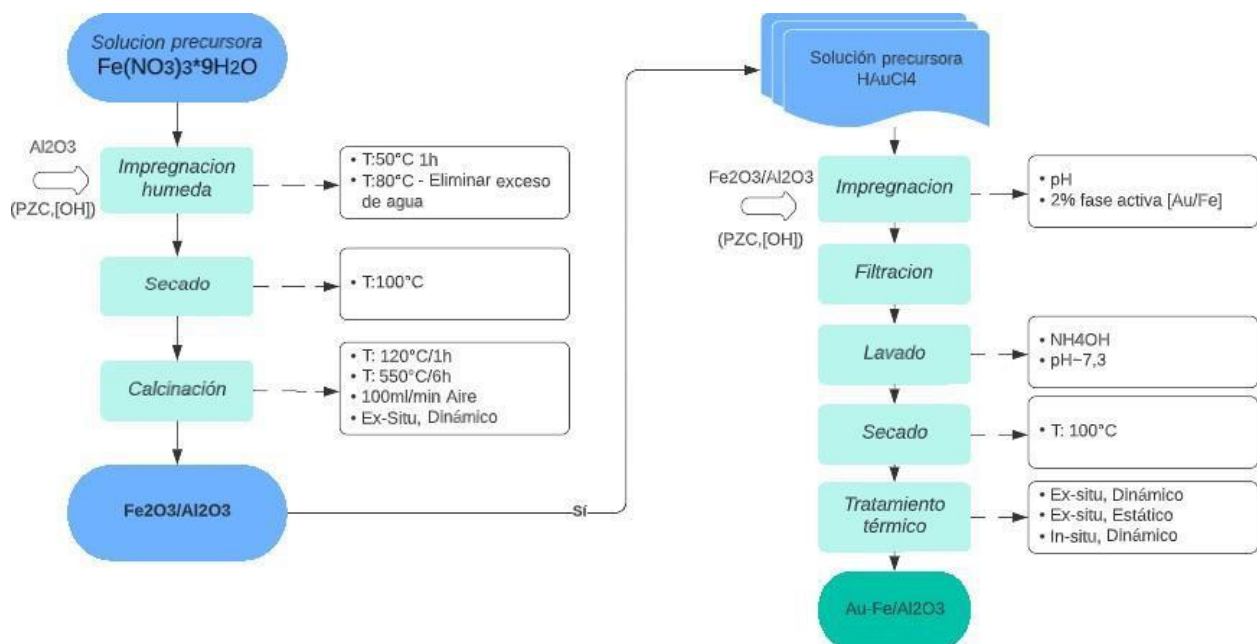
Además de esto, una investigación realizada en el año 2017 comparó los efectos de la calcinación fluidizada con la calcinación estática para un lote de carbón donde se evidenció mediante un análisis de morfología que la calcinación fluidizada aceleraba la transformación de la fase cristalina y mejoraba la actividad en los productos previamente calcinados, en comparación con la calcinación estática, la calcinación fluidizada tenía alta transferencia de calor, masa y presentaba un rendimiento alto (Shuai et al. ,2017).

3. Metodología

El proceso de preparación de los catalizadores consistió en la impregnación secuencial del Fe y Au en alúmina, seguido de un tratamiento térmico ex situ bajo flujo (dinámica), ex situ estática, o in situ dinámica.

Figura 1

Esquema proceso de síntesis para la impregnación secuencial Au-Fe/Al₂O₃.



Nota. Adaptado de **Hernández 2021**.

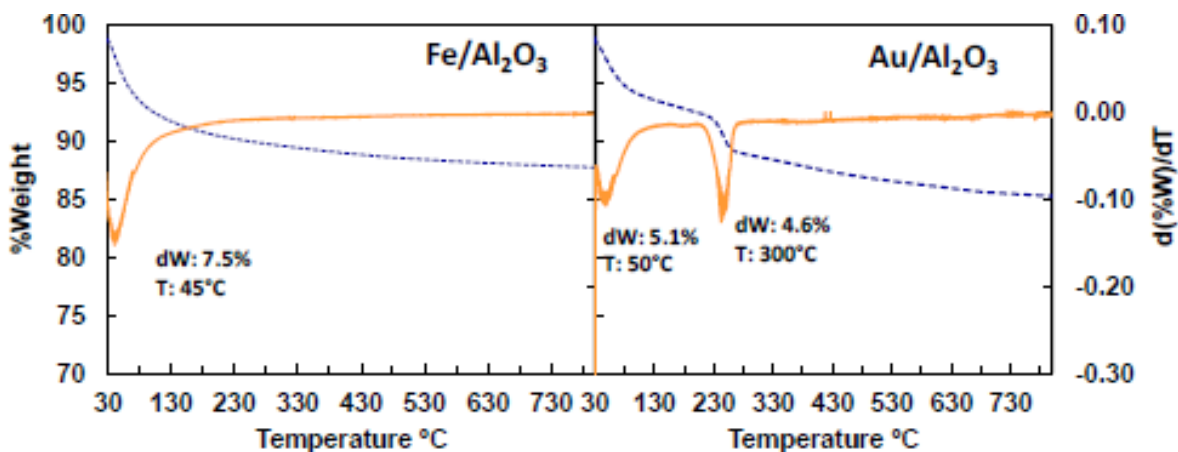
3.1 Síntesis de catalizadores

3.1.2 Impregnación de Fe

El soporte seleccionado en la preparación de los catalizadores fue alúmina Al₂O₃ (SASOL 2,5/210). Esta fue macerada en un mortero de porcelana hasta alcanzar un tamaño de partícula entre 180 y 75 μm . Posteriormente, el soporte fue sometido a un proceso de impregnación secuencial. Inicialmente se realizó la impregnación de Fe. Para esto, a una solución de Fe (NO₃)₃*9H₂O (MERK al 99,98%) disuelta en 50ml de Agua Tipo I y calentada (en baño de aceite) a 50 °C y a 200 rpm, se le agregaron 5 g soporte y se dejó en agitación durante 1h. Posteriormente, se elevó la temperatura de la mezcla solución/soporte a 80°C con el fin de eliminar el exceso de agua hasta obtener una pasta viscosa, la cual se secó a 100°C en horno de secado (Thermo Scientific) durante toda la noche. Finalmente, los sólidos secos resultantes se secaron a 120°C (10 °C/min) durante 1h y se calcinaron a 550°C (5 °C/min) durante 6h. Las temperaturas del este tratamiento térmico se determinaron mediante el análisis termo gravimétrico del Fe₂O₃, el cual permitió encontrar la temperatura en la que los materiales tienen un comportamiento más estable.

Figura 2

Análisis Termogravimétrico, tomado de Hernández 2021.



Por otra parte, en la figura 3 se presenta el esquema para la impregnación del Fe.

Figura 3

Impregnación Secuencial de Fe.



3.1.3 Adición de oro

3.1.3.1 Preparación de la solución Ácido tetracloroáurico

La preparación descrita a continuación se realizó de acuerdo con el protocolo reportado por Hernández (2021). Se usó 1 g de oro extraído de una mina “Reina de oro” ubicada en Vetas departamento de Santander, el cual se trató inicialmente con ácido nítrico para eliminar la presunta presencia de contaminantes, y se dejó en solución de agua regia por 1 mes en una relación de 4:1 de HCl y NO₃ respectivamente. Esto con el objetivo de disolver la plata contaminante, para posteriormente volverla a disolver en agua regia pero ahora en una relación de 3:1 esta vez con el fin de eliminar el ácido nítrico que se encuentra en exceso en la solución y finalmente disolverla con agua tipo I hasta el nivel deseado. La composición metálica de la solución de ácido tetracloroáurico obtenida, se verificó mediante Absorción Atómica, tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Resultados Absorción atómica.

Concentración	
[Au]	0.064
[Ag]	0.002
[Fe]	7.2x10 ⁻⁵
[Cu]	4.0x10 ⁻⁶

3.1.3.2 Impregnación electrostática de Au.

Una vez terminada la impregnación del Fe en Al₂O₃, se dio paso a la impregnación del Au. Inicialmente, la solución del ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) se calentó a 70°C, con agitación de 200 rpm durante 30 min esto con el fin de estabilizar la mezcla. Una vez se alcanzó dicha estabilidad, se procedió a agregar el material ya calcinado de Fe/Al₂O₃ con ayuda de un embudo de vidrio para que el material no se quedara adherido en las paredes de este, después de haber añadido el material se aumentó la agitación a 400-450 rpm asegurando una mezcla homogénea y se dejó en agitación por una hora con el objetivo de buscar una nueva estabilidad para luego proceder a aumentar su temperatura hasta 80°C y dejarlo por 2,5 h aproximadamente. Una vez obtenida la solución a la temperatura deseada se modificó el pH con una solución de hidróxido de amonio (NH₄OH, EMSURE® al 25%).

Se agregó una gota de NH₄OH cada 5 minutos y paralelo a esto se fue midiendo el pH hasta obtener un valor aproximado de 7,3 con ayuda de un pHmetro (Hanna 1131); la cantidad de gotas de hidróxido a emplear depende directamente de la concentración de la solución, es decir, cuan más concentrada esté, menos gotas va a necesitar agregar para neutralizar. Cuando el valor del pH estuvo cerca al valor ya indicado, se bajó la temperatura de calentamiento hasta 50°C permitiendo que la solución se enfriara precipitando así el sólido y dejando arriba la

solución cristalina.

Una vez precipitado se inició el proceso de filtración en vacío, que consistió conectar un Erlenmeyer con salida lateral a la bomba de vacío y en la parte superior un embudo Buchner con el debido papel de filtro y corcho para garantizar el vacío. Una vez se obtuvo el sólido húmedo en el papel de filtro, se procedió a secar y almacenar en un vaso precipitado para dejarlo en una mufla a 100°C 12h en horno Thermo Scientific para luego guardarlo dentro de un desecador.

3.1.3.3 *Tratamiento térmico de los materiales*

Posterior a las impregnaciones, los sólidos resultantes se trataron térmicamente de acuerdo con las condiciones mostradas en la tabla 2.

Tabla 2

Tratamiento térmico de los materiales.

Material	Tratamiento térmico	Secado	Calcinación	Reducción
Au-Fe/Al ₂ O ₃ EE	Ex -situ, estático	120 °C (5 °C/min) 1h, aire atmosférico	550 °C (5°C/min), 2 h, aire atmosférico	300 °C (5 °C/min) durante 1 h bajo flujo H ₂ (5 % v/v en N ₂) a 100 ml/min
Au-Fe/Al ₂ O ₃ ED	Ex -situ, dinámico	120 °C (5 °C/min) 1h, aire a 100 ml/min	550 °C (5°C/min), 2 h, aire a 100 ml/min	300 °C (5 °C/min) durante 1 h bajo flujo H ₂ (5 % v/v en N ₂) a 100 ml/min
Au-Fe/Al ₂ O ₃ ID	In situ, dinámico	120 °C (5 °C/min) 1h, aire a 100 ml/min	550 °C (5°C/min), 2 h, aire a 100 ml/min	300 °C (5 °C/min) durante 1 h bajo flujo H ₂ (5 % v/v en N ₂) a 100 ml/min

3.2 Caracterización de los materiales

3.2.1 Titulación Potenciométrica

Este análisis se realizó con ayuda del equipo Metrohm 867 pH módulo y método PADS-IDMV controlado por TIAMO software, como método de medida, con el fin de determinar la cantidad de grupos hidroxilos presentes en los materiales.

Este método consiste en preparar 50 ml de una solución de NaNO₃ al 0,1M con 0,2g de soporte ir cambiando las condiciones de pH entre 3,01 y 10,9 usando un ácido y una base HNO₃ y NaOH, respectivamente, inyectando un volumen constante de ácido y base de 0,05 en cada caso.

3.2.2 Adsorción Desorción de N₂

Una vez obtenido el soporte Al₂O₃ en el tamaño de partícula deseado 180-75 µm, los catalizadores de Fe/Al₂O₃ y Au-Fe/Al₂O₃ ya sintetizados y calcinados se pasaron por el 3flex Surface Characterization con el fin de realizar una fisisorción de los materiales para medir su área superficial. Para este proceso paso inicialmente por desgasificación a 120°C con una rampa de (5°C/min) por 2h para luego llevarla a 300°C con una rampa de (5°C/min) por 6h y luego si pasarlas por el 3flex haciéndole un tratamiento de mesoporosas.

3.2.3 Absorción Atómica

En esta prueba se analizó la solución de ácido tetracloroáurico, usando un espectrofotómetro Agilent 240FS AA/AA-EF-02. A estas muestras inicialmente se le hicieron unas pruebas de digestión por Estándar Métodos 3033E para el Au, Cu, Fe y para la plata Estándar Métodos 3030F.

Finalmente, para la lectura de las composiciones de los metales en la solución, se usó Estándar métodos 3111B.

3.3 Evaluación catalítica

Las pruebas catalíticas se realizaron en el sistema de reacción automatizado CATLAB. Para esto, el reactor se cargó con 133 mg de catalizador usando lana de cuarzo y una frita cerámica para empaquetar la muestra de catalizador y garantizar una zona de flujo ideal.

En algunos casos, previo a la reacción el catalizador se secó in situ a 120°C en N₂ y calcinado a 550°C, seguido de una reducción de H₂ a 300°C/ 1h y enfriamiento en N₂ a 200 °C para alimentar la mezcla reaccionante. A continuación, se alimentó con una mezcla de CH₄ (2 mL/min), O₂ (20 mL/min), He (2 mL/min) y Ar (39,3 mL/min), estos flujos fueron fijados con controladores (Alicat) y con un flujo total de 63,3 ml/min, manteniendo la misma velocidad espacial. La reacción se llevó a cabo a 550°C con una duración de 6h.

Estas pruebas consistieron en el análisis de mezclas gaseosas con composiciones conocidas alimentadas a través del reactor cargado para calcular los factores de sensibilidad.

Para calcular las conversiones(X) se utilizó la Ec.1 y para selectividades(S) la Ec.2:

$$X = \frac{F^{\circ}\text{CH}_4 - F_{\text{CH}_4}}{F^{\circ}\text{CH}_4} \quad \text{Ec. 1} \qquad S = \frac{F^{\circ}\text{CO}_2}{F^{\circ}\text{CO}_2 - F_{\text{CO}_2}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde F° hace referencia a el flujo entrada y F al flujo de salida.

4. Resultados

4.1 Efecto de las etapas de síntesis sobre las propiedades de los materiales

El efecto de las impregnaciones sucesivas de Fe y Au sobre la porosidad de la alúmina se determinó mediante pruebas de fisisorción; las isothermas de adsorción-desorción se presentan en figura 4a. Se observa que los materiales presentan isothermas tipo IVA con histéresis tipo H1, características de materiales mesoporosos. Además, se evidencia que la isoterma de mayor adsorción-desorción en comparación a las demás es la isoterma correspondiente a la alúmina y que a medida que se impregna los metales, la isoterma disminuye su adsorción-desorción lo que se traduce en que a medida que se realiza la impregnación el área superficial va disminuyendo. En cuanto a la figura 4b que muestra la distribución promedio del diámetro de poro de los materiales, se evidencia que a medida que se impregnan los metales sobre la alúmina la curva del diámetro de poro se desplaza hacia la derecha, indicando que aumenta el valor de dicho diámetro. Por otra parte, en la tabla 3 se presentan los valores de área superficial y diámetro de poro de los materiales. Se observa que estos resultados son congruentes con las tendencias reportadas.

Figura 4

a) Isothermas de fisisorción de nitrógeno, b) tamaño de poro de los materiales.

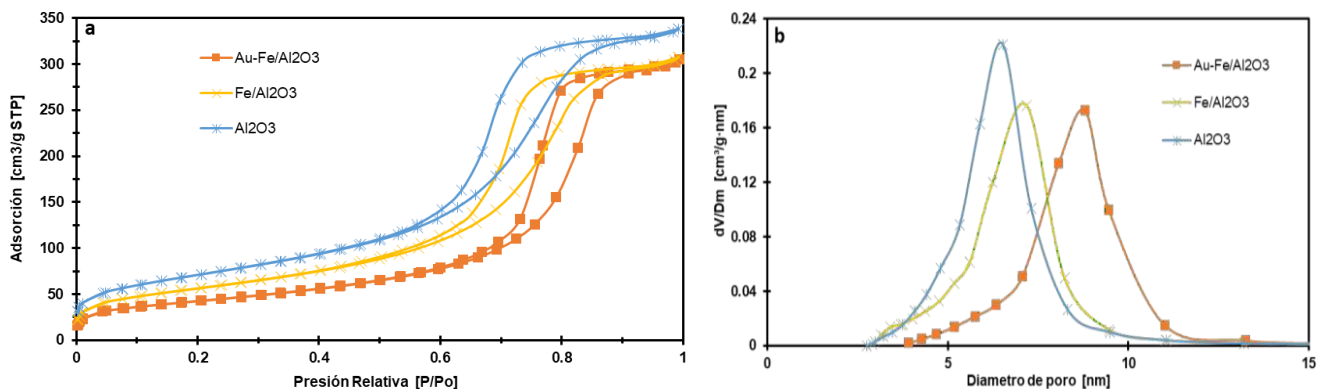


Tabla 3

Características de los materiales.

Material	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	Diámetro promedio de poro (nm)
Al ₂ O ₃	257.6	6.4
Fe/Al ₂ O ₃	204.9	6.8
Au-Fe/Al ₂ O ₃	152.0	8.6

El efecto de las impregnaciones sucesivas de Fe y Au sobre la naturaleza y cantidad de los grupos hidroxilos presentes en la alúmina se determinó mediante los perfiles de afinidad protónica determinados mediante pruebas de titulación potenciométrica, cuyos resultados se presentan en las figuras 5,6,7,8. Como podemos observar en la figura 5, se observa un pico definido en la región correspondiente a sitios tipo IA según la clasificación de Knözinger y Ratnazamy para la alúmina, de igual forma podría haber picos en las regiones correspondientes a sitios tipo III y IB. Sin embargo, la tendencia no es clara. La presencia de sitios IA y IB nos indica presencia de grupos OH terminales coordinados, con la diferencia que van unidos a un Al tetraédrico y octaédrico respectivamente. Mientras que la presencia del sitio IIA nos indica un pH intermedio ácido, que considera los grupos OH como puente para unir un Al octaédrico y otro tetraédrico (Hernández,2021).

Por último, tenemos los sitios tipo III los cuales presentan coordinación triple respecto al grupo OH y octaédrica respecto al Al. Como se observa en la figura 6 se encuentra los picos correspondientes a los OH del Fe, donde al hacer una comparación con la figura 8 se observa un corrimiento de los picos hacia la derecha donde probablemente la naturaleza de estos sitios no se modificó después de la calcinación.

Por otra parte, en la figura 7 podemos observar que la naturaleza de estos sitios si se modificaron y al haber un cambio en la naturaleza de los sitios puede ser que este asociado con una nueva ocupación de otros sitios, donde los sitios nuevos corresponden a valores cercanos a PH 7 los cuales estos sitios probablemente son débiles, esto infiere que probablemente la distribución del catalizador en la superficie haya cambiado debido a que probablemente se están ocupando sitios más débiles. Así mismo, a partir de la deconvolución para las curvas PAD (distribución de afinidad de protones) se calculó la cuantificación aproximada de grupos hidroxilos por área superficial donde se obtuvo para la Al₂O₃ = 4.9471 [OH/nm²], Fe/Al₂O₃ = 9.7669 [OH/nm²] y Fe-Au/Al₂O₃= 6.5654 [OH/nm²] donde el aumento de [OH/nm²] en el catalizador Fe/Al₂O₃ se debe a grupos hidroxilos provenientes del óxido de hierro.

Figura 6

Curvas de distribución de afinidad protónica para la Al₂O₃.

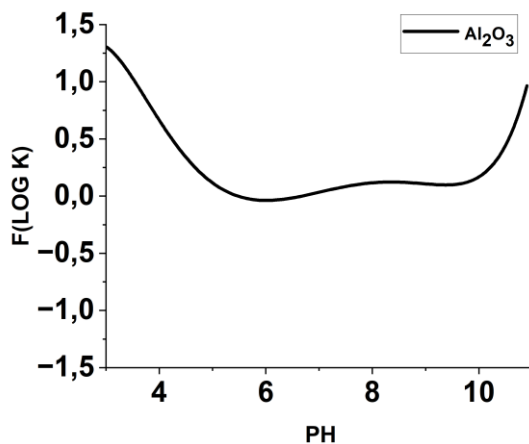


Figura 5

Curvas de distribución de afinidad protónica para Fe /Al₂O₃.

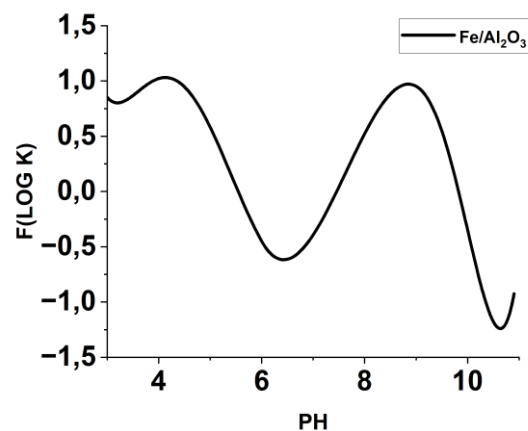


Figura 8

Curvas de distribución de afinidad protónica

para Fe -Au/Al₂O₃ (Exsitu- dinámico).

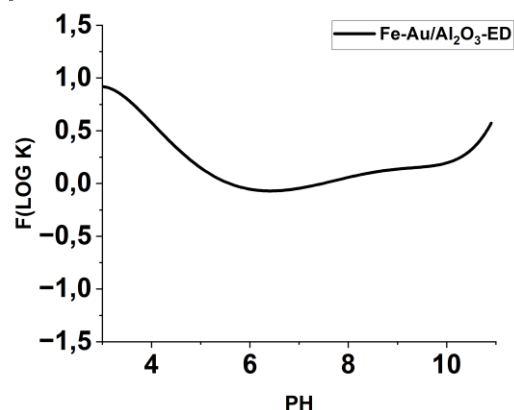
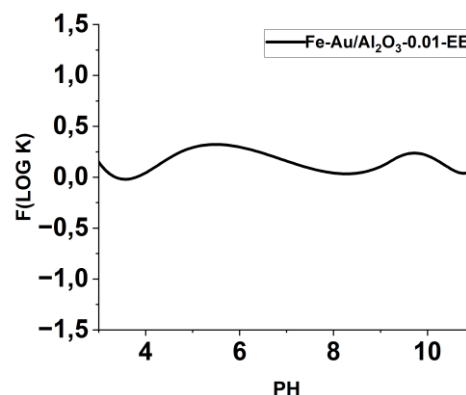


Figura 7

Curvas de distribución de afinidad protónica

para Fe-Au /Al₂O₃ (Exsitu-estático).



Al hacer una cuantificación la cual se presenta en la tabla 4 se evidencia que en el caso del catalizador Fe-Au/Al₂O₃-ED ocupa en mayor proporción los sitios correspondientes a IIA, pero en el caso del catalizador Fe-Au/Al₂O₃ -EE ocupa los sitios IA, donde probablemente el Au se encontraba ocupando los sitios IIA y pasaron a ocupar los sitios tipo IA en el catalizador Fe-Au/Al₂O₃ EE donde probablemente habrá una mayor dispersión en la superficie del catalizador en el catalizador calcinado en exsitu-dinámico.

Tabla 4

Cuantificación de sitios OH para Al₂O₃, Fe-Au/Al₂O₃ calcinados exsitu-dinámico (ED) y para el catalizador Fe-Au/Al₂O₃ calcinados exsitu-estático (EE).

Catalizador	Tipo de sitios [mmol OH/ g catalizador]			
	III	IIA	IA	IB
Al ₂ O ₃	0.65926	0.96852	0.4155	0.57789
Fe-Au/ Al ₂ O ₃ -ED	0.46834	0.86232	0.41581	0.47373
Fe-Au/ Al ₂ O ₃ - EE	0.03051	0.34437	0.86224	0.2387

4.2 Resultados SEM-EDS

Figura 9

Resultados SEM-EDS.



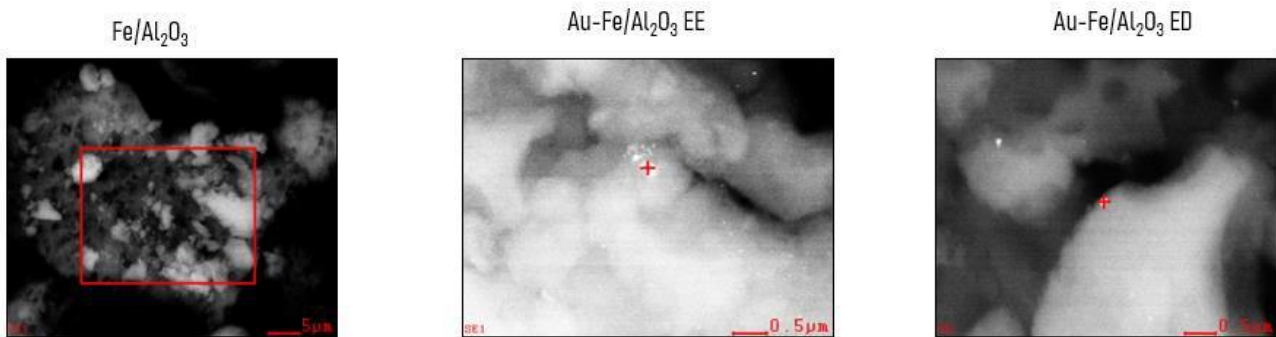
Nota. —→ Partículas de Au.

Todas las imágenes fueron tomadas con electrones retro dispersados por lo cual el contraste se les atribuye a los materiales pesados que en nuestro caso serían el Fe y el Au. Además, la cantidad de Au depositada en cada uno de estos materiales fue la misma, la cual corresponde a una relación molar de 0,01 Au: Fe.

En la imagen de la izquierda se muestra el catalizador de Fe/Al₂O₃ en donde se visualizaron las partículas de Fe depositadas en la alúmina con una estructura irregular, también se observaron partículas que pueden tener un tamaño aproximado de 1 μm soportadas.

Figura 10

Cuantificación del Au en superficie.



Mediante el análisis EDS se obtuvo la cuantificación de cada uno de los metales en superficie. La composición de Fe en las dos matrices EE y ED fue prácticamente la misma, por lo tanto, se pudo observar que en la atmosfera de calcinación EE la composición de Au fue mayor. Esto se debe a una aglomeración del material en superficie, lo cual representó una disminución en la actividad catalítica.

Por el contrario, la imagen de la derecha la cual fue calcinada en una atmosfera ED mostró un mejor rendimiento en términos de actividad catalítica y esto se le atribuyo a la dispersión del Au en superficie, así como lo podemos observar en la figura 9.

4.3 Efecto del tratamiento térmico en la actividad catalítica

La actividad catalítica de los materiales preparados se evaluó mediante reacciones de combustión de metano a 550 °C, cuyos resultados se presentan en la figura 11. Como podemos observar en la figura, el soporte presenta una conversión nula hacia el metano. Se observa también que el Fe/Al₂O₃ es más activo que los catalizadores Au(0,01-EE) y Au (0,01- ED), indicando que la calcinación si tiene un efecto significativo en la actividad catalítica.

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE Au-Fe/Al₂O₃ EN COMBUSTIÓN DE METANO

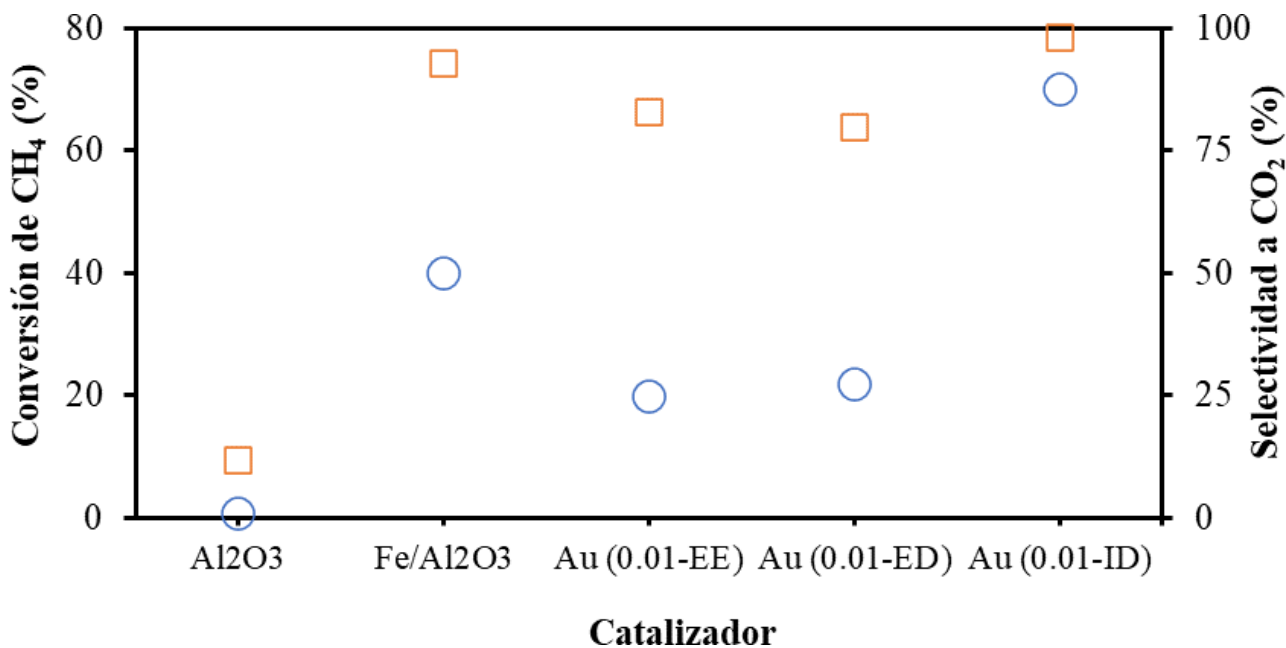
31

Esto ya que en la calcinación estática y ex situ se pueden llegar a agregar las partículas de Au en el catalizador, por lo tanto, crea un efecto de taponamiento en los sitios activos como se observa en el análisis de adsorción-desorción de N₂. Adicional a esto, se observa también que entre los catalizadores de Au el que dio una mayor selectividad a CO₂ es el Au(0,01-ID).

Además, podemos observar que el material de Fe/Al₂O₃ presenta una mejor actividad catalítica que los materiales impregnados con Au. Esto se debe a que los tamaños de partícula de Au en el material quedaron entre los 20 y 50 nm; y para que el Au presente una actividad catalítica alta su tamaño debe ser menor a 5nm.

Figura 11

Resultados actividad catalítica. Au (0.01-EE) corresponde al catalizador calcinado ex situ estático, Au (0.01-ED) corresponde al catalizador calcinado ex situ dinámico y Au(0,01-ID)



Nota. □ % Selectividad a CO₂ ○ % Conversión de CH₄

6. Conclusiones

Se concluye que la impregnación de Fe en alúmina modifica los OH superficiales, lo que indica que la impregnación del Au se realiza principalmente sobre el Fe. Esto es deseable toda vez que se busque generar una interacción entre el Au y Fe.

Se concluye que la atmósfera de calcinación tiene un efecto en la actividad de la combustión de metano, donde los dos tipos de calcinación ex situ dinámico, estático inhiben, mientras que la calcinación in situ promueve la actividad catalítica. Además, se evidencia que cuando el catalizador se calcina en una atmósfera de calcinación insitu-dinámico, presenta la mayor actividad y selectividad para convertir metano en dióxido de carbono en comparación con las demás donde probablemente el comportamiento del catalizador puede ser atribuido a las fuertes interacciones entre Au y Fe. De igual forma, se determinó que la calcinación en ex situ estática es nociva para la dispersión del oro.

7. Recomendaciones

Se recomienda hacer una variación en el tipo de atmosfera de calcinación, donde se calcine con un reductor o un oxidante, con el objetivo de promover la actividad catalítica del catalizador.

Se recomienda también calcinar previamente los catalizadores de forma in situ ya que con este método se presentó el mejor rendimiento en comparación con los otros tipos de calcinación.

Referencias Bibliográficas

- Bathomarco, Franke, K. N., & Ferreira, A. P. (2020). Aspects of the interaction between Au and Fe in supported catalysts applied to the preferential CO oxidation. *Catalysis Today*, 344, 176–189. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.025>
- Bai, Zhou, Y., Zhang, Y., Liu, H., Sheng, X., & Duan, Y. (2009). Effect of calcination atmosphere on the catalytic properties of PtSnNaMg/ZSM-5 for propane dehydrogenation. *Catalysis Communications*, 10(15), 2013–2017. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.07.020>
- Banco de la República de Colombia. Precios de Metales Preciosos_periodicidad diaria (2022). <https://www.banrep.gov.co/es/estadisticas/precios-del-dia-para-el-gramo-oro-plata-y-platino>.
- García-Macedo, J.A.; Arreola-Sánchez, R.; Ríos-Enríquez, M.A.; Rentería-Tapia, V.M.; Valverde-Aguilar, G. Estudio del desempeño de un catalizador Au/TiO₂/SiO₂ en la reacción de oxidación de CO *Revista Mexicana de Física*, vol. 57, núm. 2, abril-, 2016, pp. 30-35 Sociedad Mexicana de Física A.C. Distrito Federal, México
- Haruta, Yamada, N., Kobayashi, T., & Iijima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115(2), 301–309. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
- Hernández Maya, Velasco Rozo, E. A., Ballesteros Rueda, L. M., & Baldovino Medrano, V. G. (2022). Synthesis process of Au-Fe/Al₂O₃ catalysts for methane combustion. *Universidad Industrial de Santander*.
- More, Dongare, M., Umbarkar, S., Granger, P., & Dujardin, C. (2018). Bimetallic Au-Ag/Al₂O₃ as efficient catalysts for the Hydrocarbon Selective Reduction of NO_x from lean burn engine exhaust. *Catalysis Today*, 306, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.002>

Organización de naciones unidas, programa para el medio ambiente. (2021). Evaluación global: Reducir las emisiones de metano 45% en 10 años es factible y crucial para la acción climática. <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/comunicado-de-prensa/evaluacion-global-reducir-las-emisiones-de-metano-45-en>.

Domínguez Pérez, I. (2008). Catalizadores de oro y sus aplicaciones en reacciones de formación de enlaces CC, CN y CO (Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia).

Soe, Manzano, C., Renaud, N., de Mendoza, P., De Sarkar, A., Ample, F., Hliwa, M., Echavarren, A. M., Chandrasekhar, N., & Joachim, C. (2011). Manipulating Molecular Quantum States with Classical Metal Atom Inputs: Demonstration of a Single Molecule NOR Logic Gate. *ACS Nano*, 5(2), 1436–1440. <https://doi.org/10.1021/nm1033899>

Zhang, Zhang, J., Zhang, B., Si, R., Han, B., Hong, F., Niu, Y., Sun, L., Li, L., Qiao, B., Sun, K., Huang, J., & Haruta, M. (2020). Boosting the catalysis of gold by O₂ activation at Au-SiO₂ interface. *Nature Communications*, 11(1), 558–558. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14241-8>

V.R. Choudhary, V.P. Patil, P. Jana, B.S. Uphade. (2008). Nano-gold supported on Fe₂O₃: A highly active catalyst for low temperature oxidative destruction of methane greenhouse gas from exhaust/waste gases. *Applied Catalysis A: General*, 350, 186–190. <file:///C:/Users/APRENDIZ/Downloads/pdf%202.en.es.pdf>.

Yuan, S.; Li, Y.; Han, Y.; Gao, P.; Gong, G. Investigation on Calcination Behaviors of Coal Gangue by Fluidized Calcination in Comparison with Static Calcination. *Minerals* 2017, 7, 19. <https://doi.org/10.3390/min7020019>