

CAPITULO VII

Conclusiones

En las conclusiones parciales se analizó la influencia del vanadio en las distintas series con y sin alcalinos, en estas conclusiones generales se hace un análisis trasversal sobre la influencia de la presencia del sodio y del potasio en los catalizadores.

Cuando se habla de muestras o catalizadores sin otra nominación se hace referencia a los 16 catalizadores estudiados.

En la preparación se intentó obtener catalizadores con mayor concentración de vanadio, con relaciones de 50% y 70%, pero los porcentajes obtenidos fueron iguales al 30%.

Respecto a las composiciones másicas en la serie con alcalinos:

- Comparando los valores totales de los contenidos másicos de alcalinos se observa que todos los valores están dentro de una variación de ~ 3%, excepto la de 12% de vanadio que llega al ~5%.
- Con el menor agregado de vanadio la concentración de alcalinos da un salto de ~5% manteniéndose constante aún con un mayor agregado.
- Desde el punto de vista másico es indistinto si el alcalino es sodio, potasio o ambos

Respecto a las composiciones superficiales en las series con alcalinos:

- La concentración superficial de potasio es superior a la de sodio.
- La concentración superficial de Mn y V entre series, elemento a elemento, son similares, pero la de vanadio es mucho más baja.
- El vanadio y el sodio se concentran en el bulk mientras que el potasio y el manganeso en la superficie, sugiriendo la mayor estabilidad de los compuestos de vanadio con sodio y manganeso con potasio

En los catalizadores sin alcalinos se logra mayores concentraciones de vanadio y manganeso superficial posiblemente debido a que no tienen la competencia del potasio (mayor tendencia a estar en la superficie) ni la de sodio (menor tendencia).

Sobre la superficie de los catalizadores se han detectado iones óxidos, OH⁻ y oxígenos adsorbidos.

La superficie está más oxidada que el bulk.

Todos los catalizadores muestran baja cristalinidad, la presencia de alcalinos lleva a los MnO_x a adoptar diferentes estructuras cristalinas más abiertas y a los VO_x a vanadatos.

Todas las muestras con alcalinos presentan una banda de desorción de agua entre 165 y 180°C, tanto que los sólidos sin alcalinos dan dos.

En los catalizadores con alcalinos las primeras bandas de desorción de H_2O y CO_2 , se atribuyen a la de formación de productos de oxidación. Las restantes desorciones de CO_2 a la descomposición de carbonatos superficiales formados en los centros básicos (Na, K y Na K).

En la serie sin alcalinos no se observó la formación de carbonatos.

Las mayorías de las muestras desorben metanol entre las temperaturas de 140 a 160°C por la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.

Para que haya desorción de formaldehído se necesita una concentración mínima de vanadio, entre 4,3 y 6,6%, y que la concentración de alcalinos no sea muy alta (independiente del alcalino presente).

Casi todas las muestras adsorben oxígeno a temperaturas entre 135 y 160°C, para reoxidarse debido a la oxidación del metanol. Las que no lo hacen deben usar su propio oxígeno limitando la oxidación. Además desorben oxígeno a temperaturas por encima de los 250°C y hasta los 450°C debido a la estabilidad térmica de los óxidos de manganeso presentes en los catalizadores.

En la serie sin alcalinos, el sólido de mayor concentración superficial de vanadio, muestra una mejor conversión a menor temperatura. En las restantes series, la mejor conversión se logra con la muestra sin vanadio, es decir la presencia de otros cationes al manganeso tiene un efecto positivo siendo más eficiente los alcalinos y posteriormente el vanadio (cambio de estructura).

La selectividad a formaldehído posee un comportamiento muy complicado, donde el vanadio (baja concentración superficial) tiene la principal función con sus sitios REDOX pero se ve fuertemente influenciada por la presencia de alcalinos.

La mejor selectividad a dimetiléter es en la muestra MnO_x , en las series restantes se ve la influencia negativa de los alcalinos y del vanadio, con lo cual la selectividad no pasa del 8%.

Respecto al CO_2 , en la serie sin alcalinos, la de mayor concentración de vanadio es la de mejor selectividad. En los catalizadores con alcalinos, la de menor contenido de vanadio es el mejor, seguido del sintetizado sin vanadio; la presencia de vanadio distorsiona la estructura del Mn permitiendo una estructura más desordenada que favorece la no estequiometría de los compuestos superficiales, facilitando el intercambio de los estados de oxidación.

Se logra una mejor correlación entre los resultados de los ensayos de TPSR y los de selectividad a CO_2 si se considera el corrimiento de las bandas del TPSR por el cambio de He a aire.

La no detección de CO pero si de CO_2 se estima que podría ser originada por un efecto de spillover del CO desde el VO_x al MnO_x .

En los casos de ensayos de TPSR que no se detectó formaldehído se debe a que la cantidad de oxígeno es muy limitada y compite con el de la oxidación total. En las medidas de conversión y selectividad la concentración de oxígeno es mucho más alta, permitiendo así la formación del formaldehído en todos los catalizadores.

La fenomenología expuesta es compatible con el siguiente modelo del mecanismo en el cual se superponen dos caminos:

1) La adsorción de metanol a $100^\circ C$ se lleva a cabo principalmente con la formación del radical metóxido en los sitios ácidos V^{+x} y un OH^- sobre los oxígenos vecinos al mismo. Si partimos de este metóxido y el OH^- a temperaturas del orden $160^\circ C$ y si no se ha sido oxidado, puede volver a recombinarse desorbiendo metanol.

Dependiendo de la basicidad de los oxígenos presentes (a mayor temperatura se forman más sitios básicos por descomposición de los posibles OH^- superficiales y de la temperatura) el metóxido puede perder un H más y transformarse en formaldehído fijado a la superficie que puede o desorberse o continuar su oxidación. Favorecido por la

elevación de la temperatura los oxígenos básicos continúan con la sustracción de los restantes hidrógenos dando CO adsorbido. Este CO por un efecto spillover pasaría al MnO_x que posee más oxígenos lábiles dando CO_2 .

2) Sobre los óxidos de Mn también se formaría el radical metóxido pero este sería muy estable (no se recombina) y con la presencia de oxígenos básicos y lábiles daría directamente el CO_2 .

En los casos de los catalizadores que tienen alta concentración superficial de potasio, baja de vanadio y baja temperatura de formación del CO_2 , podría deberse a la adsorción de metanol sobre el VO_x generando CO que pasaría al MnO_x por un efecto spillover donde se oxidaría totalmente. Es decir la incorporación de VO_x al MnO_x aporta sitios REDOX que el MnO_x no tiene.

En la formación del dimetiléter intervendría principalmente el MnO_x , en donde dos metóxidos adsorbidos en sitios ácidos cercanos tienen la posibilidad de deshidratarse y generar este producto de reacción.