

## CAPITULO VI

# Resultados, Discusiones y Conclusiones Parciales

---

## **1. Introducción**

Este capítulo se divide en 5 secciones, comenzando por esta breve introducción seguida de los resultados, discusiones y conclusiones parciales obtenidos para las distintas series de catalizadores, con el objetivo de estudiar la influencia del vanadio tanto desde el punto de vista fisicoquímico como catalítico.

La caracterización fisicoquímica y catalítica de los sólidos se llevó a cabo mediante las distintas técnicas descritas anteriormente. Todos los ensayos se realizaron sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C durante 4 horas en el equipo detallado en la parte experimental (capítulo V).

Para la caracterización de las especies superficiales se realizó un estudio mediante XPS en el cual se midió el estado de oxidación promedio del manganeso teniendo en cuenta los valores de referencia para el splitting del Mn 3s citados en la tabla II del capítulo 2 (1-3). En el Apéndice III se presentan todos los espectros obtenidos de los óxidos.

La difracción de rayos X (DRX) sobre polvo, método habitual para la caracterización de sólidos, se utilizó de manera sistemática para la identificación de las fases cristalinas de los diferentes materiales sintetizados. Los diagramas de rayos X de la totalidad de las muestras secadas a 100°C dieron sólidos amorfos, por lo que se presentan los difractogramas de las muestras calcinadas a 500°C que si mostraron cierta cristalinidad. Las tarjetas del JCPDS citadas se presentan en el Apéndice IV.

Con el fin de observar el comportamiento de los catalizadores sintetizados frente al metanol, se realizaron estudios de actividad catalítica, midiendo conversión y selectividad hacia los distintos productos formados (formaldehído, dimetiléter y CO<sub>2</sub>). Se define conversión % como la cantidad de metanol transformado sobre metanol total admitido por 100, y selectividad % como la cantidad de una determinada molécula producida sobre el metanol transformado.

## 2. Catalizadores MnO<sub>x</sub>(ac) y MnVY(ac)

### 2.1. Resultados

#### 2.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

Las composiciones másicas de las muestras secadas a 100°C y calcinadas a 500°C en oxígeno, fueron determinadas por espectroscopía dispersiva de energía (EDS). En la tabla 2.1 se presentan los valores de las composiciones atómicas porcentuales.

**Tabla 2.1:** Composiciones másicas (EDS) de los sólidos calentados a 100° C y calcinados a 500°C en atmósfera de O<sub>2</sub>.

CATALIZADOR	V [%at]		Mn [% at]		O [% at]	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
MnO <sub>x</sub> (ac)	-	-	47,6	46,8	52,4	53,2
MnV12(ac)	9,3	6,6	54,0	39,4	36,7	53,9
MnV20(ac)	10,6	8,6	38,9	29,3	50,5	62,1
MnV30(ac)	14,3	11,5	28,2	25,9	57,5	62,6

Si se comparan los valores de las concentraciones de oxígeno obtenidos entre las muestras tratadas a 100°C y a 500°C, se observa que las calcinadas están más oxidadas.

Como se puede ver, la suma de cargas metálicas permite reunir los sólidos en dos grupos. El primero de ellos constituido por las dos primeras muestras, MnO<sub>x</sub>(ac) y MnV12(ac), calcinadas a 500°C, con una carga metálica (Mn + V) cercana al 46%. El segundo grupo está formado por las dos siguientes muestras, con una carga total cercana al 37%, lo cual indica que la estructura se enriquece en oxígeno.

#### 2.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Mediante ésta técnica se cuantificó la composición superficial de los sólidos expresada como concentración atómica porcentual. Además se caracterizaron las especies superficiales empleando los espectros de XPS (mostrados en el Capítulo 8, Apéndice III, sección 3.1), de los diferentes óxidos, para los análisis de los estados de oxidación del V y promedios del Mn.

A continuación (tabla 2.II) se detallan las concentraciones atómicas superficiales de los catalizadores después de ser calcinados.

**Tabla 2.II:** Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos calcinados.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]
MnO <sub>x</sub> (ac)	-	28,3	71,7
MnV12(ac)	6,3	21,2	72,5
MnV20(ac)	8,6	22,2	69,1
MnV30(ac)	12,7	16,9	70,4

En este ensayo, al contrario de lo que ocurre en el anterior, la carga metálica para las dos primeras muestras es menor que para los sólidos con mayor concentración de vanadio, por lo que a nivel superficial, MnO<sub>x</sub>(ac) y MnV12(ac) se encuentran más oxidados.

En la tabla 2.III se detallan las energías de enlace (EE) de las señales más importantes de los catalizadores tratados a 500°C en oxígeno.

**Tabla 2.III:** Valores de energías de enlaces obtenidas por XPS.

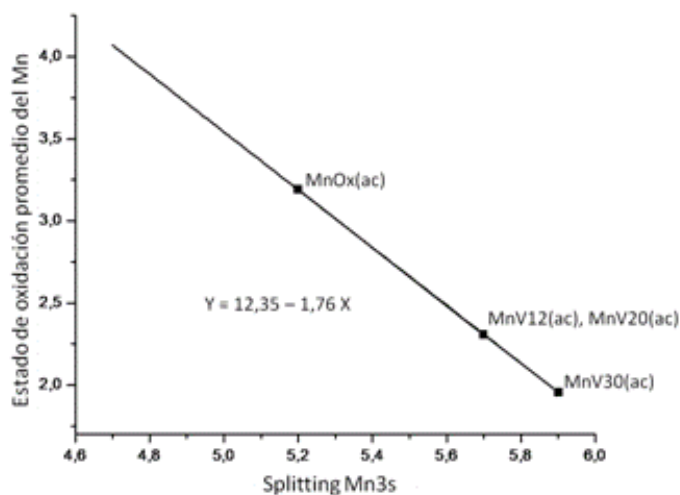
CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)			
	V2p <sub>3/2</sub>	Mn2p <sub>3/2</sub>	ΔMn3s	O1s
MnO <sub>x</sub> (ac)	-	641,3 643,0	5,2	529,4 530,3 531,3
MnV12(ac)	516,3	641,0 643,4	5,7	529,4 531,5 533,0
MnV20(ac)	516,6 517,7	641,5 644,2	5,7	529,8 530,2
MnV30(ac)	516,4 517,3	641,2 644,2	5,9	529,6 530,4

Con respecto al pico debido al O 1s, cuando éste es deconvolucionado se observan, para las dos primeras muestras tres componentes, mientras que las que contienen mayor concentración de vanadio (MnV20(ac) y MnV30(ac)) solo dos componentes, con energías de enlaces cercanas a 530; 531 y 533 eV los cuales son asignados a especies  $O^{2-}$ , grupos  $OH^-$  y  $H_2O$ , respectivamente. Los porcentajes de cada tipo de oxígeno se muestran en la tabla 2.IV.

**Tabla 2.IV:** relación porcentual de cada especie de oxígeno.

Catalizador	$O^{2-}$ [%]	$OH^-$ [%]	$H_2O$ [%]
MnO <sub>x</sub> (ac)	67	33	--
MnV12(ac)	74	14	12
MnV20(ac)	100	--	--
MnV30(ac)	100	--	--

Graficando los valores de referencia del splitting del Mn 3s (1-3) en función de los estados de oxidación de los distintos óxidos de manganeso, se obtiene una gráfica (figura 2.1) a partir de la cual extrapolamos nuestros resultados del splitting para obtener los estados de oxidación promedio del manganeso de los catalizadores sintetizados.



**Figura 2.1:** Correlación entre el splitting del Mn3s y el estado de oxidación promedio del Mn en cada uno de los óxidos

Los estados de oxidación promedios del manganeso obtenidos, empleando este método, para las muestras sintetizadas se detallan en la tabla 2.V.

En las muestras que contienen vanadio, la posición del pico de V 2p<sub>3/2</sub> (EE ~ 516,4) indica la presencia de V<sup>+4</sup> en la superficie. El pico de vanadio, cercano a los 517,5 eV corresponde al V<sup>+5</sup> (4). En la tabla 2.V se detalla el porcentaje de V<sup>+4</sup> y V<sup>+5</sup> en relación al vanadio total para cada sólido.

**Tabla 2.V:** Estado de oxidación promedio del Mn y relación porcentual de V<sup>+4</sup> y V<sup>+5</sup> respecto al V superficial total.

Catalizador	EOP(Mn)	V <sup>+5</sup> [%]	V <sup>+4</sup> [%]
MnO <sub>x</sub> (ac)	3,2	-	-
MnV12(ac)	2,3	100	
MnV20(ac)	2,3	34	66
MnV30(ac)	2	37	63

EOP: estado de oxidación promedio

### 2.1.3 Superficie específica (S<sub>BET</sub>)

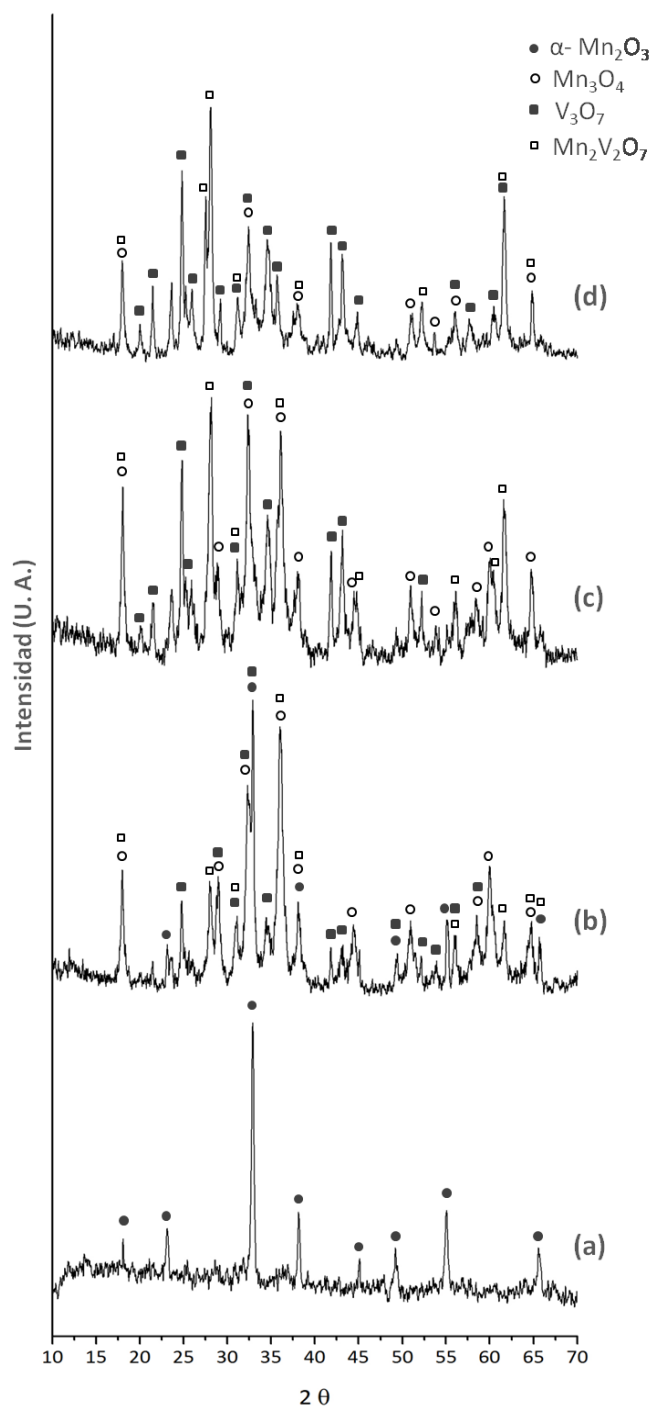
En el estudio de superficie específica por el método BET para los sólidos tratados a 500°C en oxígeno (tabla 2.VI), se observa que a medida que aumenta el contenido de vanadio, en los catalizadores que lo contienen, hay una disminución en la superficie específica de los mismos. Si comparamos MnO<sub>x</sub>(ac) con MnV12(ac) se ve que el agregado de vanadio aumenta el valor de la superficie específica.

**Tabla 2.VI:** superficie específica (S<sub>BET</sub>) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O<sub>2</sub>

CATALIZADOR	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]
MnO <sub>x</sub> (ac)	20,6
MnV12(ac)	32,1
MnV20(ac)	26,2
MnV30(ac)	14,6

### 2.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los diagramas de rayos X de la totalidad de las muestras previamente calcinadas se presentan en la figura 2.2.



**Figura 2.2:** Diagrama DRX de los catalizadores sintetizados. (a)  $MnO_x(ac)$ ; (b)  $MnV12(ac)$ ; (c)  $MnV20(ac)$ ; (d)  $MnV30(ac)$ .

El catalizador  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  presenta picos que pueden asignarse a la estructura del  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (bixbyita - JCPDS 41-1442).

Los picos observados para  $\text{MnV12}(\text{ac})$  corresponden a estructuras de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmannita) (JCPDS 80-0382) y  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , con una baja intensidad picos que corresponden a estructuras con vanadio,  $\text{V}_3\text{O}_7$  (JCPDS 71-0454) y  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (JCPDS 75-1224).

Para los sólidos con mayor concentración de vanadio ( $\text{MnV20}(\text{ac})$  y  $\text{MnV30}(\text{ac})$ ) el análisis de los difractogramas corresponde a estructuras de  $\text{V}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y algunos picos del  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

Como se aprecia, a medida que aumenta la cantidad de vanadio en ésta serie de catalizadores las líneas de difracción correspondientes a  $\text{V}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  se intensifican, mientras que las correspondientes a los óxidos de manganeso se atenúan.

### 2.1.5 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Los resultados encontrados para este estudio, presentaron concordancia con los resultados encontrados en DRX y XPS. En la figura 2.3 se presentan los espectros obtenidos para los catalizadores previamente calcinados en oxígeno a  $500^\circ\text{C}$ .

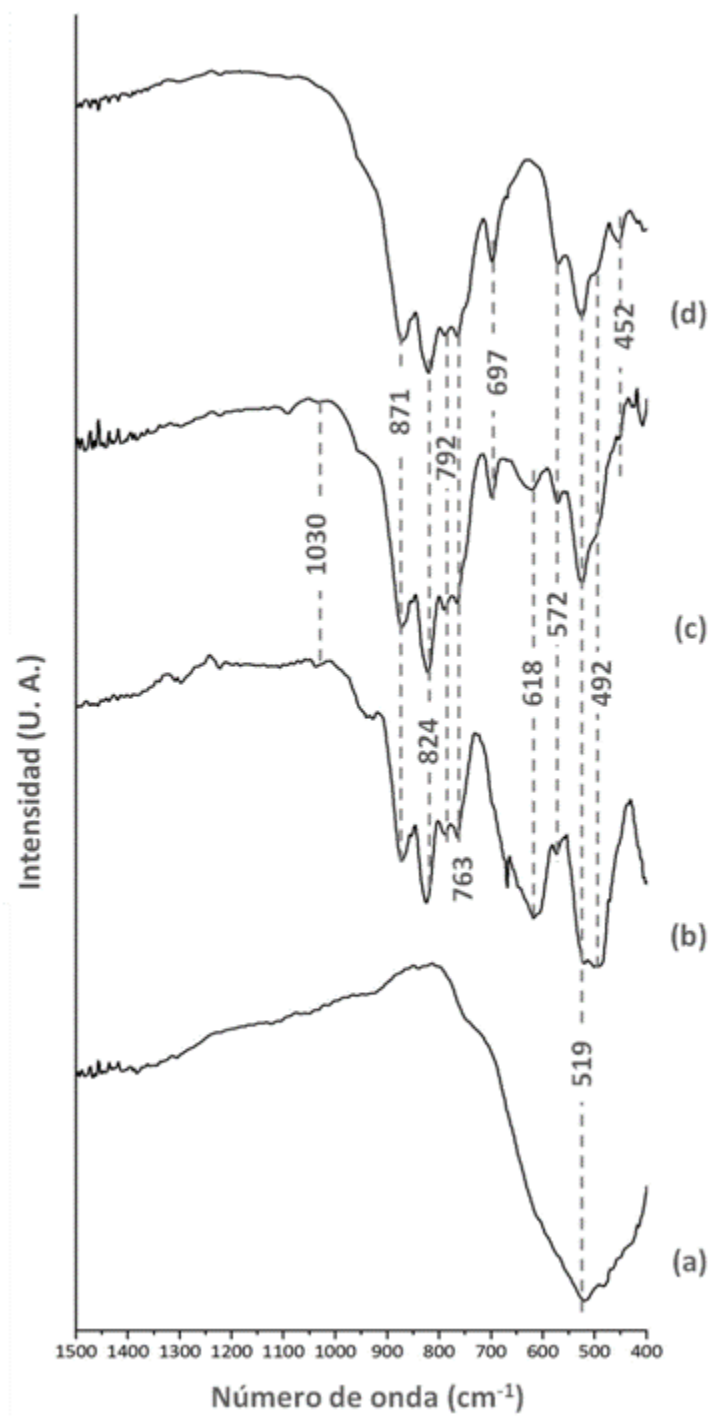
El catalizador sin vanadio ( $\text{MnO}_x(\text{ac})$ ) da una banda muy ancha característica de los óxidos de manganeso, que abarca desde los 800 hasta los  $400\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente (5, 6).

Los sólidos sintetizados con 12 y 20 % de vanadio respecto del manganeso presentan, aunque con muy baja intensidad, un hombro a  $1030\text{ cm}^{-1}$  (mayor en  $\text{MnV12}(\text{ac})$ ), característica del enlace  $\text{V}=\text{O}$  del  $\text{V}_2\text{O}_5$  (7), este hombro casi desaparece en  $\text{MnV30}(\text{ac})$ .

Las muestras  $\text{MnV20}(\text{ac})$  y  $\text{MnV30}(\text{ac})$  son idénticas exceptuando la banda cercana a  $618\text{ cm}^{-1}$  que para el catalizador con mayor concentración de vanadio no se la observa.

Todos los catalizadores sintetizados con vanadio muestran la banda a  $820\text{ cm}^{-1}$  coincidente con la del estiramiento  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ , y las bandas características de los pirovanadatos,  $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$ , ubicadas entre los  $790$  y  $920\text{ cm}^{-1}$  (7). También se observan las bandas propias de los óxidos de manganeso,  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (8, 9) y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (10, 11).





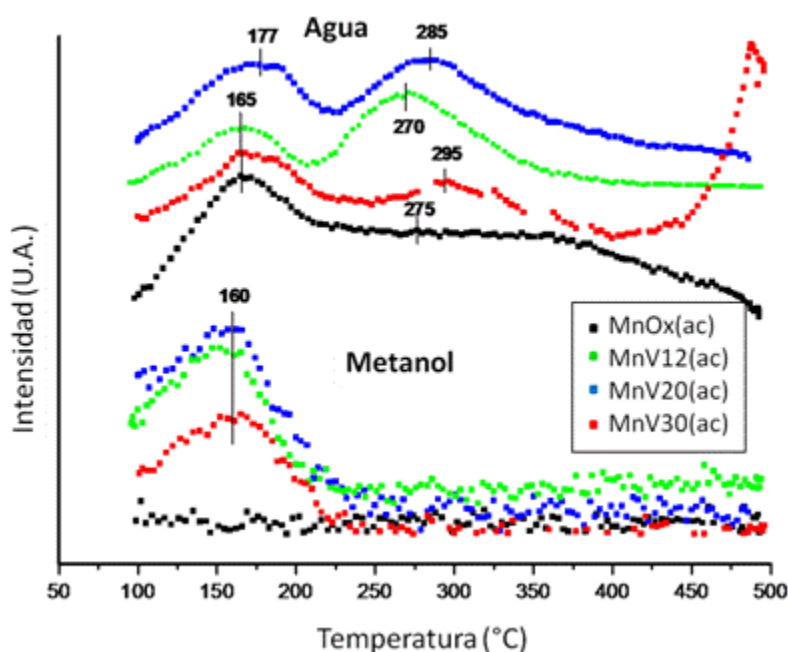
**Figura 2.3:** Espectros FT-IR de las muestras calcinadas. (a)  $\text{MnO}_x(\text{ac})$ ; (b)  $\text{MnV12}(\text{ac})$ ; (c)  $\text{MnV20}(\text{ac})$ ; (d)  $\text{MnV30}(\text{ac})$ .

### 2.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

En las figuras 2.4 a 2.7, se presentan los resultados de las reacciones superficiales de metanol adsorbido sobre cada uno de los catalizadores, donde se pueden ver las gráficas correspondientes a los distintos productos desorbidos.

Para  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  se observa una banda de desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  (figura 2.4) con un máximo a los  $165^\circ\text{C}$ , y un hombro ancho, mientras que para los sólidos con vanadio aparece una segunda banda de desorción de agua que se corre hacia mayores temperaturas (de  $270$  a  $295^\circ\text{C}$ ) a medida que la concentración de vanadio aumenta.

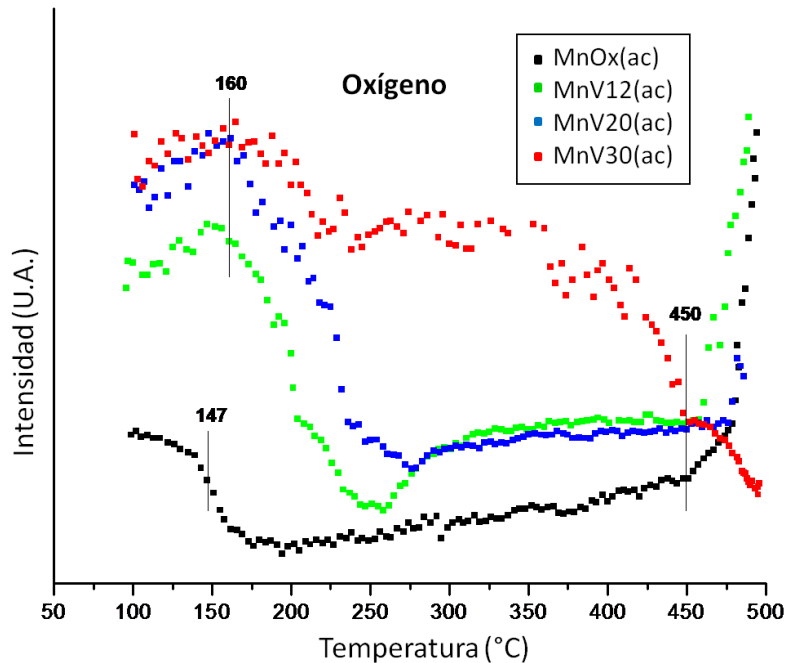
La muestra  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  no desorbe metanol, mientras que los demás catalizadores presentan una banda de desorción a  $160^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.4:** TPSR de metanol adsorbido a  $100^\circ\text{C}$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  y para el metanol sobre las muestras oxidadas a  $500^\circ\text{C}$  en  $\text{O}_2$ .

En la figura 2.5 puede verse la disminución de la señal de oxígeno, para  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  comienza a los  $147^\circ\text{C}$ , mientras que para los sólidos restantes a  $160^\circ\text{C}$ , aproximadamente, manteniéndose hasta los  $450^\circ\text{C}$ . En  $\text{MnV30}(\text{ac})$  la disminución en la señal de oxígeno es bastante menor en comparación con los demás catalizadores.

A altas temperaturas ( $\sim 475^\circ\text{C}$ ) en  $\text{MnO}_x(\text{ac})$ ,  $\text{MnV12}(\text{ac})$  y  $\text{MnV20}(\text{ac})$  se observa una desorción de oxígeno que disminuye con el aumento de contenido de vanadio no observándose en la muestra  $\text{MnV30}(\text{ac})$ .



**Figura 2.5:** TPSR de metanol adsorbido a  $100^\circ\text{C}$  para el  $\text{O}_2$ , sobre las muestras oxidadas a  $500^\circ\text{C}$  en  $\text{O}_2$ .

Los sólidos  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  y  $\text{MnV30}(\text{ac})$  presentan dos bandas de desorción de  $\text{CO}_2$  (figura 2.6), para el primer caso la primera banda ( $235^\circ\text{C}$ ) es más intensa que la segunda ( $480^\circ\text{C}$ ), mientras que para  $\text{MnV30}(\text{ac})$  ocurre lo contrario ( $250$  y  $480^\circ\text{C}$ ).

$\text{MnV12}(\text{ac})$  y  $\text{MnV20}(\text{ac})$  presentan una sola banda de desorción de  $\text{CO}_2$ , con máximos a  $220$  y  $240^\circ\text{C}$  respectivamente, en este rango de temperatura.

Aunque en pequeña cantidad, todas las muestras que contienen vanadio producen formaldehído entre los  $174$  y  $196^\circ\text{C}$  (figura 2.7).

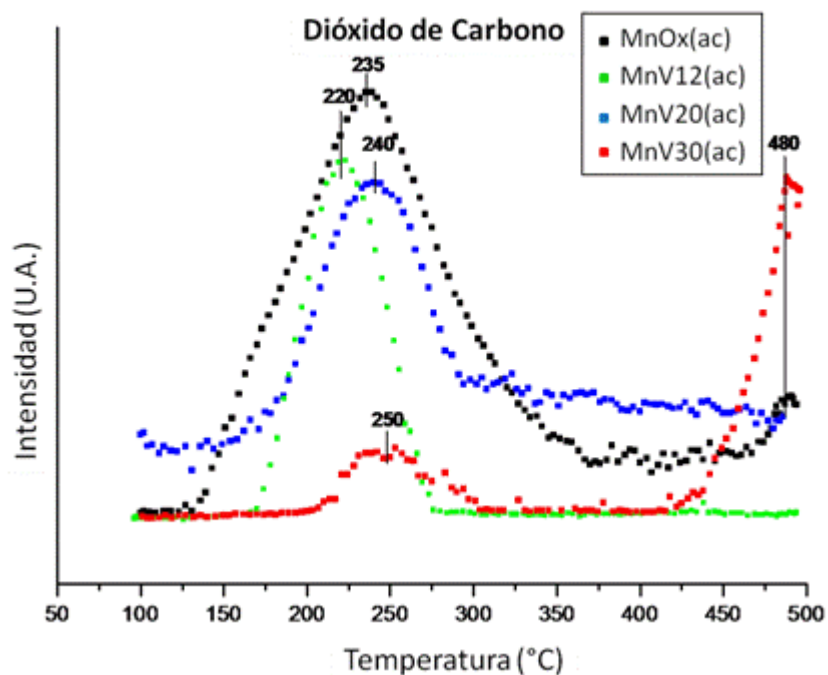


Figura 2.6: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO<sub>2</sub>, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

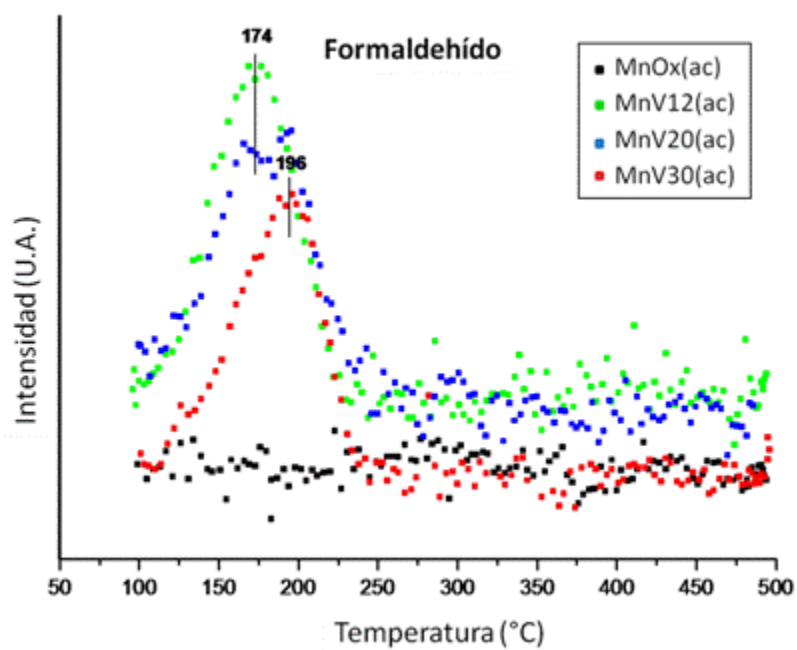
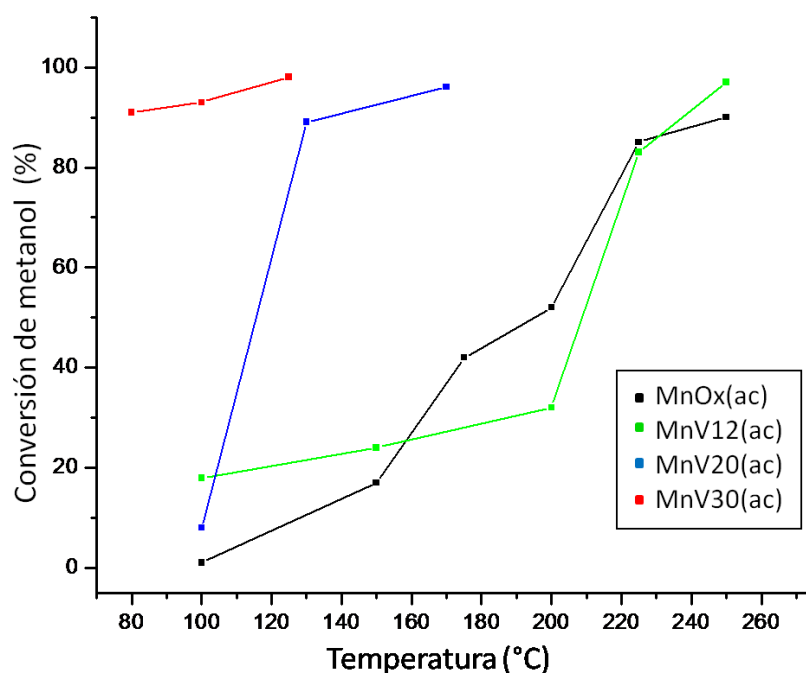


Figura 2.7: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para formaldehído, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

### 2.1.7 Actividad y selectividad catalítica de los sólidos

En el equipo descrito en el capítulo IV sección 8 se realizaron los estudios de actividad catalítica, cuyos resultados se presentan en las figuras numeradas entre 2.8 y 2.11

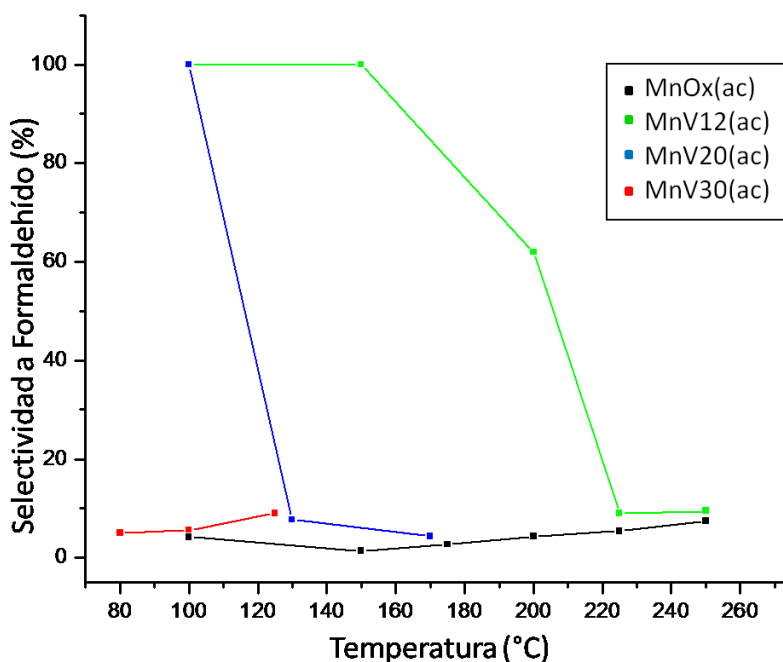
En la figura 2.8 se ve la conversión en % de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en función de la temperatura para todos los catalizadores sintetizados. La muestra  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  recién alcanza un 50% de conversión a  $200^\circ\text{C}$  y llega a 90 % a la temperatura final del experimento ( $250^\circ\text{C}$ ).  $\text{MnV12}(\text{ac})$  se comporta de manera similar, mientras que  $\text{MnV20}(\text{ac})$  llega a un 50 y 90 % de conversión a menores temperaturas 115 y  $130^\circ\text{C}$  respectivamente. Es de destacar el caso de  $\text{MnV30}(\text{ac})$  que alcanza una conversión del 90% a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.8:** Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a  $500^\circ\text{C}$  en oxígeno.

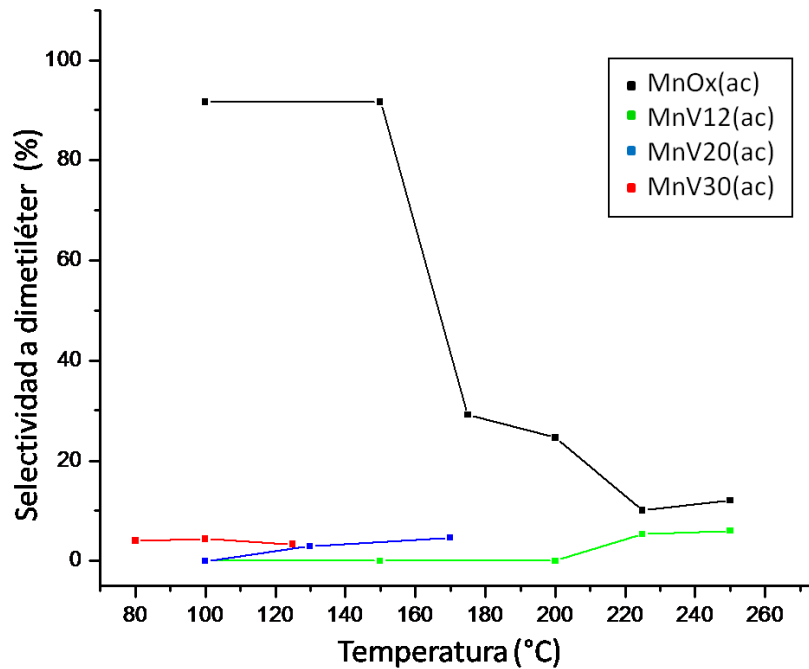
La selectividad a formaldehído en función de la temperatura se presenta en la figura 2.9. En la muestra sintetizada sin vanadio, se observa un leve aumento de la selectividad a partir de los  $150^\circ\text{C}$  hasta los  $250^\circ\text{C}$  llegando a un máximo de 8%. Los sólidos  $\text{MnV12}(\text{ac})$  y  $\text{MnV20}(\text{ac})$  parten de un máximo de formaldehído del 100% para una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , mientras que  $\text{MnV12}(\text{ac})$  se mantiene hasta los  $150^\circ\text{C}$  disminuyendo con el

aumento de temperatura. El sólido MnV20(ac) cae abruptamente desde los 100°C llegando a un valor de selectividad de 7% a los 130°C. De forma similar al sólido MnO<sub>x</sub>(ac), el catalizador con mayor concentración de vanadio presenta muy baja selectividad, alcanzando un máximo de 9% a 125°C (temperatura final para este ensayo).



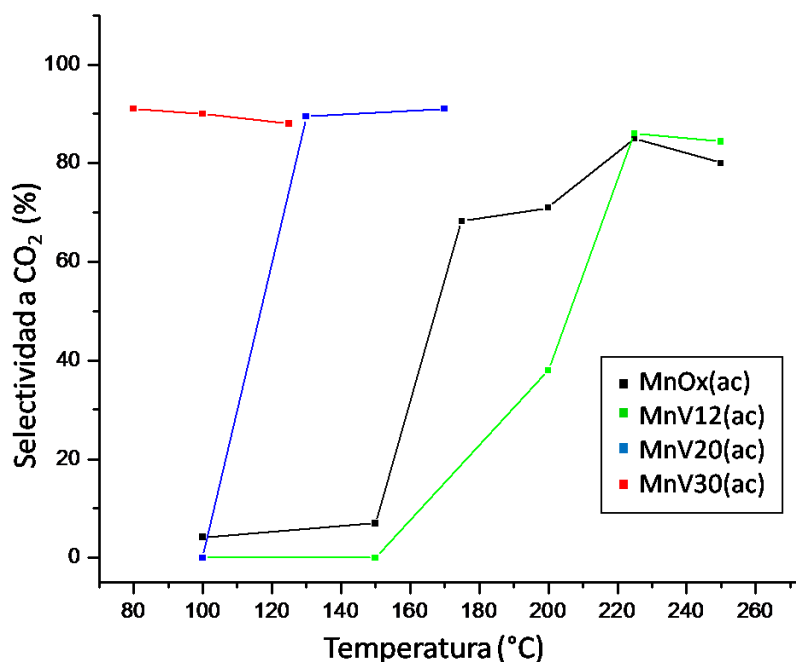
**Figura 2.9:** Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La variación de la selectividad a dimetiléter con la temperatura, figura 2.10, presenta para MnO<sub>x</sub>(ac) un máximo que se mantiene desde los 100°C hasta 150°C, a partir de esta temperatura disminuye abruptamente llegando a una selectividad del 30%. En la muestra con 12% de vanadio no se observa dimetiléter hasta 200°C, para luego alcanzar un nivel constante de selectividad del orden del 3%. Para los sólidos sintetizados con mayor contenido de vanadio las selectividades son inferiores.



**Figura 2.10:** Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La selectividad a  $\text{CO}_2$  (%) en función de la temperatura se observa en la figura 2.11. Comparando esta gráfica con la de conversión de metanol (figura 2.8) se aprecia gran similitud para todas las muestras. Las muestras sintetizadas sin vanadio y con menor concentración del mismo, presentan un comportamiento similar, ambas alcanzan un máximo de 86% de selectividad a 225°C. La muestra MnV30(ac) llega a una selectividad de 89% en un intervalo de temperatura de 30°C (entre los 100°C y 130°C), para luego mantenerse casi constante hasta los 170°C. MnV30(ac) tiene mayor selectividad a  $\text{CO}_2$  a menor temperatura que los catalizadores antes descriptos (90 % a 80°C), manteniéndose hasta una temperatura aproximada de 125°C (temperatura final de ensayo para esta muestra).



**Figura 2.11:** Selectividad a CO<sub>2</sub> en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

## 2.2. Discusión

Como se mencionó anteriormente, las composiciones obtenidas por EDS permiten dividir las muestras en dos grupos de acuerdo a la carga metálica (V+Mn), así también pueden reunirse MnO<sub>x</sub>(ac) con MnV12(ac) y MnV20(ac) con MnV30(ac) en base a los resultados de conversión de metanol que son similares entre las muestras del mismo grupo, siendo las de mayor carga de vanadio las más activas.

La relación V-superficial/V-bulk es casi 1 mientras que la de Mn es menor a 1 lo cual significa que la distribución de vanadio es homogénea en todo el sólido mientras que la de manganeso es mayor en el bulk.

La alta concentración de oxígeno superficial de los catalizadores respecto del bulk indica que la superficie está más oxidada, lo que es razonable al haber sido calcinados en oxígeno puro a 500°C.

En los resultados obtenidos por XPS para el O1s, se pueden distinguir hasta tres especies de oxígeno, según la muestra, sin embargo en todos los catalizadores la mayor concentración superficial es de iones óxidos (O<sup>2-</sup>), aumentando los mismos al aumentar la



concentración de vanadio. Una alta concentración de  $O^{2-}$  superficial, sitios básicos, favorece la sustracción de H de los grupos orgánicos y por ende su poder oxidante.

Es probable que los oxígenos terminales ( $V=O$ ) sean los más reactivos de la estructura, dado que distintos autores (12-14) proponen que estos oxígenos poseen la mayor densidad de carga negativa y por lo tanto son los “atractores” mas fuertes para interaccionar con los H de los grupos OH, sin olvidar los oxígenos puente, que aunque menos básicos, también pueden cumplir esta función (15, 16).

La difracción de rayos X en concordancia con la espectroscopía IR indica que la fase formada en el sólido  $MnO_x(ac)$  es el  $\alpha-Mn_2O_3$  y con un alto estado de oxidación experimental próximo a 3 (3,2).

El ensayo de TPSR del  $MnO_x(ac)$  muestra una banda y un hombro de desorción de  $CO_2$  que coincide con las observadas en la de agua.

En el mismo estudio de los catalizadores con vanadio se observa la desorción de dos bandas de agua, la primera de ellas ocurre alrededor de los  $170^\circ C$ , correspondiente al agua de constitución de los óxidos y el agua generada en la formación del formaldehído. Observándose que a mayor contenido de vanadio la banda de agua se ensancha más hacia mayores temperaturas, coincidente con el corrimiento de la desorción del formaldehído. La segunda banda de desorción de agua ( $\sim 285^\circ C$ ), solo en las muestras  $MnV12(ac)$  y  $MnV20(ac)$ , también concuerda con la producción de  $CO_2$ , ya que esta comienza aproximadamente en el máximo de la banda de  $CO_2$ . Para la muestra  $MnV30(ac)$ , que presenta una segunda banda de desorción de  $CO_2$ , pero a mayor temperatura ( $480^\circ C$ ), también coincide con una de agua a la misma temperatura. Es decir en esta serie de sólidos la producción de  $CO_2$  va siempre acompañada por la de agua indicando la oxidación de algún radical orgánico.

La generación de metanol a la temperatura de  $160^\circ C$  (ausente en el  $MnO_x(ac)$ ) se puede asignar a la recombinación de grupos metóxidos sobre el vanadio superficial y no a la desorción de metanol molecular (se lleva a cabo a menores temperaturas), en coincidencia con lo descrito por Burcham (17) y posteriormente por Gambaro (18) sobre catalizadores de  $VO_x$ .

Del estudio por TPSR de la adsorción-desorción de oxígeno podemos diferenciar dos partes, la primera (adsorción) que ocurre alrededor de los 160°C en la cual la totalidad de los catalizadores adsorben oxígeno, que trae el He como impureza, y que interviene en la reoxidación superficial de los catalizadores.

Por encima de los 450°C se observa la desorción de oxígeno, no debida a la reacción de oxidación en sí, sino a la inestabilidad de los óxidos de manganeso presentes, esta desorción disminuye con el aumento del contenido de vanadio no observándose en la muestra VMn30(ac).

De los resultados obtenidos por este mismo ensayo, se observa que todas las muestras de la serie dan CO<sub>2</sub>, estudios anteriores con la misma técnica y en las mismas condiciones, sobre VO<sub>x</sub> puro dan CO (18), indicando para esta serie de catalizadores, que no solo el vanadio es el responsable del poder oxidante de la muestra sino que interviene también el manganeso posiblemente por un mecanismo de spillover donde el CO generado sobre el VO<sub>x</sub> pasa al MnO<sub>x</sub> en donde se oxida a CO<sub>2</sub>. Estos resultados son concordantes con lo que diferentes autores proponen (19-21) quienes demuestran una alta reactividad de los MnO<sub>x</sub> en la oxidación de CO.

De estos resultados, también se puede decir que la muestra MnO<sub>x</sub>(ac) no posee sitios REDOX (no da formaldehído tanto en los experimentos de TPSR como de selectividad) pero si tiene sitios ácidos y básicos, asociados a la formación de dimetiléter y de CO<sub>2</sub> respectivamente. De manera que el metanol se adsorbe fuertemente (no se desorbe en los TPSR) y se deshidrata a menores temperaturas, dando el dimetiléter, sobre sitios de mayor acidez de todos los sólidos de la serie (estado de oxidación promedio del Mn: 3,2) y posteriormente se oxida a mayores temperaturas a CO<sub>2</sub> y agua. Siendo competitivas ambas reacciones predominando una u otra según la temperatura.

Este catalizador, MnO<sub>x</sub>(ac), posee una estructura cristalina más ordenada (menor posibilidad de intercambio entre diferentes estados de oxidación) que otros MnO<sub>x</sub> tales como nsutita o criptomelano que tienen una actividad mayor, según señalan Peluso y col. (22) y Lahousse y col. (23).

Al agregar vanadio al  $\text{MnO}_x$  en esta serie de catalizadores, se está agregando sitios REDOX (típico de los óxidos de vanadio) como puede verse con la formación de formaldehído, tanto en los resultados de TPSR como de selectividad. Este incremento de poder oxidante se apoya en el aumento de la concentración superficial de sitios básicos (tabla 2.IV) y en el de los valores de las concentraciones entre  $\text{V}^{+4}$  y  $\text{V}^{+5}$  (tabla 2.V) que permitiría un intercambio de estados de oxidación superficial. Estos valores son óptimos (máximos para la concentración de iones óxidos y ambos iones de vanadio en concentraciones importantes) para los catalizadores  $\text{MnV20(ac)}$  y  $\text{MnV30(ac)}$  que muestran su poder oxidante a menores temperaturas.

Observando la selectividad a formaldehído de los sólidos  $\text{MnV12(ac)}$  y  $\text{MnV20(ac)}$  es notable el aumento del poder oxidante. En el primero disminuye muy lentamente hasta altas temperaturas en donde pasa a oxidar totalmente al metanol; en el segundo el formaldehído cae a menores temperaturas y posteriormente lo oxida totalmente, también a menores temperaturas.

Esta fenomenología continúa con la  $\text{MnV30(ac)}$ , la cual no da formaldehído y quema directamente al metanol, siendo además la muestra que posee la mayor concentración superficial de vanadio.

Para las muestras con vanadio han desaparecido los sitios ácidos del Mn reflejado en la drástica disminución de la selectividad a dimetiléter y en la disminución del estado de oxidación promedio del Mn, que varía entre 2,3 y 2.

### **2.3. Conclusiones parciales**

De acuerdo a los resultados obtenidos de EDS y conversión, las de mayor carga de vanadio resultan ser las más activas.

La distribución de vanadio es homogénea en todo el sólido mientras que la de manganeso es mayor en el bulk.

Todos los catalizadores presentan la superficie más oxidada que el bulk.

Se distingue una elevada concentración superficial de iones  $\text{O}^{-2}$  que aumentan de manera paralela a la concentración de vanadio, lo que favorece la sustracción de H de los grupos orgánicos y por ende su poder oxidante.

Por difracción de rayos X y en concordancia con la espectroscopía IR se encontró que las fases formadas corresponden a  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en el caso de  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  y  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_3\text{O}_7$  y  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  para las restantes muestras.

En esta serie de sólidos la producción de  $\text{CO}_2$  va siempre acompañada por la de agua demostrando la oxidación de algún radical orgánico.

La generación de metanol a  $160^\circ\text{C}$  (ausente en el  $\text{MnO}_x(\text{ac})$ ) se debe a la recombinación de grupos metóxidos sobre el vanadio superficial.

El oxígeno que acompaña al He como impureza, utilizado en los ensayos de TPSR es el responsable de la reoxidación superficial de los catalizadores

La desorción de oxígeno a temperaturas mayores de  $450^\circ\text{C}$  disminuye con el aumento del contenido de vanadio y es debida a la inestabilidad de los óxidos de manganeso presentes. Del análisis de los resultados del TPSR, se puede decir que los catalizadores dan lugar a un mecanismo de spillover donde el CO generado sobre el  $\text{VO}_x$  pasa al  $\text{MnO}_x$  y este lo oxida a  $\text{CO}_2$ .

$\text{MnO}_x(\text{ac})$  solo posee sitios ácidos y básicos, asociados a la formación de dimetiléter y de  $\text{CO}_2$  respectivamente. Por otro lado, este sólido también presenta una estructura cristalina más ordenada que por ejemplo la nsutita o criptomelano implicando una menor posibilidad de intercambio entre diferentes estados de oxidación.

El incremento en el poder oxidante para esta serie de catalizadores se apoya en el aumento de la concentración superficial de sitios básicos y en el de los valores de las concentraciones entre  $\text{V}^{+4}$  y  $\text{V}^{+5}$ .

La disminución del estado de oxidación promedio del Mn y de la selectividad a dimetiléter, se debe a que los sitios ácidos del Mn van desapareciendo a medida que la concentración de vanadio en la serie de catalizadores aumenta.

### 3. Catalizadores MnO<sub>x</sub>(Na) y MnVY(Na)

#### 3.1. Resultados

##### 3.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

Mediante EDS se realizó la determinación de la composición másica de los sólidos secados a 100°C y calcinados a 500°C en atmósfera de oxígeno. En la Tabla 3.I se presentan los valores obtenidos de las composiciones atómicas porcentuales.

**Tabla 3.I:** Composiciones másicas (EDS) de los sólidos secados a 100° C y calcinados a 500°C.

CATALIZADOR	V [%at]		Mn [% at]		O [% at]		Na [% at]	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
MnO <sub>x</sub> (Na)	-	-	27,5	30,8	59,5	56,6	13,0	12,5
MnV12(Na)	3,0	4,1	19,4	28,4	57,8	49,2	19,8	18,3
MnV20(Na)	6,1	9,0	21,4	36,7	52,1	35,3	20,4	19,0
MnV30(Na)	7,6	11,7	17,9	29,9	54,5	40,2	20,0	18,2

En general, después del calcinado se observa una disminución de la concentración de oxígeno llevando a un aumento de la de vanadio y manganeso, debido a la descomposición de los óxidos de Mn por efecto de la temperatura.

En las muestras sintetizadas con vanadio se produce un aumento de la concentración de sodio, pero se mantiene prácticamente constante e independiente de la concentración de vanadio.

##### 3.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Las composiciones superficiales atómicas de las diferentes muestras, se obtuvieron empleando la técnica de XPS, los resultados de ésta cuantificación se muestran en la tabla 3.II y los gráficos en el capítulo 8 (Apéndice III, sección 3.2).

Las composiciones atómicas superficiales de oxígeno para todos catalizadores son elevadas, lo que es razonable debido a que la calcinación se realizó en presencia de

oxígeno puro. La concentración de sodio es mayor en sólidos con vanadio, teniendo un máximo en la muestra MnV20(Na).

**Tabla 3.II:** Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O<sub>2</sub>.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	Na [% at]
MnO <sub>x</sub> (Na)	-	22,2	76,2	1,6
MnV12(Na)	3,3	19,8	74,8	2,1
MnV20(Na)	7,3	15,7	71,6	5,4
MnV30(Na)	6,6	16,7	72,7	4,0

Las energías de enlace de los sólidos de la serie con Na se detallan en la tabla 3.III.

**Tabla 3.III:** Energías de enlaces obtenidas como resultado de los XPS realizados a las muestras calcinadas a 500°C en oxígeno.

CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)				
	V2p <sub>3/2</sub>	Mn2p <sub>3/2</sub>	ΔMn3s	O1s	Na1s
MnO <sub>x</sub> (Na)	-	642,3	4,8	529,8	1071
		644,5		532,4	
MnV12(Na)	516,8	642,0	4,9	529,5	1071
		644,3		532,4	
MnV20(Na)	516,5	641,7	4,5	528,9	1070
		644,9		530,4	
MnV30(Na)	516,8	641,8	4,6	529,3	1071
		643,8		530,3	

Cuando el pico del O1s fue deconvolucionado se observó, para las dos primeras muestras (MnO<sub>x</sub>(Na) y MnV12(Na)), dos componentes; uno con energía cercana a 530 eV cuyo valor es asignado a la especie O<sup>-2</sup> y el otro a 532,4 eV coincidente con la energía de enlace para

el  $O^-$  (oxígeno adsorbido) (24). Mientras que para los catalizadores sintetizados con 20 y 30 % de vanadio, se observan solo bandas correspondientes a la especie  $O^{2-}$  (~ 530 eV). Los porcentajes para cada especie de oxígeno se presentan en la tabla 3.IV; en esta misma se muestran los estados de oxidación promedio del manganeso, estimados a partir de los valores de referencia del splitting del Mn 3s, observándose un estado de oxidación promedio (EOP) cercano a 4 para todos los sólidos.

Las concentraciones de vanadio superficiales no siguen el mismo orden que las del bulk, encontrándose que la MnV30(Na) tiene menos vanadio que la MnV20(Na).

Las diferencias de valores menores del EOP del Mn entre las dos primeras muestras respecto a las dos últimas, viene justificado por la presencia de oxígenos adsorbidos ( $O^-$ ) ausentes en las de mayor concentración de vanadio, por lo que el manganeso debe compensar más cargas negativas.

**Tabla 3.IV:** relación porcentual de cada especie de oxígeno y EOP para el manganeso.

Catalizador	$O^{2-}$ [%]	$O^-$ [%]	EOP (Mn)
MnO <sub>x</sub> (Na)	75	25	3,9
MnV12(Na)	73	27	3,7
MnV20(Na)	100	--	4,5
MnV30(Na)	100	--	4,3

En cuanto al vanadio, solo se observó el pico de V 2p<sub>3/2</sub> con energía de enlace cercana a 516,4 eV que indica la presencia de V<sup>+4</sup> en la superficie de los sólidos.

### 3.1.3 Superficie específica

Otro estudio realizado para la caracterización de las muestras fue la determinación de las áreas superficiales de las mismas, en la tabla 3.V se presentan los resultados obtenidos para el óxido puro y los catalizadores mixtos, después de la calcinación en atmósfera de oxígeno a 500°C.

Se observa que a medida que incrementa la relación V/V+Mn desde 0 a 20 % aumenta la superficie específica. La  $S_{\text{BET}}$  de la muestra MnV30(Na) prácticamente posee el mismo valor que MnV20(Na).

**Tabla 3.V:** superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de  $\text{O}_2$ .

CATALIZADOR	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
MnO <sub>x</sub> (Na)	16,5
MnV12(Na)	17,2
MnV20(Na)	49,9
MnV30(Na)	48,2

### 3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

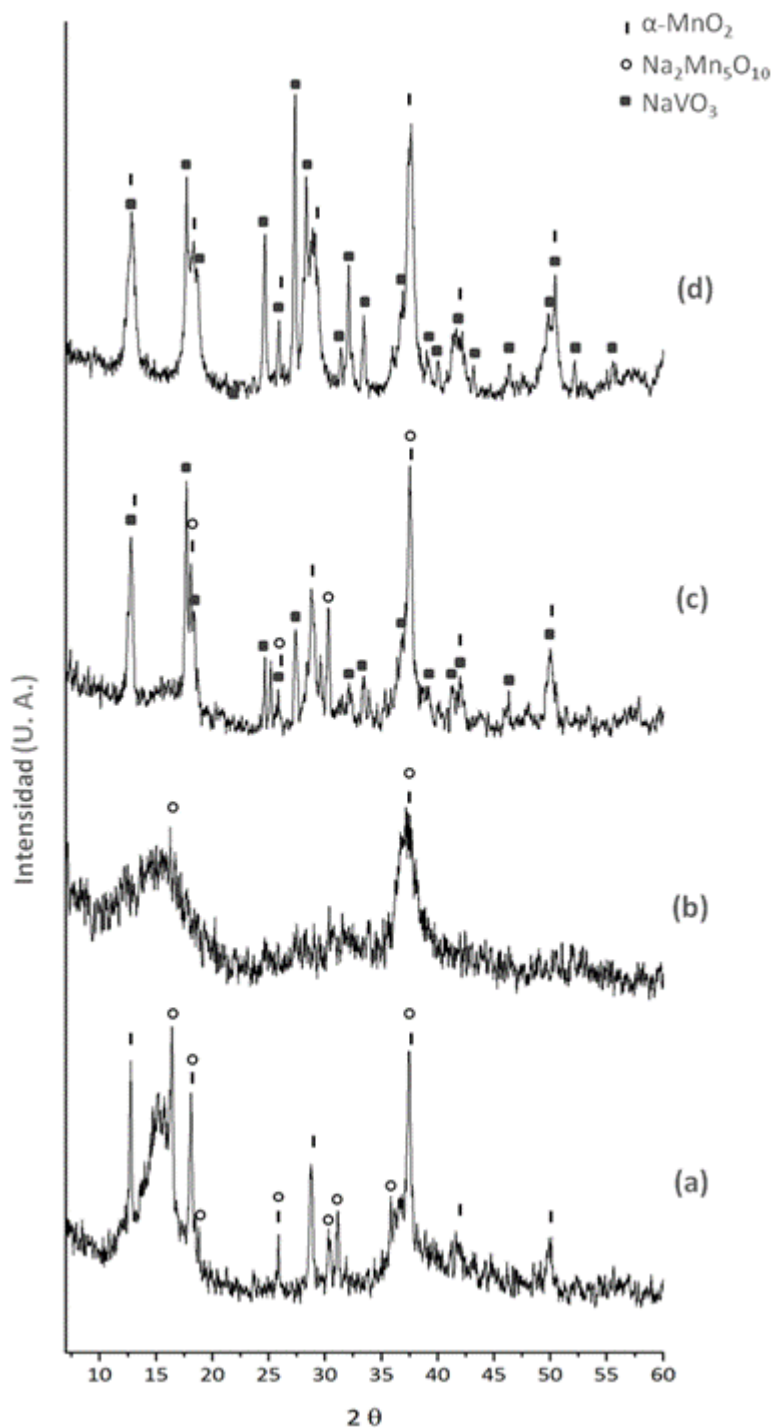
Para dilucidar las estructuras cristalinas de los catalizadores sintetizados y calcinados a 500°C se llevó a cabo la difracción de rayos X. En La figura 3.1 se muestran los difractogramas resultantes.

Las fases identificadas en la muestra sin vanadio fueron  $\alpha\text{-MnO}_2$  (estructura tipo holandita, JCPDS 44-0141) y  $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$  (Romancita JCPDS 27-0749). En el caso del  $\alpha\text{-MnO}_2$  posee una estructura túnel [2x2] de menor tamaño que la fase habitual, (la cual está formada por  $\text{Ba}^{+2}$ ), debido al menor tamaño del catión  $\text{Na}^+$ . La fase  $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$  es una estructura tipo túnel [2x3] de la familia de la romancita (25), este compuesto fue identificado por Parant y col. (26) y ha sido descrito en el capítulo referido a los  $\text{MnO}_x$ .

En el caso de MnV12(Na) solo se observan dos picos muy poco definidos, que se corresponden con  $\alpha\text{-MnO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ , no pudiéndose identificar la presencia de vanadato debido a la baja cristalinidad que presenta la muestra.

MnV20(Na) mostró líneas de difracción que se asignan a  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$  y  $\text{NaVO}_3$  (JCPDS 78-2265), cuya estructura consiste en cadenas lineales  $\text{VO}_3^-$  formadas por tetraedros  $\text{VO}_4$  que comparten dos aristas (27). Mientras que MnV30(Na) solo presentó estructuras de  $\alpha\text{-MnO}_2$  y  $\text{NaVO}_3$ .

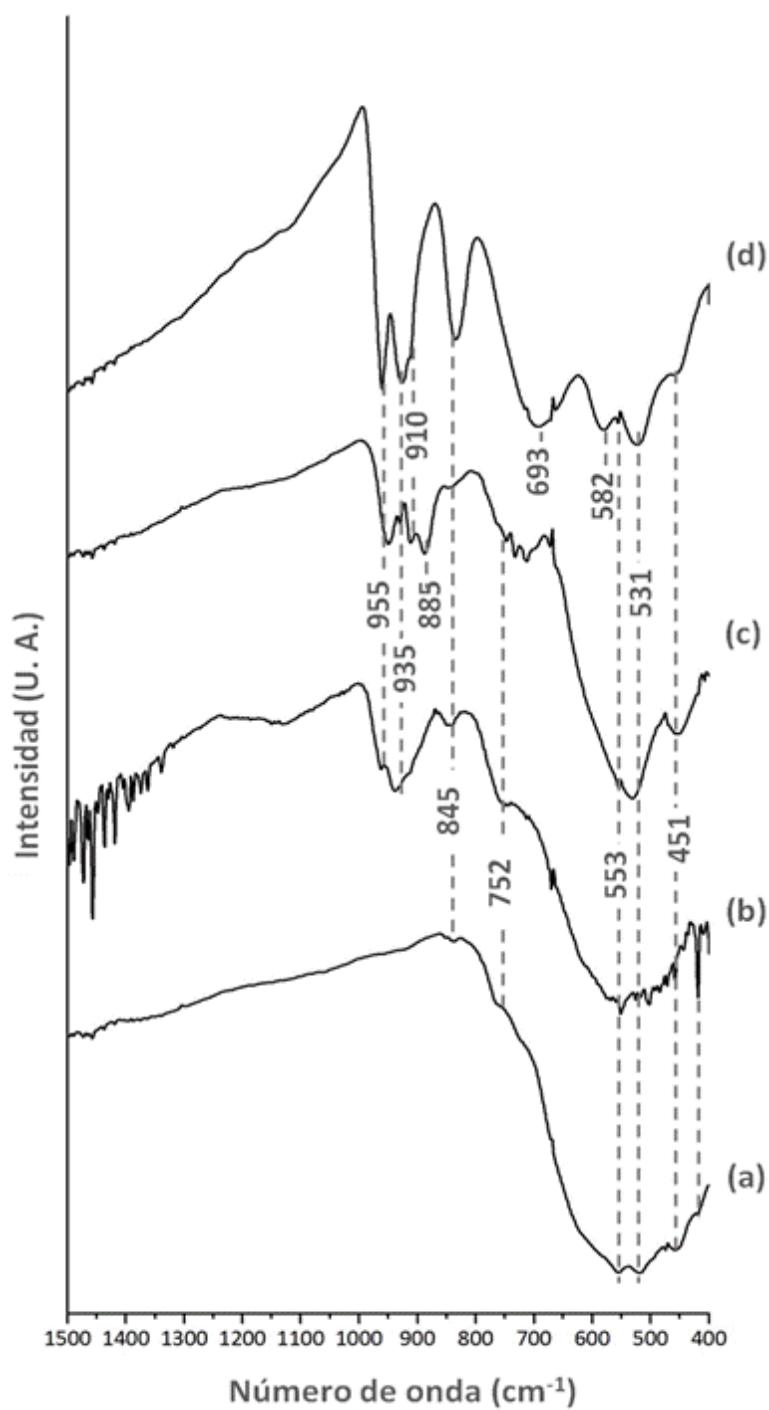




**Figura 3.1:** Diagrama DRX de las muestras calcinas a 500°C en  $\text{O}_2$  durante 4 horas. (a)  $\text{MnO}_x(\text{Na})$ ; (b)  $\text{MnV}_{12}(\text{Na})$ ; (c)  $\text{MnV}_{20}(\text{Na})$ ; (d)  $\text{MnV}_{30}(\text{Na})$

### 3.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

En la figura 3.2 se presentan los espectros obtenidos para los sólidos tratados a 500°C en atmósfera de oxígeno.



**Figura 3.2:** Espectros FT-IR de las muestras calcinadas a 500°C en O<sub>2</sub> durante 4 horas. (a) MnO<sub>x</sub>(Na); (b) MnV12(Na); (c) MnV20(Na); (d) MnV30(Na).

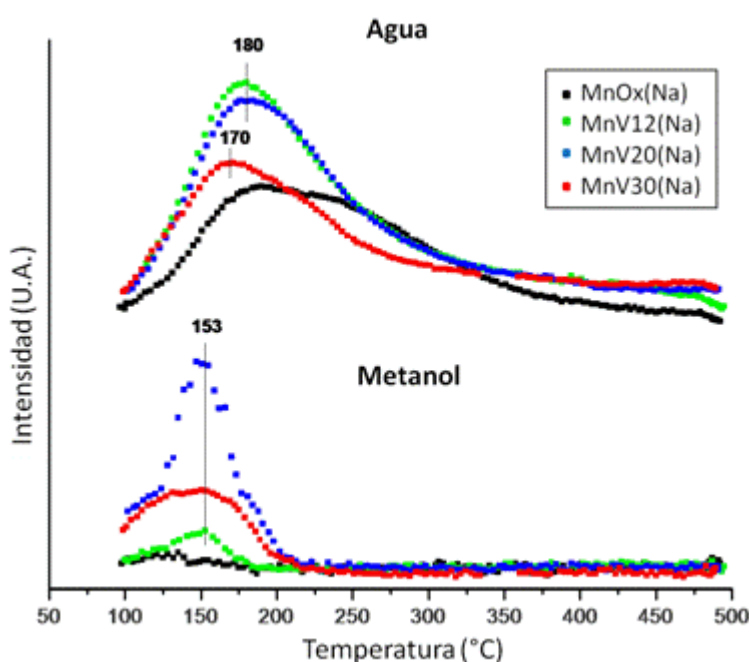
Las bandas que abarcan la región entre  $800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  de la muestra  $\text{MnO}_x(\text{Na})$  pueden ser asignadas a la vibración de red de Mn-O (5, 6).

Comparando las bandas obtenidas para los catalizadores sintetizados con vanadio, con los valores de referencia, encontramos bandas próximas a  $960$ ,  $940$  y  $840\text{ cm}^{-1}$  coincidentes con las encontradas por de Waal (28) para  $\text{NaVO}_3$ , mientras entre los  $800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  las bandas (451, 531, 553, 582, 693, 752, 845) son coincidentes con las encontradas por Dai (29) las cuales atribuye a la fase holandita.

### 3.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Con el objetivo de continuar con la caracterización de la superficie de los catalizadores sintetizados y calcinados, se llevó a cabo la reacción superficial a temperatura programada con metanol sobre las distintas muestras, la desorción de los productos formados se observan en las figuras 3.3 a 3.6.

En la figura 3.3, para  $\text{MnO}_x(\text{Na})$  se observa una banda y un hombro de desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  que abarca desde los  $100$  hasta los  $350^\circ\text{C}$  aproximadamente con un máximo a los  $190^\circ\text{C}$ .

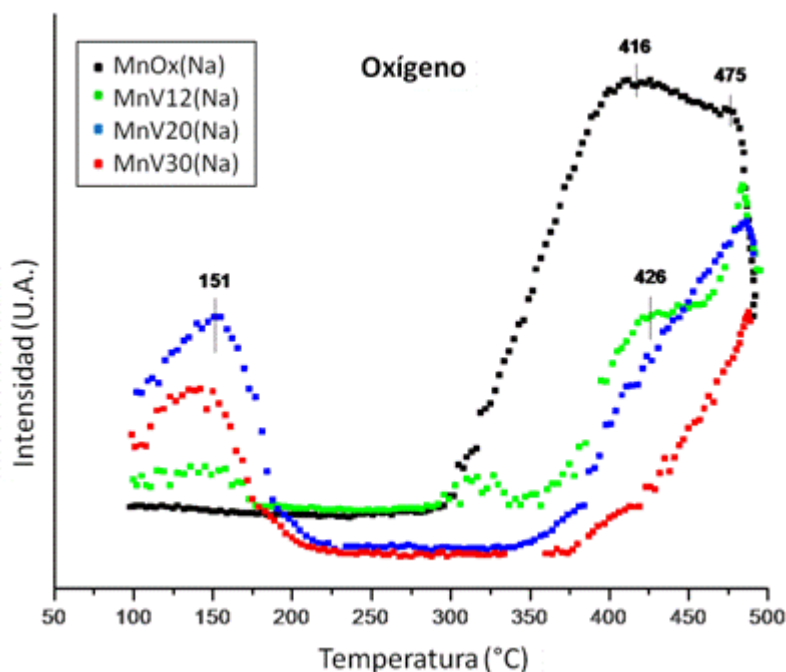


**Figura 3.3:** TPSR de metanol adsorbido a  $100^\circ\text{C}$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  y para el metanol sobre las muestras oxidadas a  $500^\circ\text{C}$  en  $\text{O}_2$ .

Esta banda también se ve para el resto de los catalizadores y se desplaza hacia menor temperatura a medida que aumenta la concentración de vanadio, ya que para los sólidos con concentraciones intermedias de vanadio (MnV12(Na) y MnV20(Na)) el máximo está a 180°C y para MnV30(Na) a 170°C.

La muestra MnO<sub>x</sub>(Na) no desorbe metanol, pero si lo hacen los demás catalizadores con vanadio a una temperatura de 153°C (figura 3.3).

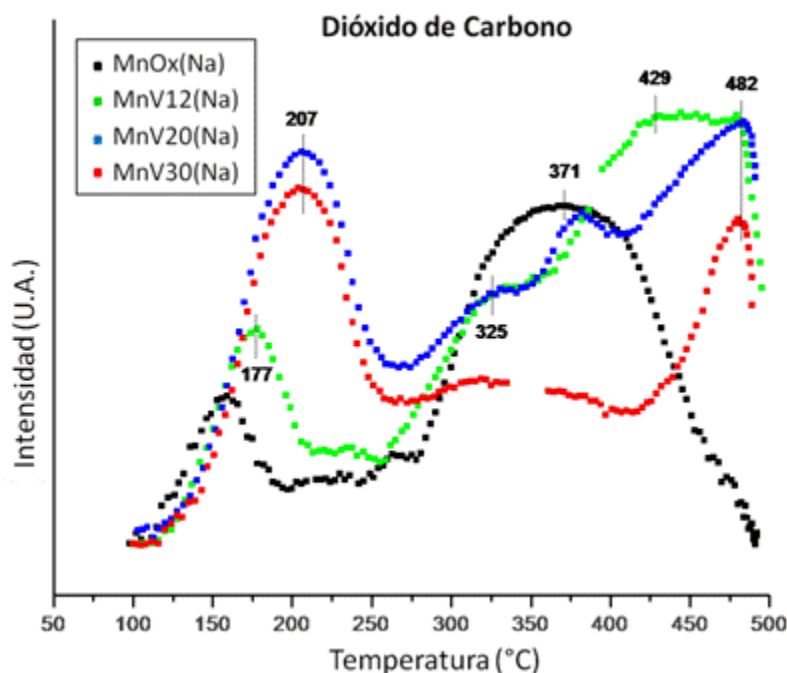
En la figura 3.4 se grafica la intensidad de la señal  $m/e = 32$ , donde se observa que para la muestra MnO<sub>x</sub>(Na) la desorción de oxígeno comienza a 300°C llegando a un máximo a 416°C y un hombro en 475°C. En los restantes sólidos con vanadio, la intensidad de la señal  $m/e = 32$ , entre 100 y 200°C (máximo a 151°C), está compuesta por la del O<sub>2</sub> más la del metanol (67% de intensidad del metanol para la relación  $m/e = 31$ , fig. 3.3), si se realiza la resta de este último, prácticamente desaparecen los picos que se observan alcanzando un comportamiento similar a la de la serie anterior (valor casi constante hasta la caída de la señal por adsorción del oxígeno).



**Figura 3.4:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el O<sub>2</sub>, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

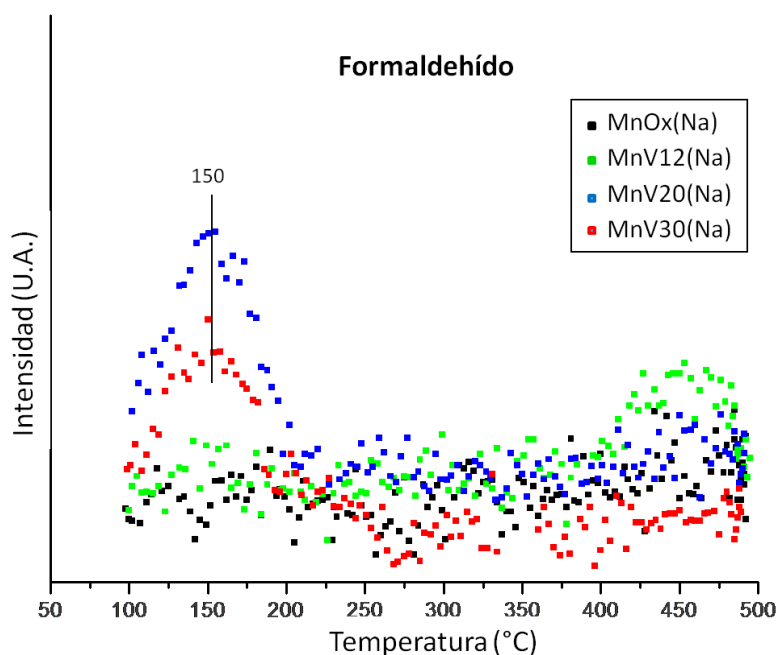
Los catalizadores que contienen vanadio además presentan una desorción de oxígeno más intensa que comienza a partir de los 350°C aproximadamente.

MnO<sub>x</sub>(Na) presenta dos bandas de desorción de CO<sub>2</sub> (figura 3.5) con máximos a 150 y 371°C, la segunda mucho más intensa y ancha que la primera. MnV12(Na) presenta varias bandas de desorción de CO<sub>2</sub>, a 177, 325, 429 y 482°C, aumentando su intensidad en forma paralela a la temperatura. Las muestras restantes, MnV20(Na) y MnV30(Na), también dan varias señales bastante idénticas entre los dos sólidos que indican la desorción de CO<sub>2</sub>, solo se diferencian en la banda a 371°C presente en MnV20(Na) y ausente en MnV30(Na). Las primeras bandas de todas las muestras están más aisladas de las restantes incrementándose la temperatura del máximo desde la MnO<sub>x</sub>(Na) a 150°C hasta la MnV20(Na) a 207°C manteniéndose constante para la última muestra.



**Figura 3.5:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO<sub>2</sub>, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

La muestra MnO<sub>x</sub>(Na) no da formaldehído, las restantes presentan señales poco intensas, la MnV12(Na) lo genera a 450°C y los sólidos con mayor contenido de vanadio (MnV20(Na) y MnV30(Na)) lo producen a 150°C aproximadamente (figura 3.6).

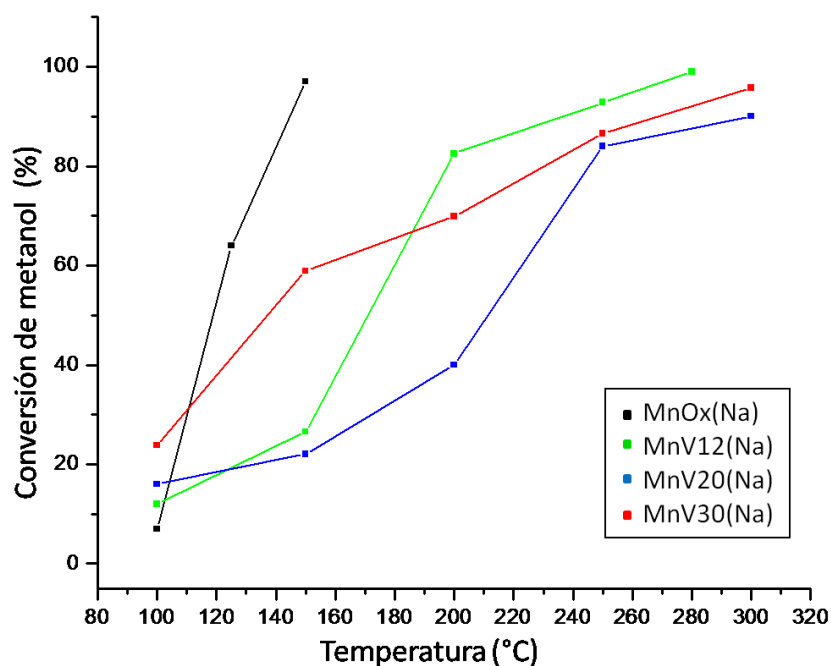


**Figura 3.6:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para formaldehído, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

### 3.1.7 Actividad y Selectividad Catalítica de los sólidos

La oxidación parcial de metanol se llevó a cabo sobre todos los catalizadores previamente calcinados a 500°C en flujo de oxígeno. Los resultados encontrados para la conversión de metanol y las selectividades a los distintos productos se presentan en las siguientes figuras (figuras 3.7-3.10).

En la figura 3.7 se grafica la conversión en % de CH<sub>3</sub>OH en función de la temperatura (°C) para todas las muestras. Como puede verse en esta figura, el catalizador MnO<sub>x</sub>(Na) alcanza más de un 50 % de conversión a 120°C y a 150°C llega a un valor máximo de 97%. La muestra MnV12(Na) presenta su mayor pendiente entre los 150 y 200°C, dentro de ese rango de temperatura alcanza el 80%, luego aumenta lentamente hasta llegar a 99% a los 280°C. El catalizador sintetizado con 20% de vanadio alcanza una conversión del 50 % recién a los 210°C, y del 86% a 250°C. A una temperatura de 140°C aproximadamente, MnV30(Na) llega al 50% de conversión y a partir de los 150°C aumenta lentamente hasta llegar a su máximo de 99 % a elevada temperatura (300°C).



**Figura 3.7:** Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La selectividad a formaldehído (%) en función de la temperatura se observa en la figura 3.8. Los sólidos  $\text{MnO}_x(\text{Na})$ ,  $\text{MnV12}(\text{Na})$  y  $\text{MnV20}(\text{Na})$  presentan una selectividad de  $\sim 100\%$  a una temperatura de 100°C, a partir de la cual comienza a disminuir, el sólido sin vanadio lo hace más abruptamente llegando a un valor de 2% a 125°C aproximadamente; para las dos muestras restantes la disminución es más lenta (50% de selectividad a formaldehído a 150°C). El catalizador  $\text{MnV30}(\text{Na})$  presenta menor selectividad que las anteriores ya que a una temperatura de 100°C alcanza su máximo de 66% y luego va disminuyendo hasta llegar a 6% a 150°C.

Todos los catalizadores sintetizados presentan muy baja selectividad a dimetiléter (figura 3.9).  $\text{MnO}_x(\text{ac})$  alcanza un máximo de 3% a 125°C que se mantiene hasta los 150°C. La muestra  $\text{MnV12}(\text{Na})$  tiene su máxima selectividad, de 6% a 200°C y a partir de la cual se mantiene casi constante hasta los 280°C. En cambio, en el sólido  $\text{MnV20}(\text{Na})$  no se registra formación de dimetiléter hasta los 200°C, para luego aumentar rápidamente alcanzando su valor máximo de selectividad del 7% a 250°C. Por último, la muestra con mayor

contenido de vanadio (MnV30(Na)) llega a un máximo de 4,6 % de selectividad a 150°C y se mantiene constante durante el rango de temperatura del ensayo.

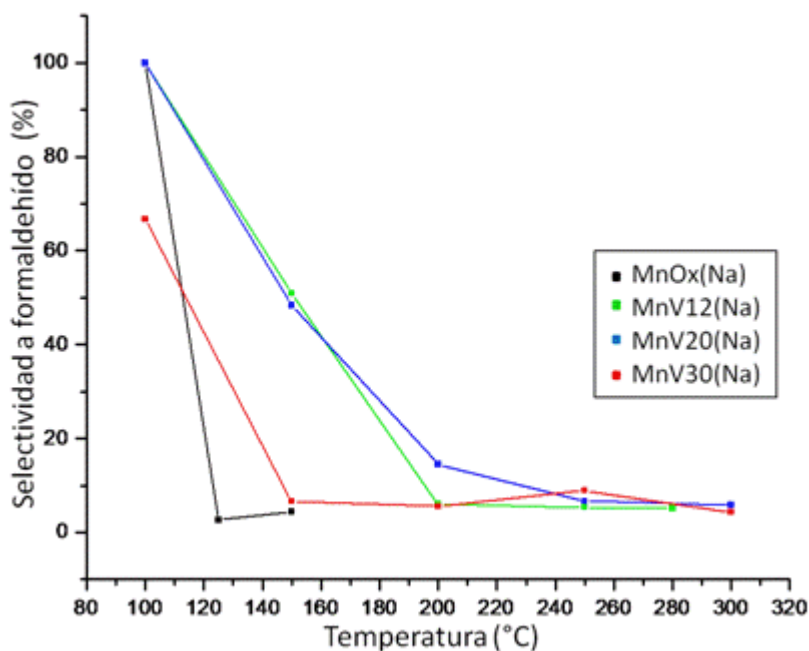


Figura 3.8: Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

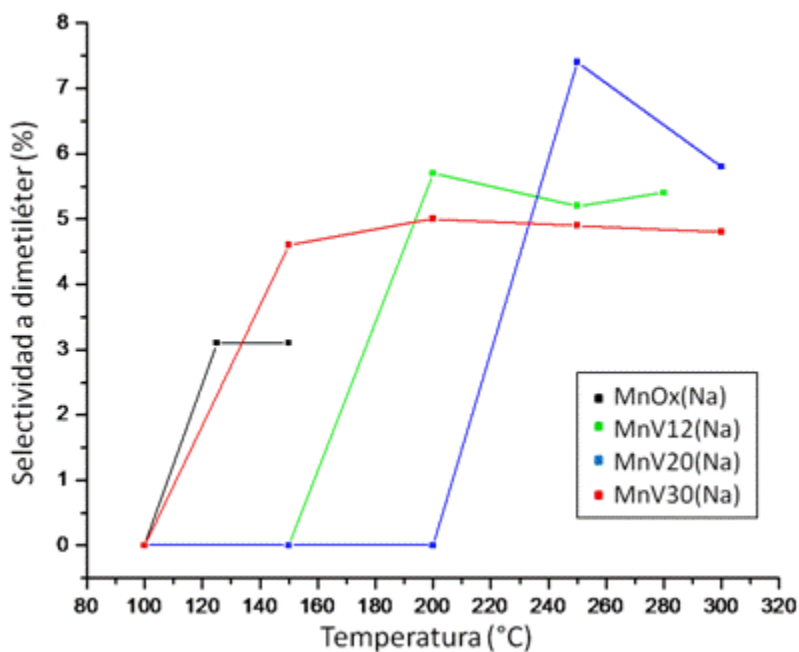
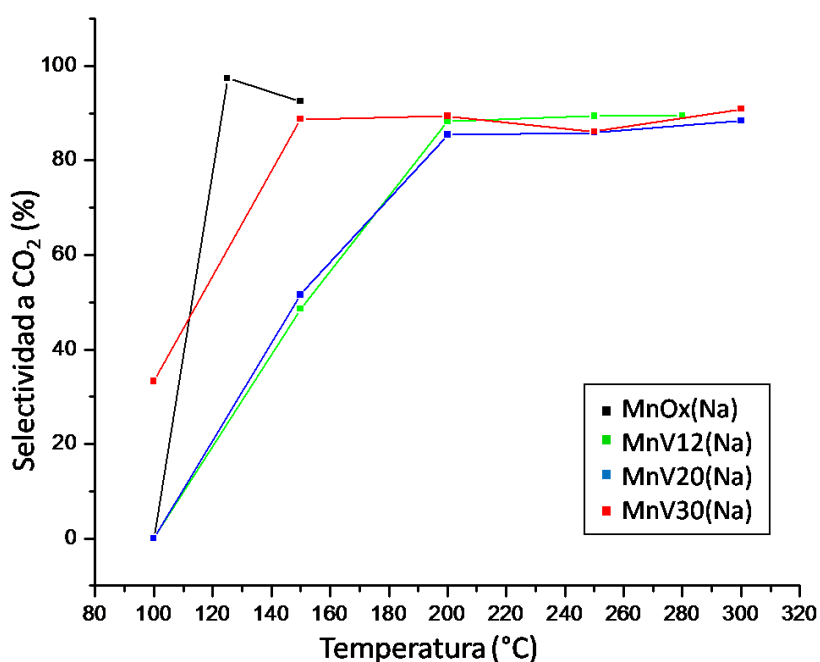


Figura 3.9: Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.



La variación de la selectividad a  $\text{CO}_2$  (%) con la temperatura para todos los sólidos de la serie se representan en la figura 3.10. La muestra sintetizada sin vanadio posee mayor selectividad a  $\text{CO}_2$  (97%) a menor temperatura (125°C). Los catalizadores con 12 y 20 % de vanadio, muestran un comportamiento muy similar alcanzando un 50 % a  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Mientras que la MnV30(Na) parte de 100°C con una selectividad de 33 % y llega a un 89 % aproximadamente cuando la temperatura alcanza los 150°C. Las tres muestras que contienen vanadio, llegan a su máximo de selectividad y mantienen ese valor prácticamente constante hasta la temperatura final del ensayo ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ).



**Figura 3.10:** Selectividad a  $\text{CO}_2$  en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a  $500^\circ\text{C}$  en oxígeno.

### 3.2. Discusión

Del análisis de la composición másica, en general, se observa que la concentración de sodio aumenta con la incorporación de vanadio en  $\sim 6\%$  e independiente de la concentración de este último. Comparando estos valores con los obtenidos de la serie sin alcalinos, se observa que la presencia de sodio estabiliza los estados de oxidación altos del manganeso a través de estructuras abiertas en las que pueden estar contenidos iones Na

(holandita y romancita), asimismo la presencia de este catión cambia radicalmente la estructura cristalina de las fases presentes.

También el vanadio se estabiliza con la presencia de Na dando  $\text{NaVO}_3$ , el cual se concentra en el interior del sólido (baja concentración de Na y de V en la superficie respecto del bulk), además el estado de oxidación del vanadio superficial medido por XPS es  $\sim 4$ , distinto al del vanadio en el  $\text{NaVO}_3$ .

El catalizador  $\text{MnV12}(\text{Na})$  da un diagrama de rayos X muy pobre a pesar de haber sido calcinado a  $500^\circ\text{C}$  en oxígeno, indicando que pequeñas cantidades de vanadio altera de tal manera a la estructura del precursor que no permite, por calentamiento, el reordenamiento para la formación de fases cristalinas, solo se detectan las fases mayoritarias de Mn y Na sin vanadio. Al aumentar la concentración de vanadio las muestras se hacen más cristalinas detectándose la señal correspondiente al  $\text{NaVO}_3$ , que aumenta con el contenido de vanadio.

Los datos obtenidos de la espectroscopía IR concuerdan con lo encontrado por DRX, afirmando la presencia de  $\text{NaVO}_3$ , en las muestras preparadas con vanadio, sobre todo en la muestra  $\text{MnV12}(\text{Na})$  en la que por DRX no se pudo corroborar su presencia. Así mismo se reafirma también la existencia de la fase holandita.

El ensayo de XPS refleja la superficie más oxidada, como se ha visto en la serie anterior.

El estudio de los catalizadores de la serie por TPSR, muestra que el sólido  $\text{MnO}_x(\text{Na})$  no desorbe metanol pero si en las muestras que contienen vanadio que lo hacen a  $150^\circ\text{C}$ , de acuerdo con la bibliografía (30) las especies metoxi sobre el catalizador son capaces de recombinarse con átomos de H adsorbido y desorber metanol (figura 3.6).

La banda de desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ), coincide con la primera desorción de  $\text{CO}_2$  para toda la serie, se atribuye en parte al agua que podría contener en los canales y además a la de formación de los productos de oxidación. Las restantes desorciones de  $\text{CO}_2$  a mayores temperaturas, que no van acompañadas con la de  $\text{H}_2\text{O}$ , se deberían a la descomposición de carbonatos superficiales formados en los centros básicos (Na), no observados en la serie anterior (sin alcalinos) (31).

En el estudio por TPSR el óxido  $\text{MnO}_x(\text{Na})$  no adsorbe oxígeno a ninguna temperatura. Los restantes catalizadores de la serie muestran una disminución de la señal de oxígeno a partir de los  $150^\circ\text{C}$  y que se mantiene hasta después de los  $300^\circ\text{C}$ , señalando que los sólidos son capaces de adsorber oxígeno para reoxidarse debido a la formación de formaldehído (si corresponde) y  $\text{CO}_2$ .

Para todos los sólidos de la serie la intensidad de la primera banda de desorción de  $\text{CO}_2$  se va incrementando de acuerdo con el aumento de la cantidad de oxígeno adsorbido (fig. 3.4), indicando que esta oxidación está limitada por el oxígeno disponible; la muestra  $\text{MnO}_x(\text{Na})$  no adsorbe oxígeno por lo que para la oxidación solo aportan los de la red, mientras que en las muestras restantes contribuyen los oxígenos de la red mas los adsorbidos. También está relacionado con la concentración superficial de vanadio ya que sigue el mismo orden (distinto de la del bulk), indicando que el vanadio interviene en el mecanismo superficial de reoxidación de catalizador.

A mayor temperatura la señal de oxígeno se incrementa por encima del valor inicial por descomposición de los óxidos de Mn, inestables a esa temperatura, sin intervención del proceso de oxidación de metanol (que ocurre a menor temperatura), en las condiciones en que se realizó este ensayo y en atmósfera de He con vestigios de oxígeno.

La  $\text{MnO}_x(\text{Na})$  no presenta desorción de formaldehído y la  $\text{MnV}_{12}(\text{Na})$  solo vestigios a  $450^\circ\text{C}$ , mientras que las dos restantes si lo hacen, indicando que la formación del mismo podría ser atribuida a la mayor concentración de iones óxidos, quienes participan en la sustracción de los H de las especies orgánicas (32) y además su intensidad aumenta con la concentración superficial de vanadio.

Del estudio de la conversión, todos los catalizadores presentan, aunque a distintas temperaturas, un comportamiento similar.

En esta serie, a diferencia de la anterior, el principal metal activo sería el Mn con diferentes estructuras cristalinas (por la presencia de Na), altas concentración de iones óxidos y estados de oxidación promedios más elevados ( $\sim 4$ ), a diferencia del vanadio con estados de oxidación no tan alto ( $\sim 4$ ).

Los sitios redox muestran un comportamiento competitivo, ya que a bajas temperaturas dan formaldehído y al aumentarla pasan a dar CO<sub>2</sub>. No se observó la obtención de CO.

La muestra MnV12(Na) tiene características estructurales de casi no cristalina (alto ruido de fondo y picos anchos) lo que lleva a un comportamiento anómalo dentro de esta serie, dando en los ensayos de TPSR varias bandas pequeñas de desorción de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y generando formaldehído a 450° C, indicando una estructura poco definida. En los ensayos de actividad y selectividad MnV12(Na) muestra una similitud al catalizador MnV20(Na) respecto a su comportamiento frente a las reacciones de oxidación (tanto del formaldehído como CO<sub>2</sub>) indicando sitios redox de características muy similares.

Si no tenemos en cuenta la MnV12(Na) (comportamiento anómalo) en esta serie, tanto el aumento de la conversión como de la selectividad a: formaldehído, CO<sub>2</sub> y dimetiléter con la temperatura siguen el siguiente orden MnO<sub>x</sub>(Na), MnV30(Na) y MnV20(Na) que está de acuerdo razonablemente con la disminución de las concentraciones superficiales de manganeso y oxígeno haciéndolas menos oxidantes.

Los valores altos de oxidación promedio del Mn miden la fuerza de los sitios ácidos, por lo que todos los catalizadores dan dimetiléter (selectividad máxima de 7%), a partir de distintas temperaturas, una vez alcanzado el máximo, que depende del catalizador, se conserva hasta las máximas temperaturas medidas, indicando que estos sitios son independientes y que no compiten con los otros sitios, a diferencia la MnO<sub>x</sub>(ac) de la serie sin alcalinos.

Comparando los ensayos de TPSR de desorción y selectividad a formaldehído se observa que la desorción del mismo ocurre a ~150° C y su producción a ~100° C, difieren en unos 45°C aproximadamente; esta diferencia también fue encontrada por TPSR en la oxidación de etanol, acetato de etilo y tolueno al cambiar He por aire, en donde la presencia del oxígeno reduce la temperatura de desorción y es independiente de la molécula a oxidar (33).

Si se mira la producción de CO<sub>2</sub> la misma alcanza sus máximos entre los 120 y 200° C y la desorción del mismo 155 y 207° C, la cual se encuentra ligeramente corrida hacia mayores temperaturas, si consideramos la corrección anterior, se logra una mejor correlación.

### 3.3. Conclusiones parciales

La presencia de sodio afecta de diferentes maneras: cambia la estructura cristalina de las fases presentes; estabiliza los estados de oxidación altos del manganeso a través de estructuras abiertas en las que pueden estar contenidos iones Na (holandita y romancita), también estabiliza al vanadio dando  $\text{NaVO}_3$ , el cual se concentra en el interior del sólido.

Pequeñas cantidades de vanadio alteran la estructura del precursor, evitando el reordenamiento para la formación de fases cristalinas, detectándose por DRX fases mayoritarias de Mn y Na, sin vanadio, tales como  $\alpha\text{-MnO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ . Al aumentar la concentración de vanadio la cristalinidad de los sólidos aumenta, detectándose la señal correspondiente al  $\text{NaVO}_3$ .

Los datos obtenidos de la espectroscopía IR concuerdan con las fases encontradas por DRX.

Los resultados de XPS reflejan que la superficie está más oxidada que el bulk.

En los catalizadores con vanadio, las especies metoxi son capaces de recombinarse con átomos de H adsorbido y desorber metanol.

La banda de desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ), que coincide con la primera desorción de  $\text{CO}_2$ , se atribuye al agua que podría estar contenida en los canales de los sólidos y además a la de formación de los productos de oxidación.

Las desorciones de  $\text{CO}_2$  a mayores temperaturas, que no van acompañadas con desorciones de  $\text{H}_2\text{O}$ , se deben a la descomposición de carbonatos superficiales formados en los centros básicos (Na).

Estos catalizadores son capaces de adsorber oxígeno para reoxidarse debido a la formación de formaldehído (si corresponde) y  $\text{CO}_2$ .

La desorción de  $\text{CO}_2$  se va incrementando con el aumento de la cantidad de oxígeno adsorbido y con la concentración superficial de vanadio indicando que esta oxidación está limitada por el oxígeno disponible y que el vanadio interviene en el mecanismo superficial de reoxidación de catalizador.

Los óxidos de Mn son inestables a elevadas temperaturas, por lo que se descomponen y la señal de oxígeno se incrementa por encima del valor inicial.

La producción de formaldehído aumenta con la concentración superficial de vanadio y podría ser atribuida a la mayor concentración de iones óxidos, que participan en la sustracción de los H de las especies orgánicas.

Los sitios redox muestran un comportamiento competitivo, ya que a bajas temperaturas dan formaldehído y al aumentarla pasan a dar CO<sub>2</sub>.

Los catalizadores MnV12(Na) y MnV20(Na) muestra una similitud respecto a su comportamiento frente a las reacciones de oxidación (tanto del formaldehído como CO<sub>2</sub>) indicando sitios redox de características muy similares.

La disminución de la concentraciones superficiales de manganeso y oxígeno hacen a las muestras razonablemente menos oxidantes.

## 4. Catalizadores $\text{MnO}_x(\text{K})$ y $\text{MnVY}(\text{K})$

### 4.1. Resultados

#### 4.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

Los análisis químicos de los sólidos másicos secados a 100°C y calcinados a 500°C en flujo de oxígeno, realizados por medio de EDS, cuyos valores se presentan en la tabla 4.1 muestran las composiciones atómicas porcentuales de V, Mn, O y K.

**Tabla 4.1:** Composiciones másicas (EDS) de los sólidos calentados a 100° C y calcinados a 500°C.

CATALIZADOR	V [%at]		Mn [% at]		O [% at]		K [% at]	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
$\text{MnO}_x(\text{K})$	-	-	27,4	30,6	44,2	59,5	9,1	9,9
$\text{MnV12}(\text{K})$	3,4	5,1	22,5	39,1	62,3	41,3	11,8	14,5
$\text{MnV20}(\text{K})$	6,7	9,3	20,0	33,4	59,2	41,1	14,1	16,2
$\text{MnV30}(\text{K})$	9,6	12,9	19,3	30,2	57,2	41,3	13,9	15,6

En las muestras preparadas con vanadio, se observa una importante disminución en la cantidad de oxígeno después del calcinado (pérdida de agua) a diferencia del sólido sintetizado sin vanadio ( $\text{MnO}_x(\text{K})$ ) que muestra un aumento en la concentración del mismo.

Como se aprecia en la tabla los sólidos calcinados con vanadio poseen el mismo porcentaje atómico de oxígeno (~41,2) y similar de potasio. Comparando con la serie anterior (con Na) es de hacer notar que la concentración de potasio aumenta en un porcentaje similar (~6%) entre los catalizadores sin y con vanadio y esta se mantiene prácticamente constante e independiente de la concentración de vanadio.

#### 4.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Se midió por XPS la composición química superficial y los estados de oxidación de los elementos constituyentes de los catalizadores. Este ensayo se realizó sobre las muestras

tratadas en oxígeno a 500°C. Los resultados obtenidos de la cuantificación atómica superficial se presentan en la tabla 4.II.

**Tabla 4.II:** Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	K [% at]
MnO <sub>x</sub> (K)	-	18,8	63,9	17,3
MnV12(K)	1,7	17,7	62,4	18,2
MnV20(K)	2,0	19,7	61,2	17,0
MnV30(K)	4,3	15,8	61,7	18,2

La concentración atómica superficial de oxígeno, potasio y manganeso se mantiene prácticamente constante en todos los catalizadores.

La concentración superficial del K respecto del bulk aumenta (diferencia con la serie con sodio, en la que disminuye) y la de vanadio también es inferior (lo mismo ocurre en la serie anterior)

Los valores de las energías de enlace obtenidos empleando esta técnica, se detallan en la tabla 4.III.

**Tabla 4.III:** Energías de enlaces obtenidas como resultado de los XPS.

CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)				
	V2p <sub>3/2</sub>	Mn2p <sub>3/2</sub>	ΔMn3s	O1s	K2p <sub>3/2</sub>
MnO <sub>x</sub> (K)	-	641,6 643,4	4,7	528,9 530,9	291,9
MnV12(K)	516,2 518,2	641,5 643,5	4,6	529,0 529,4 532,7	291,8
MnV20(K)	515,6	640,9 643,3	4,7	528,3 530,1 532,5	291,0
MnV30(K)	516,6 517,8	641,8 644,1	3,4	529,3 530,6	292,1



Los espectros del O1s fueron deconvolucionados para todas las muestras, para MnO<sub>x</sub>(K) y MnV30(K) mostraron componentes con energías próximas a 529 y 530 y un pico de energía a 531 eV asignados a especies O<sup>2-</sup> y OH<sup>-</sup> respectivamente. Los sólidos MnV12(K) y MnV20(K) presentaron, al igual que las anteriores, componentes correspondientes a la especie O<sup>2-</sup> y otro a 532,5 eV que pone en evidencia la presencia de oxígeno adsorbido (24). En la tabla 4.IV se señalan los porcentajes de cada especie para las diferentes muestras.

**Tabla 4.IV:** relación porcentual de cada especie de oxígeno.

Catalizador	O <sup>2-</sup> [%]	O <sup>-</sup> [%]	OH <sup>-</sup> [%]
MnO <sub>x</sub> (K)	72	--	28
MnV12(K)	90	10	--
MnV20(K)	86	14	--
MnV30(K)	58	--	42

Los estados de oxidación promedio del manganeso fueron calculados a partir de los valores de referencia para el splitting del Mn 3s (1-3) como se grafica en la figura 2.1. El valor obtenido para la muestra MnV30(K) de 6,5 es muy elevado, no registrándose valores semejantes en la literatura, evidentemente no representa en este caso valores promedio del estado de oxidación del Mn, dada las condiciones en que fue preparada la muestra.

En los espectros del vanadio, se realizaron las deconvoluciones de los picos, pudiéndose comprobar que se correspondían a la suma de las energías de enlace del V<sup>+5</sup> (~ 517,5 eV), V<sup>+4</sup> (~ 516,2 eV) y del V<sup>+3</sup> (~ 515,8 eV) (4, 34) según la muestra. En la tabla 4.V se detalla la relación porcentual correspondiente a cada estado de oxidación del vanadio.

**Tabla 4.V:** Relación porcentual para los distintos estados de oxidación del V.

Catalizador	V <sup>+5</sup> [%]	V <sup>+4</sup> [%]	V <sup>+3</sup> [%]	EOP (Mn)
MnO <sub>x</sub> (K)	--	--	--	4,1
MnV12(K)	11,8	88,2	--	4,3
MnV20(K)	--	--	100	4,1
MnV30(K)	30,5	60,5	--	6,4

#### 4.1.3. Superficie específica

La determinación de la superficie específica de los catalizadores calcinados en oxígeno, se realizó mediante la adsorción de N<sub>2</sub>, con el clásico método BET. En la tabla 4.VI se presentan los resultados obtenidos para el óxido puro y los catalizadores mixtos.

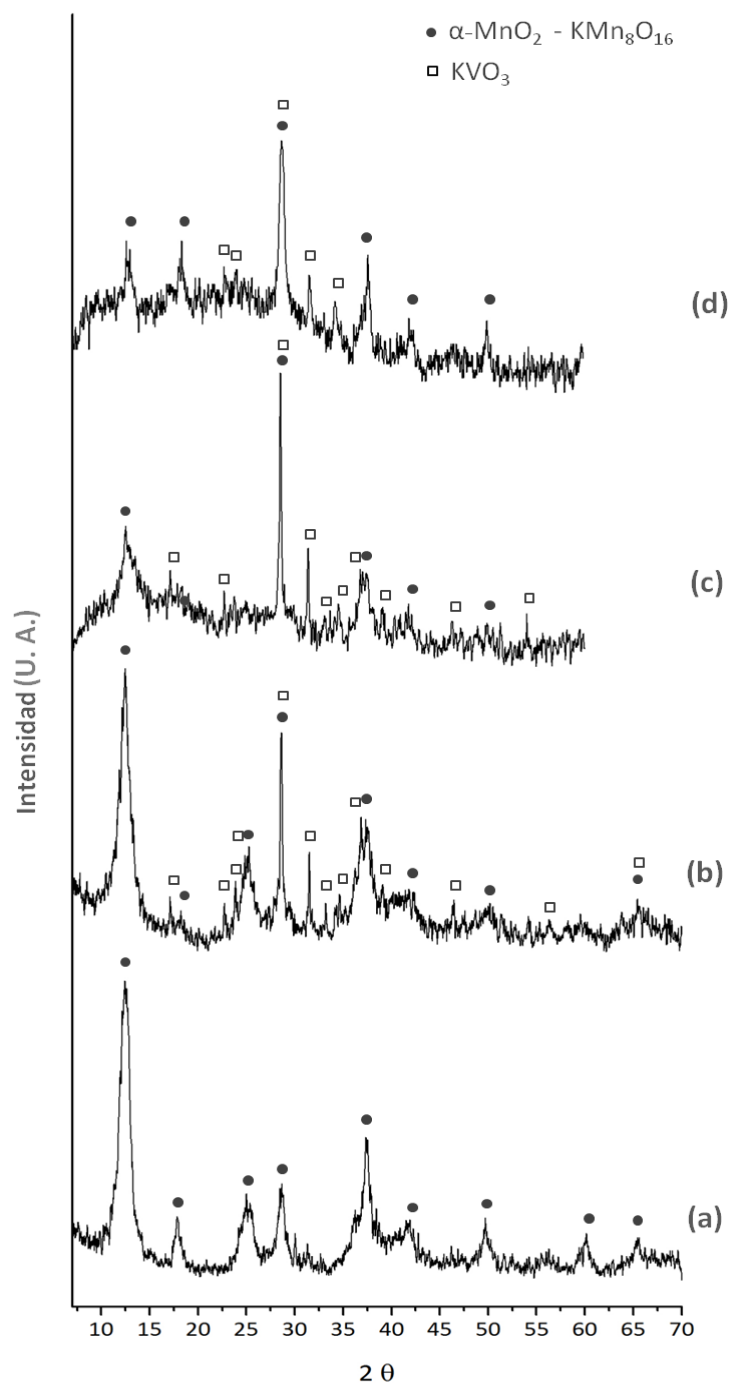
La muestra MnV20(K) posee mayor superficie específica, le siguen MnV30(K), MnO<sub>x</sub>(K) y con menor superficie el sólido MnV12(K).

**Tabla 4.VI:** superficie específica ( $S_{BET}$ ) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O<sub>2</sub>

CATALIZADOR	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]
MnO <sub>x</sub> (K)	34,0
MnV12(K)	13,3
MnV20(K)	74,5
MnV30(K)	42,8

#### 4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Se identificaron los principales picos de las fases presentes en los catalizadores mediante la técnica de difracción de rayos X. En La figura 4.1 se muestran los difractogramas obtenidos para los óxidos previamente tratados en O<sub>2</sub> a 500°C.



**Figura 4.1:** Diagrama DRX de las muestras calcinas a 500°C en O<sub>2</sub> durante 4 horas. (a) MnO<sub>x</sub>(K); (b) MnV12(K); (c) MnV20(K); (d) MnV30(K)

Las fases presentes en la muestra sin vanadio fueron  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (JCPDS 72-1982) y  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  (JCPDS 34-0168), ambos óxidos pertenecientes al grupo de las holanditas en general y por la fórmula del óxido con K al criptomelano que son estructuras con túneles.

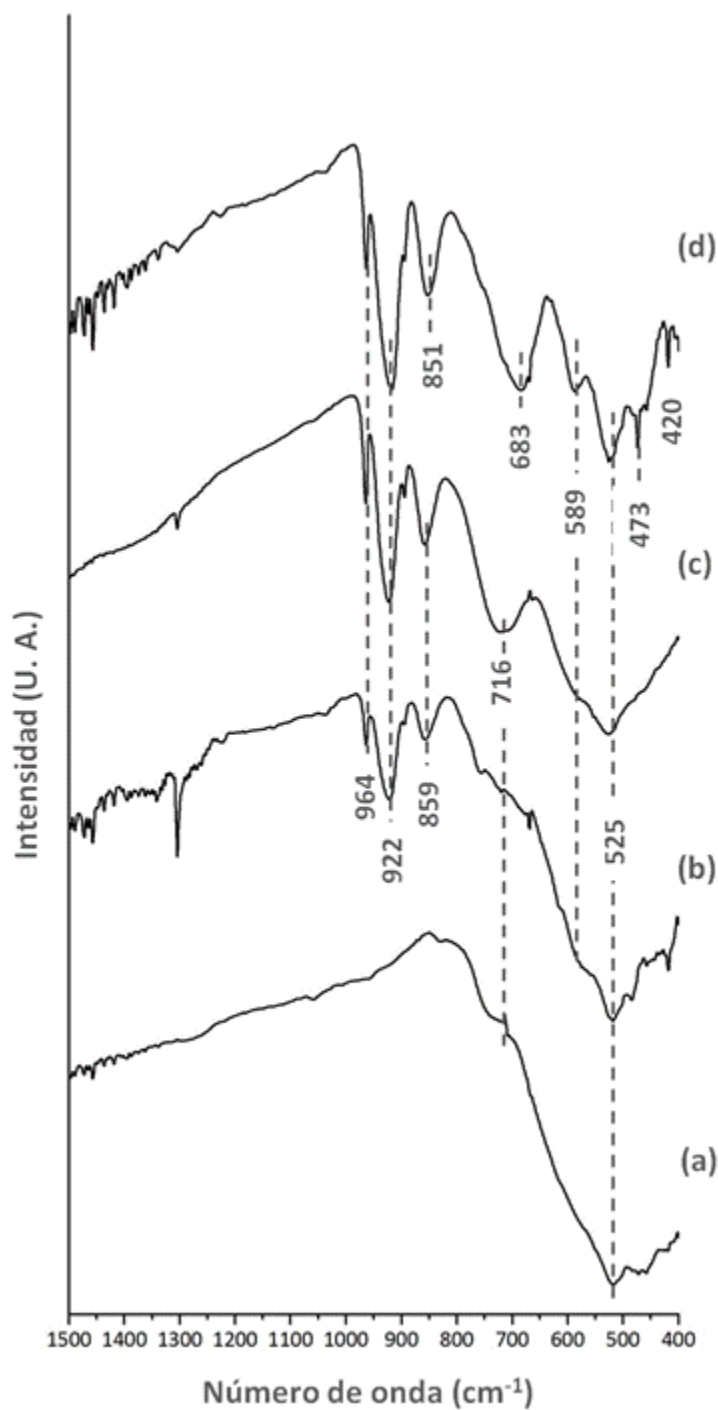
Los sólidos restantes ( $\text{MnV}_{12}(\text{K})$ ,  $\text{MnV}_{20}(\text{K})$  y  $\text{MnV}_{30}(\text{K})$ ) mostraron líneas de difracción de los mismos óxidos de manganeso citados anteriormente y del  $\text{KVO}_3$  (JCPDS 89-3857). Observándose mayor intensidad en algunos picos debido a la superposición de los óxidos con el vanadato.

### 4.1.5 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

En la figura 4.2 se presenta el espectro de FT – IR de los catalizadores calcinados a  $500^\circ\text{C}$  en oxígeno durante 4 horas.

Para el catalizador sin vanadio ( $\text{MnO}_x(\text{K})$ ) se observan bandas en la región entre  $800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  que pueden ser asignadas a la vibración de red de Mn-O, de los óxidos de manganeso.

Los catalizadores sintetizados con vanadio y manganeso, muestran bandas más definidas, las que se encuentran ubicadas entre los  $800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  son coincidentes con el óxido de manganeso tipo holandita sintetizado por Dai (29). Mientras que las bandas a  $964$ ,  $922$  y  $859\text{ cm}^{-1}$ , corresponden al  $\text{KVO}_3$  (7).

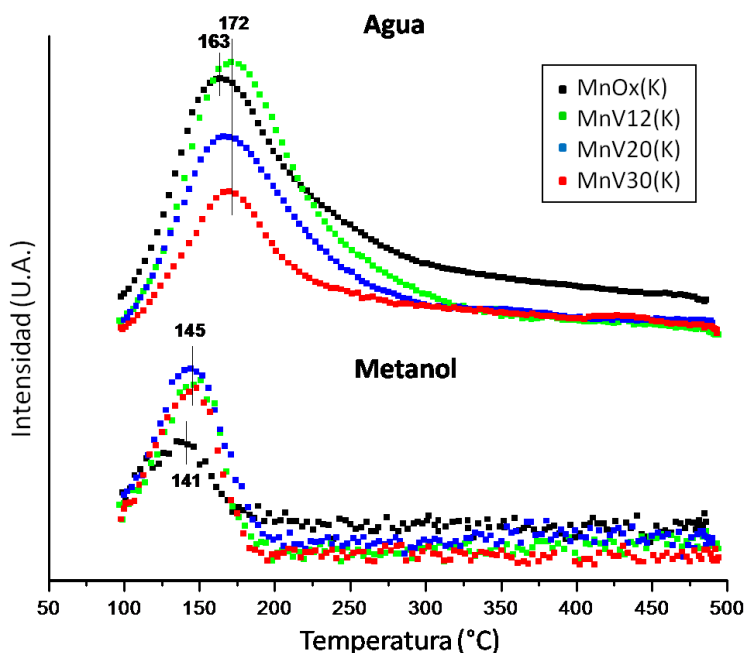


**Figura 4.2:** Espectros FT-IR de las muestras calcinadas a 500°C en O<sub>2</sub> durante 4 horas. (a) MnO<sub>x</sub>(K); (b) MnV12(K); (c) MnV20(K); (d) MnV30(K).

#### 4.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Los análisis de TPSR, luego de los sucesivos pulsos de metanol, mostraron la desorción de moléculas de agua, metanol, oxígeno y dióxido de carbono y no de formaldehído, a diferencia de las series anteriores.

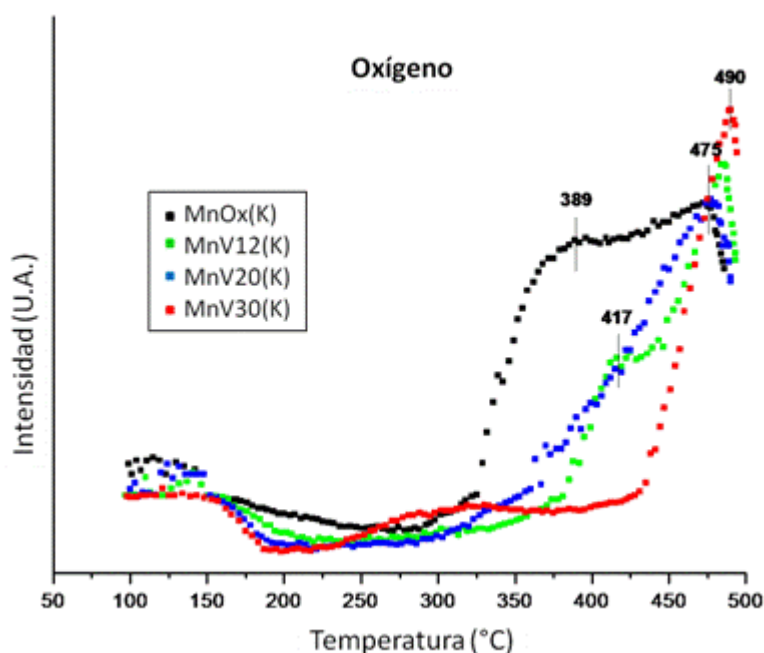
En la figura 4.3 se puede apreciar la desorción de agua y de metanol en función de la temperatura dando una banda por muestra, todas ellas con máximos entre 163 y 172 °C y entre 141 y 145 °C respectivamente. Se observa que estas desorciones, respecto a las muestras con sodio, ocurren a temperaturas ligeramente inferiores.



**Figura 4.3:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el H<sub>2</sub>O y para el metanol sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

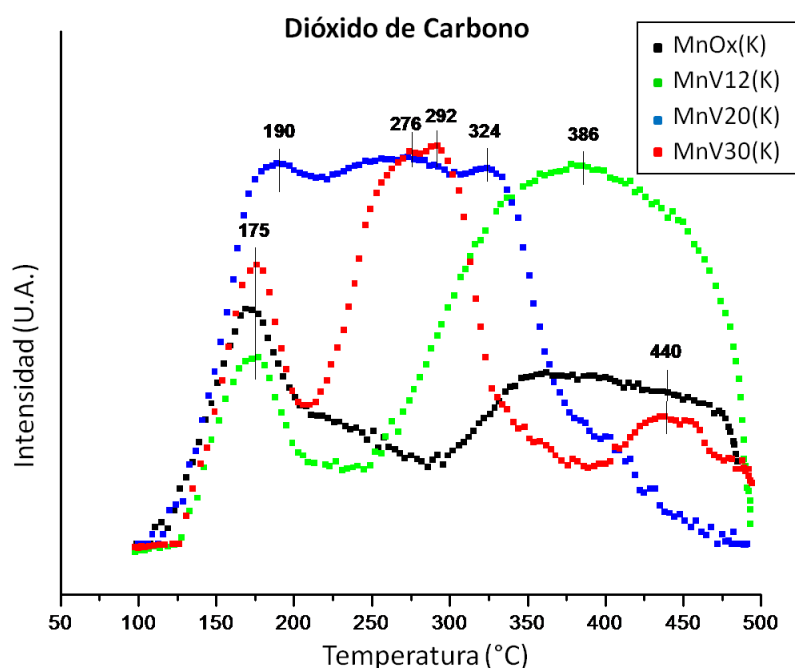
Las curvas de evolución de O<sub>2</sub> (figura 4.4) con la temperatura muestran a partir de ~150°C una desorción de éste y su comportamiento a partir de una temperatura más alta depende del catalizador, para la MnO<sub>x</sub>(K) y la MnV30(K) se observa que la primera a 350 °C y la segunda a 430 °C tenderían a recuperar el oxígeno antes perdido y posteriormente liberarán oxígeno con mayor intensidad. Los sólidos restantes recuperan lentamente el oxígeno hasta los 380 °C y a mayor temperatura se incrementa notoriamente esta

desorción hasta alcanzar los 475-490 °C, donde todas las muestras dan un máximo cayendo su intensidad posteriormente.



**Figura 4.4:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el O<sub>2</sub>, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

La desorción de CO<sub>2</sub> ocurre a diversas temperaturas (figura 4.5). La primera de ellas a una temperatura próxima de 180°C para todos los catalizadores, y a partir de ahí depende de sólido, en el caso de MnO<sub>x</sub>(K) la segunda desorción ocurre a una temperatura que abarca desde los 300 hasta los 500°C, posiblemente son varias bandas. En el catalizador con 12% de vanadio esta segunda desorción comienza a menor temperatura (250°C) dando una banda muy ancha y más intensa que la anterior, hasta los 500 °C, también serían varias bandas. En la muestra MnV20(K) la desorción de CO<sub>2</sub> continúa hasta 400°C aproximadamente, presentando al menos tres máximos (190, 276 y 324 °C). Por último, la muestra con mayor contenido de vanadio desorbe nuevamente desde los 200 hasta los 350°C dando por lo menos dos bandas y otra a 400°C.



**Figura 4.5:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO<sub>2</sub>, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

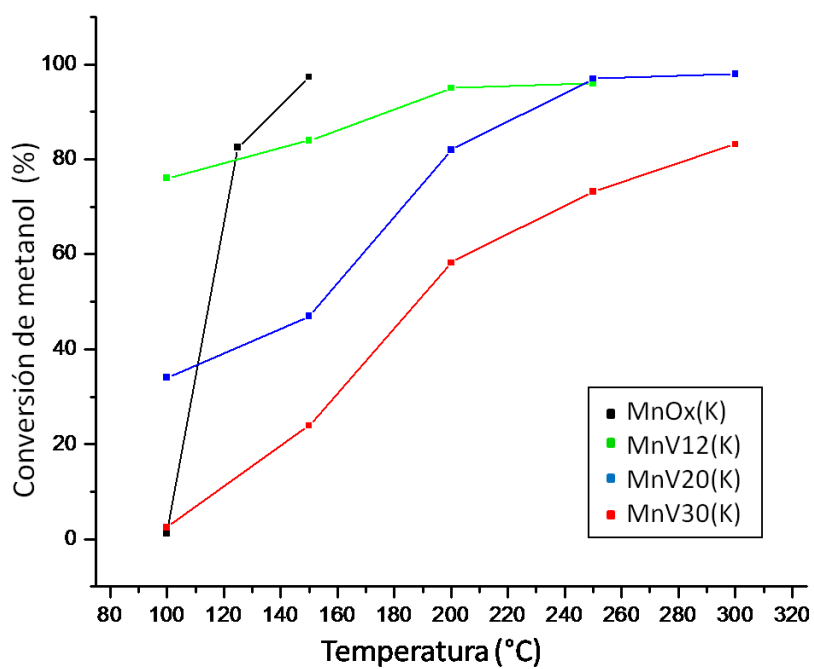
#### 4.1.7 Actividad y Selectividad Catalítica de los sólidos

El comportamiento catalítico de las muestras se estudió por medio de la reacción de oxidación de metanol con aire, analizándose los productos por espectrometría de masas.

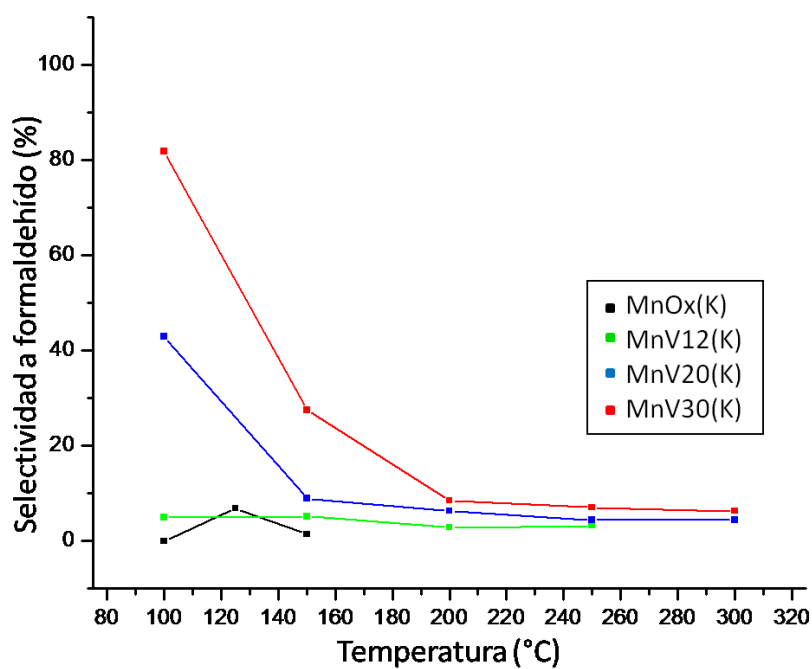
En la figura 4.6 se representa la conversión de metanol en función de la temperatura. Como puede verse, el catalizador sin vanadio muestra mayor conversión a menor temperatura (97 % a 150°C) que los sólidos restantes, los cuales recién alcanzan este valor de conversión a 250°C. Se debe mencionar la alta conversión (~ 80%) que se observa para el sólido MnV12(K) a 100°C.

Los catalizadores que fueron preparados sin vanadio y con un 12 % presentaron baja selectividad a formaldehído (figura 4.7). Mientras que los dos restantes alcanzaron un valor de selectividad inicial de 42 % para MnV20(K) y 81% MnV30(K) a 100°C, a partir de la cual ambas selectividades caen con el aumento de la temperatura.



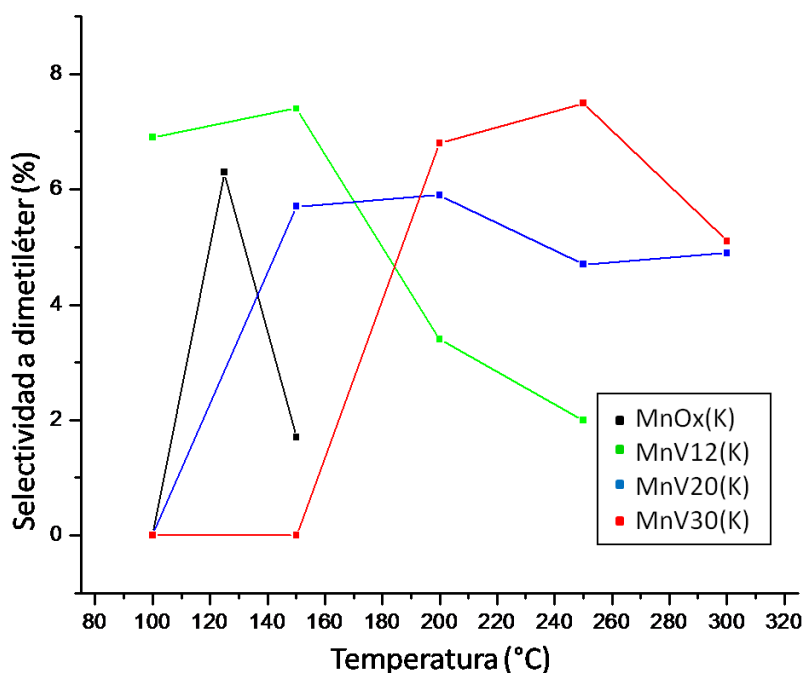


**Figura 4.6:** Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.



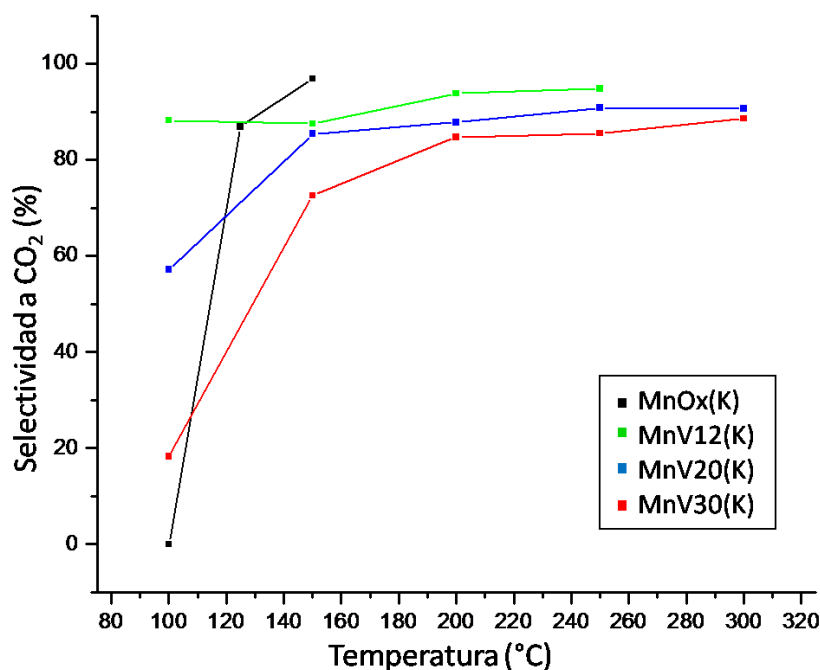
**Figura 4.7:** Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

En general se observa para la totalidad de los sólidos, baja selectividad a dimetiléter (figura 4.8) no mayor al 7%, similar a lo que ocurre para la serie con Na, siendo la muestra MnV12(K) la de mayor selectividad (6,8 %) a 100°C. Las selectividades para todos los catalizadores parten de cero, salvo la MnV12(K) (que lo hace desde un valor alto), incrementándose con el aumento de temperatura y alcanzando un máximo que se corre a mayor temperatura de acuerdo a la concentración de vanadio.



**Figura 4.8:** Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

En cuanto a la selectividad a CO<sub>2</sub>, los resultados mostrados en la figura 4.9 indican que todos los catalizadores alcanzan una selectividad de 85 – 97 % a valores de temperatura cercanos a los 150 °C, manteniéndose constante hasta la temperatura final de cada ensayo. Es de hacer notar que la muestra MnV12(K) parte de 100°C con un valor muy alto de selectividad del 84% aproximadamente.



**Figura 4.9:** Selectividad a CO<sub>2</sub> en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno

#### 4.2. Discusión

Comparando los resultados de las composiciones másicas de la serie con sodio y potasio dan valores semejantes indicando que el comportamiento de los sistemas, desde este punto de vista, es muy similar. Con respecto a la superficial resaltan algunas diferencias tales como que la concentración de K superficial es muy superior que la de sodio y mayor que la de su propio bulk, además la concentración superficial de Mn y V en ambas series son similares, se podría concluir que la baja concentración de sodio está relacionada con la de vanadio (serie anterior) y en esta la concentración superficial de K está relacionada con la de Mn, sugiriendo la mayor estabilidad superficial de los compuestos de vanadio con Na y manganeso con potasio.

Todos los sólidos muestran un EOP (Mn) elevado de alrededor de 4 escapándose la MnV30(K) con un valor de 6,4 valor atípico obtenido por extrapolación que se da para las muestras con alto contenido de vanadio y con potasio.

Mediante el análisis por difracción de rayos X y en concordancia con la espectrometría infrarroja, se establecieron que las fases cristalinas obtenidas para estos catalizadores fueron holandita y/o criptomelano (ambos tipos de óxidos pertenecientes al mismo grupo de acuerdo a la clasificación realizada por Balmer y Chen y col. (35, 36)) donde esta última tiene una relación  $Mn^{+4}/Mn^{+3}$  igual a 7 a diferencia de la serie con Na que da romancita ( $Na_2Mn_5O_{10}$ ) cuya relación es  $Mn^{+4}/Mn^{+3} = 3/2$ .

Los espectro por FT-IR de los sólidos MnV12(K) y MnV30(K) muestran la existencia de pequeños picos a  $\sim 1030\text{cm}^{-1}$  que no aparecen en las restantes, y pueden ser asignados al  $V=O$ , confirmando la presencia del  $V^{+5}$  superficial medido por XPS.

Los análisis superficiales (XPS) de los catalizadores permitieron establecer que gran parte del vanadio está reducido como  $V^{+4}$  o  $V^{+3}$  dejando nuevamente al Mn (similar a lo que ocurre en la serie con Na) con un estado de oxidación relativamente alto ( $\sim 4$ ), para este elemento y como óxido, como centro activo principal, actuando el V como complemento donde ambos iones con diferentes estados de oxidación residen en la misma red. Esta situación facilitaría las interacciones de intercambio de electrones en el material generando un ambiente de movilidad electrónica necesario para obtener una actividad catalítica en la superficie del sólido.

No se ha detectado formaldehído en los ensayos por TPSR para esta serie, para la serie con Na se encontró solo en las dos muestras con concentraciones de vanadio superficial de 6,6 y 7,3% y no en la de 3,3%; en esta serie porcentajes de vanadio son 1,7; 2,0 y 4,3%, sugiriendo que para poder detectar el formaldehído se necesita una concentración mínima de vanadio entre 4,3 y 6,6%, que para esta serie con potasio no se alcanza y es independiente del alcalino presente y además, en este ensayo la cantidad de oxígeno es muy limitada y lo poco que hay está compitiendo con la oxidación total.

Con respecto al estudio por TPSR se encuentra que todas las muestras desorben metanol a temperaturas inferiores respecto a la serie con Na y sin alcalinos, posiblemente resaltando el hecho de que el potasio al ser un catión menos polarizante retenga a estas moléculas más débilmente. Se debe resaltar que el catalizador  $MnO_x(K)$  desorbe metanol

en contraste con  $\text{MnO}_x(\text{Na})$ , atribuible a las diferencias entre los sitios activos dados por las distinciones entre las estructuras presentes.

Analizando el comportamiento del TPSR respecto al metanol, todas las muestras desorben a  $140^\circ\text{C}$  aproximadamente, este podría ser metanol molecularmente adsorbido o proveniente de la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.

La primera desorción de  $\text{CO}_2$  genera  $\text{H}_2\text{O}$ , mientras que las restantes desorciones de  $\text{CO}_2$ , a mayores temperaturas, no van acompañadas de  $\text{H}_2\text{O}$ , sugiriendo la formación de carbonatos en sitios básicos, en coincidencia a lo expresado por Cai y col. (37) quienes demostraron por adsorción de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , que los  $\text{MnO}_x$  de la familia de los criptomelanos tienen sitios básicos.

Por otro lado, tanto la desorción de metanol a  $140^\circ\text{C}$ , como la primera desorción de  $\text{CO}_2$  a una temperatura aproximada de  $180^\circ\text{C}$  son coincidentes con las temperaturas reportadas por Peluso y col. (38) en su estudio de oxidación de alcoholes sobre criptomelanos. La no producción de dimetiléter de ningún catalizador durante la reacción superficial a temperatura programada estaría indicando la ausencia de sitios ácidos, también fenómeno reportado por Peluso (38).

Todos los catalizadores adsorben oxígeno para reoxidarse debido a la formación de  $\text{CO}_2$  y durante la temperatura final del ensayo, la señal de oxígeno aumenta por encima del valor inicial por descomposición de los óxidos de manganeso.

En general, la curva de conversión de metanol, sigue la misma forma que la de selectividad a  $\text{CO}_2$ , señalando a este último como producto principal.

Es de notar el efecto antagónico del V, dado que a medida que incrementa su concentración la conversión de metanol se desplaza a mayores temperaturas.

La selectividad a formaldehído es idéntica a la de dimetiléter en las muestras  $\text{MnO}_x(\text{K})$  y  $\text{MnV12}(\text{K})$ . Mientras que en las dos restantes, hay mayor selectividad a formaldehído (probablemente por el mayor contenido en vanadio) hasta que alcanzan los  $200^\circ\text{C}$ , a partir de donde se igualan. La mayor producción de formaldehído en los sólidos  $\text{MnV20}(\text{K})$  y  $\text{MnV30}(\text{K})$  pone en evidencia la importancia del vanadio para la formación de dicho

aldehído, además la concentración de oxígeno de la mezcla reaccionante es del orden del 20% siendo muy superior a la del ensayo de TPSR, posibilitando así la formación del formaldehído.

Del análisis de la caracterización y los ensayos de actividad – selectividad sumados a los resultados de TPSR, se puede determinar en primer lugar que la concentración de V es crítica. Como se ve la formación del vanadato de potasio, que es importante respecto de los sólidos de Mn por encima del 20%, influye en los productos de reacción a partir de los 120°C. Por otro lado se podría pensar, posiblemente sobre los compuestos de V en dos sitios catalíticos diferentes, uno involucrado en la síntesis de dimetiléter y otro en la de formaldehído. Finalmente la presencia de las fases holandita y criptomelano aportan los sitios básicos para producir la combustión completa a CO<sub>2</sub>.

### **4.3. Conclusiones parciales**

La concentración superficial de K está relacionada con la de Mn, sugiriendo una mayor estabilidad superficial de compuestos de manganeso con potasio.

Las principales fases cristalinas obtenidas para estos catalizadores fueron holandita y/o criptomelano.

Por FT-IR se confirma la presencia del V<sup>+5</sup> superficial encontrado por XPS en los sólidos MnV12(K) y MnV30(K).

El manganeso actúa como centro activo principal (estado de oxidación relativamente alto) y el vanadio (reducido) como complemento, lo que facilitaría las interacciones de intercambio de electrones en el material generando un ambiente de movilidad electrónica necesario para obtener una actividad catalítica en la superficie del sólido.

Por TPSR no se detecta formaldehído, debido a la baja concentración superficial de vanadio y muy baja concentración de oxígeno en el He, ni formación de dimetiléter, indicando la ausencia de sitios ácidos; todas las muestras desorben metanol, proveniente de la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales. La desorciones de CO<sub>2</sub> sin producción de H<sub>2</sub>O implican formación de carbonatos en sitios básicos.

Todos los catalizadores adsorben oxígeno para reoxidarse debido a la formación de  $\text{CO}_2$  y durante la temperatura final del ensayo, la señal de oxígeno aumenta por encima del valor inicial por descomposición de los óxidos de manganeso.

Se observa un efecto antagónico del V, ya que a medida que incrementa su concentración la conversión de metanol se desplaza a mayores temperaturas.

La curva de conversión de metanol, sigue la misma forma que la de selectividad a  $\text{CO}_2$ , señalando a este último como producto principal.

La mayor selectividad a formaldehído en los sólidos MnV20(K) y MnV30(K) pone en evidencia la importancia del vanadio para la formación de dicho aldehído.

En los compuestos con vanadio, se podría pensar en dos sitios catalíticos diferentes, uno involucrado en la síntesis de dimetiléter y otro en la de formaldehído.

Finalmente la presencia de las fases holandita y criptomelano aportan los sitios básicos para producir la combustión completa a  $\text{CO}_2$ .

## 5. Catalizadores MnO<sub>x</sub>(NaK) y MnVY(NaK)

### 5.1. Resultados

#### 5.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

La composición másica de las muestras se determinó por análisis EDS, los valores de las composiciones atómicas porcentuales para los catalizadores sintetizados, se presentan en la tabla 5.I. Como puede verse, la suma del contenido de manganeso y vanadio tienen un valor de alrededor del 28% para todas las muestras sintetizadas con vanadio y la suma de sodio y potasio permitiría dividir las muestras en dos grupos, las dos de menor valor de concentración de vanadio, con un contenido de alcalinos próximo al 12% y las restantes de 17%. Llama la atención el hecho de que la muestra MnV12(NaK) tenga la mayor y menor concentración de potasio y sodio respectivamente.

**Tabla 5.I:** Composiciones másicas (EDS) de los sólidos calcinados a 500°C.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	Na [% at]	K [% at]
MnO <sub>x</sub> (NaK)	-	22,4	66,3	3,8	7,6
MnVO12(NaK)	4,2	25,6	57,7	1,7	11,0
MnVO20(NaK)	5,4	23,4	54,1	10,6	6,5
MnVO30(NaK)	12,0	16,1	55,5	10,1	6,3

#### 5.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

En la tabla 5.II se muestran las concentraciones en % de átomos de cationes y de aniones del oxígeno. Como se aprecia, al igual que a nivel másico, el Mn tiene un comportamiento similar (pero con diferentes valores), los tres primeros sólidos poseen valores semejantes disminuyendo para el de mayor contenido en vanadio. Una conducta parecida tiene la concentración de K. Respecto del Na la composición es similar en todos los catalizadores.



**Tabla 5.II:** Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O<sub>2</sub>.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	Na [% at]	K [% at]
MnO <sub>x</sub> (NaK)	-	17,6	69,5	1,3	11,6
MnV12(NaK)	2,1	16,7	68,9	0,8	11,5
MnV20(NaK)	3,3	18,0	66,0	1,3	11,3
MnV30(NaK)	7,1	14,4	70,1	1,6	6,8

Los valores de energías de enlaces obtenidos empleando esta técnica, se detallan en la tabla 5.III.

**Tabla 5.III:** Energías de enlaces obtenidas como resultado de los XPS realizados a las muestras calcinadas a 500°C en oxígeno.

CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)					
	V2p <sub>3/2</sub>	Mn2p <sub>3/2</sub>	ΔMn3s	O1s	Na1s	K2p <sub>3/2</sub>
MnO <sub>x</sub> (NaK)	-	642,1	4,8	529,6	1070	292,3
		644,1		531,0		
MnV12(NaK)	516,5	641,5	4,8	529,0	1070	291,7
	518,3	643,8		531,0		
MnV20(NaK)	516,5	641,4	4,8	529,1	1070	291,8
		642,7		530,4		
MnV30(NaK)	514,2	641,4	3,8	529,0	1070	291,7
	516,5			531,5		
	519,0	644,1				

El estado de oxidación promedio del manganeso para cada catalizador se estimó a partir de los valores de referencia para el splitting del Mn 3s (1-3), dando valores de: 3,9 para los tres primeros sólidos y 5,7 para el catalizador preparado con mayor concentración de vanadio (MnV30(K)), siendo este valor muy alto, al igual del que se encontró en la serie

con potasio, en ambos casos se da para las muestras con alto contenido de vanadio y con potasio.

Los espectros deconvolucionados del O1s de todos los sólidos, dieron dos componentes con energías cercanas a 529 y 531 eV, los cuales fueron asignados a especies  $O^{2-}$  y  $OH^-$ . En la siguiente tabla (tabla 5.IV) se presentan dichos valores.

**Tabla 5.IV:** relación porcentual de cada especie de oxígeno.

Catalizador	$O^{2-}$ [%]	$OH^-$ [%]
MnO <sub>x</sub> (NaK)	53	47
MnV12(NaK)	50	50
MnV20(NaK)	100	--
MnV30(NaK)	59	41

La deconvolución de la banda de vanadio  $2p_{3/2}$  dio componentes en diferentes posiciones según la muestra, el pico componente posicionado a  $\sim 516,5$  eV indica la presencia de  $V^{+4}$  en la superficie, este es común para los tres catalizadores, el pico cercano a 519 eV asignado al catión  $V^{+5}$ , presente en las muestras MnV12(NaK) y MnV30(NaK), finalmente y en baja concentración se pudo observar  $V^{+3}$  (514,2 eV) en pequeñas cantidades en el sólido MnV30(NaK) (4, 34).

En la tabla 5.V se detalla la relación porcentual correspondiente a cada estado de oxidación del vanadio.

**Tabla 5.V:** Relación porcentual para los distintos estados de oxidación del V.

Catalizador	$V^{+5}$ [%]	$V^{+4}$ [%]	$V^{+3}$ [%]
MnV12(NaK)	9,3	90,7	--
MnV20(NaK)	--	100	--
MnV30(NaK)	28,6	67,1	4,3

### 5.1.3 Superficie específica

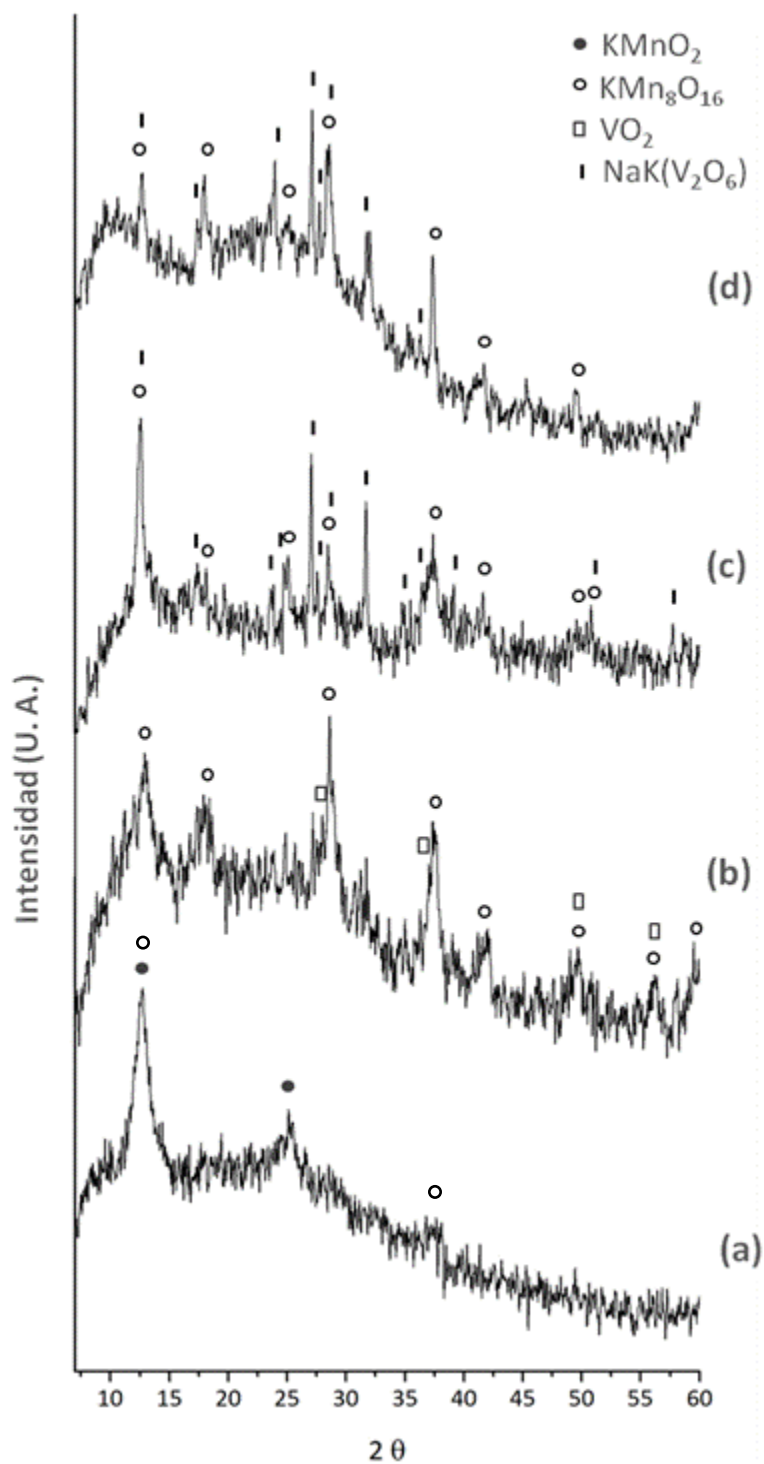
Para la determinación de la superficie específica de los sólidos tratados en oxígeno a 500°C, se empleó el clásico método BET de adsorción de N<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.VI. Se observa que la superficie específica aumenta fuertemente con el contenido de vanadio nominal desde 0 hasta 20 y disminuye bruscamente para la muestra MnV30(NaK)

**Tabla 5.VI:** superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O<sub>2</sub>.

CATALIZADOR	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]
MnO <sub>x</sub> (NaK)	26,9
MnV12(NaK)	40,7
MnV20(NaK)	70,8
MnV30(NaK)	2,5

### 5.1.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados a 500°C en oxígeno durante 4 hs (figura 5.1) mostraron baja cristalinidad. Sin embargo se detectan picos que pueden ser asignados a la estructura del KMnO<sub>2</sub> (JCPDS 18-1035) en el óxido sin vanadio (MnO<sub>x</sub>(NaK)), y para las muestras con vanadio a las fases de criptomelano (KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (JCPDS 34-0168), VO<sub>2</sub> (JCPDS 72-0514) y vanadato (NaK(V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (JCPDS 87-1120).



**Figura 5.1:** Diagrama DRX de las muestras calcinas a  $500^\circ\text{C}$  en  $\text{O}_2$  durante 4 horas. (a)  $\text{MnO}_x(\text{NaK})$ ; (b)  $\text{MnV}_{12}(\text{NaK})$ ; (c)  $\text{MnV}_{20}(\text{NaK})$ ; (d)  $\text{MnV}_{30}(\text{NaK})$ .

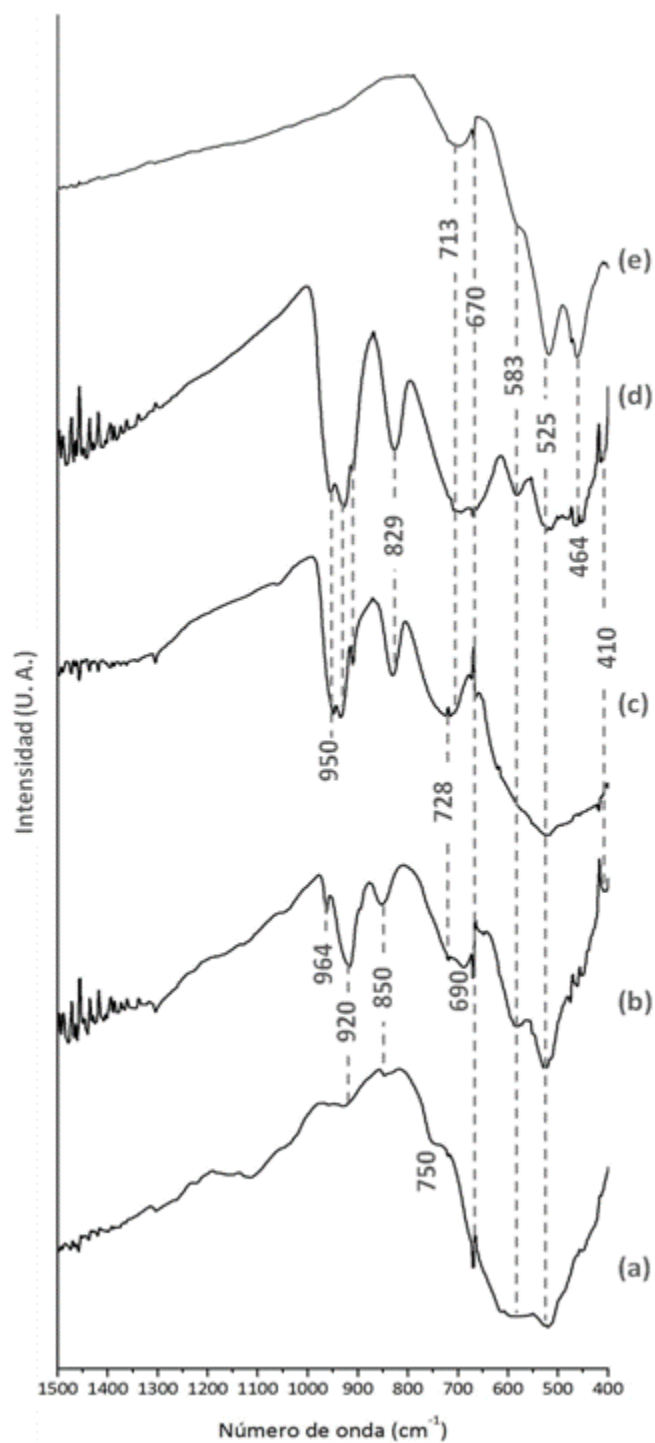
### 5.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Debido a que los compuestos pueden presentar una serie de bandas de absorción característica en el espectro infrarrojo, se utilizó esta técnica para continuar con el análisis cualitativo y poder elucidar la estructura de los catalizadores sintetizados.

En la figura 5.2a-c se presenta el espectro de FT – IR de los catalizadores calcinados a 500°C en oxígeno durante 4 horas. Se observa para el catalizador sin vanadio ( $MnO_x(NaK)$ ) bandas de absorción en la región entre 800 y 400  $cm^{-1}$  que pueden ser asignadas a la vibración de red de Mn-O, de los óxidos de manganeso (5, 6).

El catalizador  $MnV_{12}(NaK)$  posee bandas en la zona del espectro entre 1000 y 720  $cm^{-1}$ , siendo estas coincidentes con las encontradas por Frederickson (7) para el  $V_2O_4$ . Mientras que la región situada entre los 700 y 400  $cm^{-1}$  se asemeja al espectro (figura 5.2e) obtenido a partir de un Criptomelano sintetizado en el laboratorio por Peluso y col. (38), el cual además es similar al de la Holandita obtenido y reportado por Dai y col. (29).

Los dos catalizadores restantes,  $MnV_{20}(NaK)$  y  $MnV_{30}(NaK)$ , muestran bandas más definidas, ubicadas en la región del espectro a menores números de onda (700 y 400  $cm^{-1}$ ), asignadas al criptomelano mientras que las bandas encontradas en la zona de 1000 a 700  $cm^{-1}$  concuerdan con las fijadas para metavanadatos  $(VO_3)_n^{-n}$  (7).



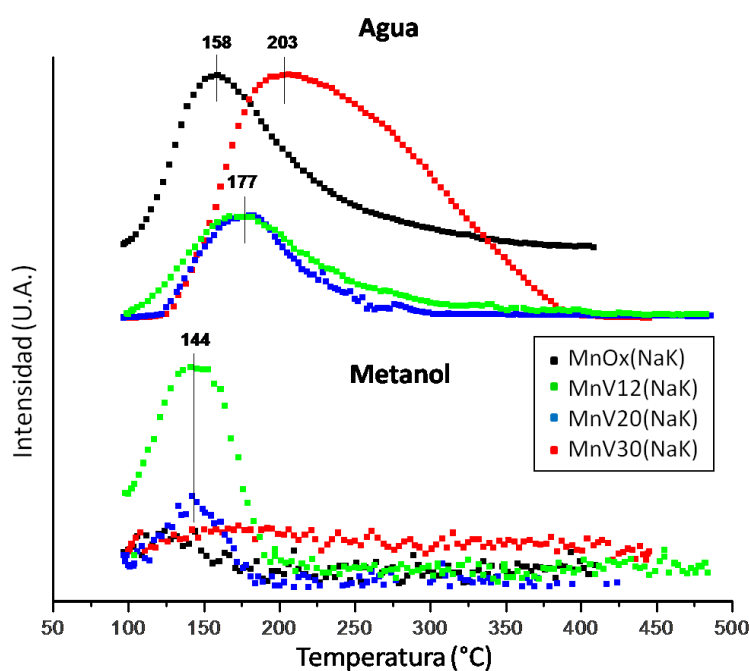
**Figura 5.2:** Espectros FT-IR de las muestras calcinadas a 500°C en O<sub>2</sub> durante 4 horas. (a) MnO<sub>x</sub>(NaK); (b) MnV<sub>12</sub>(NaK); (c) MnV<sub>20</sub>(NaK); (d) MnV<sub>30</sub>(NaK); (e) Criptomelano (37).

### 5.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

En la figura 5.3 se puede observar el TPSR de los catalizadores con metanol adsorbido a 100°C para la desorción de las moléculas de agua y metanol.

Todas las muestras desorben agua en una sola banda, pudiéndose ver que a medida que aumenta la concentración de vanadio en los catalizadores, esta desorción se va desplazando hacia mayores temperaturas.

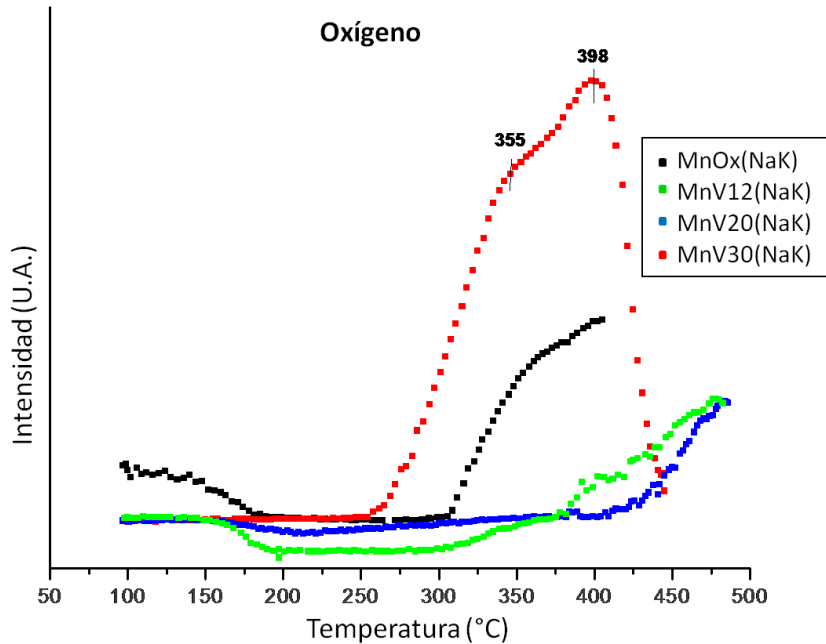
Con respecto al metanol, las muestras  $\text{MnO}_x(\text{NaK})$ ,  $\text{MnV}_{12}(\text{NaK})$ , y  $\text{MnV}_{20}(\text{NaK})$ , también dan una banda a 144°C, mientras que el sólido  $\text{MnV}_{30}(\text{NaK})$  no desorbe metanol.



**Figura 5.3:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el  $\text{H}_2\text{O}$  y para el metanol sobre las muestras oxidadas a 500°C en  $\text{O}_2$ .

En la figura 5.4 se muestra la interacción del oxígeno con los sólidos  $\text{MnO}_x(\text{NaK})$ ,  $\text{MnV}_{12}(\text{NaK})$  y  $\text{MnV}_{20}(\text{NaK})$ , a bajas temperaturas (170°C) se puede observar una disminución en la señal de oxígeno hasta un valor constante, lo que no ocurre en el caso de la muestra sintetizada con mayor contenido de vanadio. Con el aumento de temperatura, la intensidad de la señal incrementa por encima del valor original (atribuido al oxígeno que trae el He) a temperaturas que dependen del sólido. La primera en

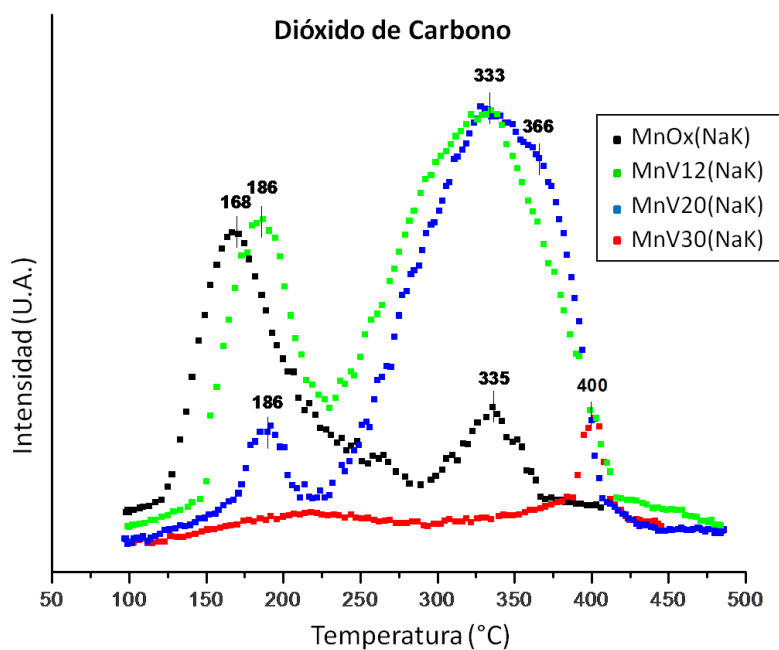
comenzar con la desorción de oxígeno es la muestra MnV30(NaK) dando una banda muy intensa con un máximo a 398°C y un hombro a 355°C. Luego siguen MnO<sub>x</sub>(NaK) a 300°C y finalmente los sólidos con concentraciones intermedias MnV12(NaK) y MnV20(NaK) a 325 y 425°C respectivamente.



**Figura 5.4:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el O<sub>2</sub>, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

En el TPSR para el CO<sub>2</sub> (figura 5.5), se observan dos bandas de desorción con temperaturas similares (cerca de los 175 y 335°C) para los catalizadores MnO<sub>x</sub>(NaK), MnV12(NaK) y MnV20(NaK). Con respecto a la intensidad de las mismas, claramente se ve en la muestra sin vanadio que la primera es más intensa que la segunda, en la MnV12(NaK) son similares y en la MnV20(NaK) ocurre lo contrario que para el primer caso. El catalizador MnV30(NaK) da un domo a los 200°C aproximadamente y una banda a 490°C.





**Figura 5.5:** TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO<sub>2</sub>, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O<sub>2</sub>.

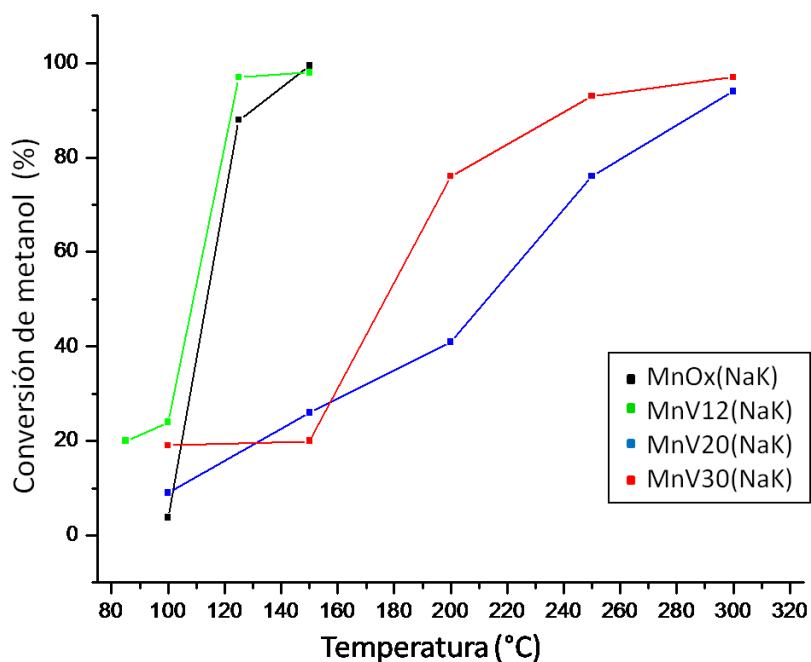
Cabe destacar que no se observa desorción de formaldehído para ninguno de los catalizadores.

### 5.1.7 Actividad y Selectividad Catalítica de los sólidos

Los datos de actividad y selectividad catalítica medida para la oxidación de metanol sobre esta serie de catalizadores, se presentan en las figuras 5.6 a 5.9.

Para un mejor análisis, las muestras, pueden dividirse en dos grupos, el primero constituido por MnO<sub>x</sub>(NaK) y MnV<sub>12</sub>(NaK) y el segundo por MnV<sub>20</sub>(NaK) y MnV<sub>30</sub>(NaK).

En la figura 5.6 se ve la conversión de metanol (%) en función de la temperatura, los sólidos del primer grupo alcanzan una conversión cercana al 100% a los 150°C, mientras que las pertenecientes al otro grupo recién lo logran a 300°C.



**Figura 5.6:** Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

En la figura 5.7 se puede ver la selectividad a formaldehído en función de la temperatura. Entre las muestras de ambos grupos hay un comportamiento disímil, por ejemplo en el primer grupo, mientras que en la muestra MnO<sub>x</sub>(NaK) hay un pequeño incremento en el mismo intervalo de temperatura, en el catalizador MnV12(NaK) la selectividad a formaldehído disminuye. En el segundo grupo la MnV20(NaK) da un máximo a 150°C y la MnV30(NaK) disminuye fuertemente entre 100 y 150°C, haciéndolo más suavemente hasta los 300°C.

La variación de la selectividad a dimetiléter con la temperatura, figura 5.8, presenta para el primer grupo un máximo a 125°C, más marcado para MnO<sub>x</sub>(NaK); mientras que para el segundo grupo el aumento de la selectividades es más pronunciado para MnV30(NaK) entre 150 y 250°C, igualándose con su par entre los 250 y 300°C.

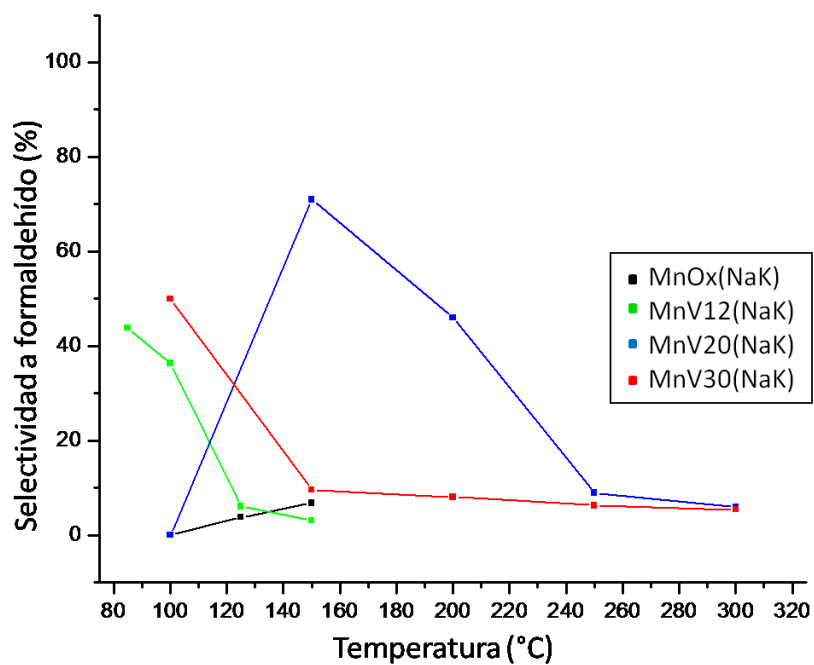


Figura 5.7: Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

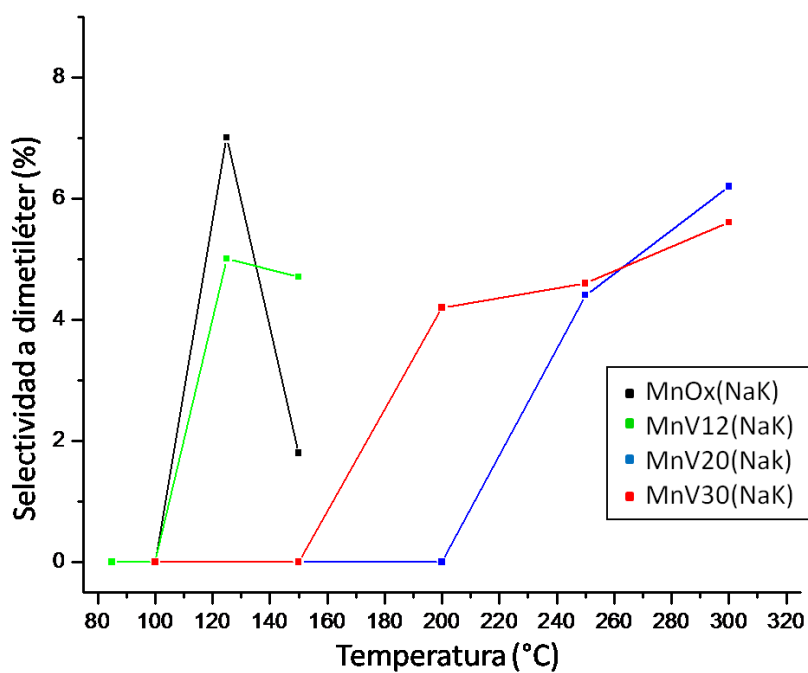
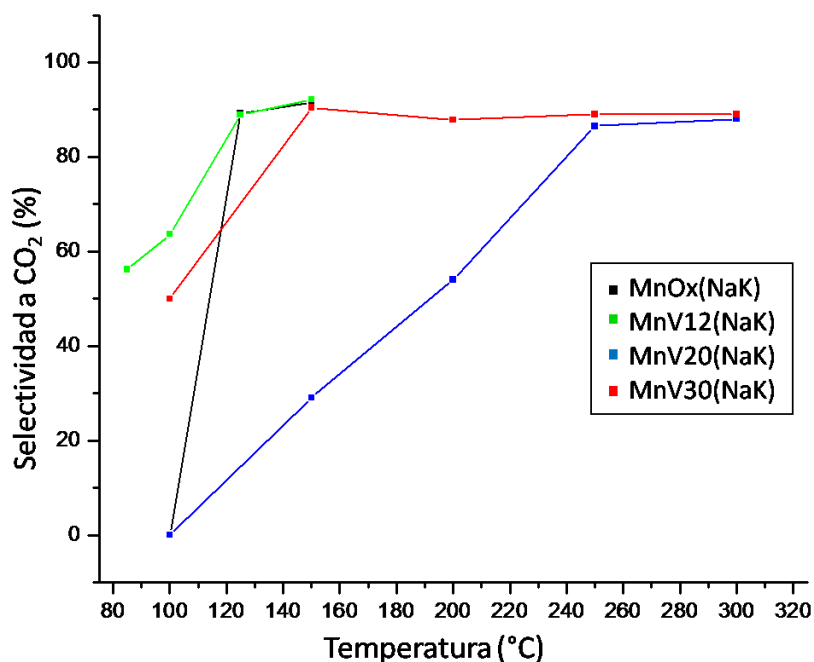


Figura 5.8: Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

Finalmente en la figura 5.9 se muestra la selectividad a CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. Continuando con la comparación entre grupos, se observa para el primero de ellos un comportamiento similar entre 125 y 150°C, no así a menores temperaturas en donde la muestra con 12 % de vanadio tiene mayor selectividad. Para el segundo grupo en el intervalo de temperatura de 100 a 250°C, el sólido MnV30(NaK) tiene mayor performance, igualándose entre los 250 y 300°C con su par.



**Figura 5.9:** Selectividad a CO<sub>2</sub> en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

Es de destacar que a 150 °C hay tres catalizadores (MnO<sub>x</sub>(NaK), MnV12(NaK) y MnV30(NaK)) que poseen una selectividad a CO<sub>2</sub> cercana al 90%, aunque la conversión solo es muy alta en las dos de menor contenido de vanadio como se ve en la figura 5.6.

## 5.2 Discusión

Comparando los valores totales de contenidos máxicos de alcalinos en esta serie y con la que contiene solamente sodio y potasio se observa que todos los valores están dentro de una variación de ~ 3%, salvo la de 12% de vanadio que llega al ~5%. En estas series también se observa que con el menor agregado de vanadio la concentración de alcalinos

aumenta ~5% manteniéndose el valor casi constante aún con un mayor agregado, esta fenomenología entre los datos de las distintas series indicaría que desde el punto de vista másico es indistinto si el alcalino es sodio, potasio o ambos.

Es de hacer notar que las variaciones más o menos importantes de concentración de sodio en el bulk no se reflejan en la superficie, ya que las mismas son constantes (~1%) y menores a la másica. Con la concentración de potasio tampoco se reflejan variaciones y es constante para los tres primeros sólidos (~11%), pero en este caso dan valores mayores que la másica.

Como se ha visto, las superficies de las muestras pertenecientes a la serie con sodio se empobrecen en el metal alcalino mientras que las de la serie con potasio se enriquecen. En la serie con ambos alcalinos, se observa el mismo fenómeno, indicando que cada uno mantiene su comportamiento, el del sodio de concentrarse en el bulk y el del potasio en la superficie. Llegándose a la conclusión de que el comportamiento de los mismos en la superficie depende del alcalino a diferencia de lo que ocurre en el seno del material.

De los datos obtenidos se ve que la superficie está más oxidada que el bulk, al igual que en las series anteriores.

Las fases de Mn encontradas por DRX muestran una baja cristalinidad que está de acuerdo con lo encontrado por diferentes autores (39, 40).

Las muestras  $MnO_x(NaK)$ ,  $MnV_{12}(NaK)$  y  $MnV_{20}(NaK)$  son las que desorben metanol a  $144^\circ C$ , siendo probable un mecanismo de recombinación de radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.

Todas las muestras, a excepción de la  $MnV_{30}(NaK)$ , adsorben oxígeno a bajas temperaturas para reoxidarse debido al consumo de oxígeno de red ocasionado por la oxidación del metanol.

La desorción de oxígeno que se observa en los TPSR a temperaturas por encima de los  $250^\circ C$  está más relacionada con las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de manganeso presentes en los catalizadores que con la oxidación del metanol, los cuales desorben oxígeno al elevar la temperatura y lo adsorben al bajarla, en un proceso que no es totalmente reversible.

Analizando el comportamiento del TPSR respecto a la desorción de  $\text{CO}_2$  todas las muestras dan dos bandas, que comparándolas respectivamente con la única que da la desorción de agua para cada muestra, se observa que se corresponden con la primera, indicando que hubo oxidación de productos parcialmente oxigenados. Las segundas bandas de  $\text{CO}_2$  no concuerdan con la desorción de bandas de agua probablemente debido a la descomposición de carbonatos superficiales, que se formaron en los de sitios básicos de sodio y potasio de los catalizadores. La formación de estas especies en reacciones de combustión ha sido reportada por Paulis y col. (31) utilizando la espectroscopia DRIFTS. Asimismo este tipo de compuestos de manganeso tienen la propiedad de ser buenos adsorbentes de  $\text{CO}_2$  tal como señalan Peluso. (3) y Paulis y col (31). Se observa también un corrimiento en la temperatura de desorción del agua que está de acuerdo con el mismo corrimiento de la primera banda de desorción  $\text{CO}_2$ .

Siguiendo con el análisis del TPSR del  $\text{CO}_2$  se puede ver que al aumentar la cantidad de vanadio hay una disminución de la intensidad de la primera banda de desorción y un aumento de la segunda, que en el extremo de la  $\text{MnV30(NaK)}$  la primera casi desaparece y la segunda se corre a mayor temperatura.

La menor intensidad de las bandas de  $\text{CO}_2$  podría atribuirse a que esta muestra al no adsorber oxígeno debe afrontar la oxidación con el suyo propio de la red.

Las medidas de TPSR fueron hechas en helio con vestigios de oxígeno. En estudios realizados en el laboratorio sobre criptomelano se observó que al cambiar el He por aire usando reactivos tan variados como etanol, acetato de etilo y tolueno, la banda de  $\text{CO}_2$  se corrió  $\sim 45^\circ\text{C}$  hacia menores temperaturas, lo cual es lógico pensando que la concentración del oxígeno a aumentado. Considerando este corrimiento para las bandas más intensas en el TPSR de los catalizadores  $\text{MnO}_x(\text{NaK})$  y  $\text{MnV12(NaK)}$ , caerían alrededor de los  $\sim 130^\circ\text{C}$  lo que justificaría que este grupo alcanza su máxima actividad alrededor de esta temperatura. Con respecto a la  $\text{MnV20(NaK)}$  y teniendo en cuenta el corrimiento antes citado, llegaría el máximo a los  $\sim 285^\circ\text{C}$  lugar donde también aproximadamente se obtiene la máxima actividad. En la  $\text{MnV30(NaK)}$  la primera banda casi desaparece y la

segunda se corre a mayor temperatura, lo que está relacionado con el comportamiento general.

Estudios previos de oxidación de metanol por TPSR sobre  $V_2O_5$  (18) han señalado la formación  $CO$ , que no ha sido detectado en este trabajo a pesar de la presencia de especies  $VO_x$  en la superficie. La no detección de  $CO$  se estima que podría ser originada por la producción de  $CO$  sobre el  $VO_x$  pero la presencia contigua de  $MnO_x$  lo oxidaría a  $CO_2$ , ya que este último óxido es más oxidante que el vanadio y como han demostrado D'Alessandro y col. (44) y Wang y col. (45) los óxidos de manganeso son muy activos en la oxidación de  $CO$ .

En los ensayos de TPSR ninguno de los catalizadores da formaldehído y si se lo obtiene en los ensayos de actividad, esto es posible dado que en los ensayos de TPSR la cantidad de oxígeno es muy limitada y lo poco que hay está compitiendo con la oxidación total. En cambio en las medidas de actividad y selectividad la concentración de oxígeno de la mezcla reaccionante es del orden del 20% siendo muy superior a la del ensayo de TPSR, permitiendo así la formación del formaldehído.

Para el mejor análisis de la actividad y selectividad se puede dividir las muestras en dos grupos, según su comportamiento, el primero constituido por  $MnO_x(NaK)$  y  $MnV12(NaK)$  y el segundo por  $MnV20(NaK)$  y  $MnV30(NaK)$ .

Que los productos de reacción que da el catalizador  $MnO_x(NaK)$  sean fundamentalmente  $CO_2$ , poco dimetiléter y muy poco de formaldehído (no posee sitios redox), habla de la presencia de sitios básicos fuertes (generan  $CO_2$ ) y algunos sitios ácidos que quedan (dimetiléter), la mayoría han sido neutralizados por los alcalinos (ver sin alcalinos). El comportamiento de  $MnO_x(NaK)$  es producir  $CO_2$  independientemente de la producción de dimetiléter (ambos suben entre 100 y 125°C) indicando que se realiza sobre sitios diferentes.

Al agregarle vanadio a la muestra aumenta la concentración de sitios redox superficiales con la formación del formaldehído a menores temperaturas, compitiendo con la oxidación total implicando el corrimiento hacia mayores temperaturas del máximo de selectividad a  $CO_2$  como se ve en los catalizadores  $MnV20(NaK)$  y  $MnV30(NaK)$ .

Los sólidos MnV12(NaK) y MnV30(NaK) a 100°C dan mayor selectividad a CO<sub>2</sub> y a formaldehído que el MnO<sub>x</sub>(NaK) posiblemente debido a la interacción superficial entre los óxidos, donde el vanadio puede servir de fuente de radicales metóxidos (que se forman a los ~100°C) y que por un fenómeno de spillover lo pone en contacto con el MnO<sub>x</sub>(NaK), que lo oxidaría a CO<sub>2</sub>.

El comportamiento de las muestras MnV12(NaK) y MnV30(NaK) tanto en la selectividad a CO<sub>2</sub> como formaldehído es muy similar (la última ligeramente corrida, a mayor temperatura de acuerdo con el mayor contenido de vanadio) a diferencia de la MnV20(NaK), las dos primeras concuerdan con la presencia de V<sup>+5</sup> y V<sup>+4</sup> superficiales y las concentraciones O<sup>-2</sup> y OH<sup>-</sup> y es diferente a la última que solo tiene V<sup>+4</sup> e iones O<sup>-2</sup>.

Relacionado a esto último, la muestra MnV20(NaK) es la menos oxidante ya que alcanza el máximo de selectividad a formaldehído y CO<sub>2</sub> a la mayor temperatura.

Se observa para las muestras del segundo grupo que al caer la selectividad a formaldehído se eleva la de dimetiléter indicando que los sitios podrían estar relacionados ya que los sitios REDOX, que consisten en un sitio ácido (vanadio) donde se ancla el oxígeno del metanol y los iones óxidos sustraen los hidrógenos para dar formaldehído, al disminuir esta reacción con la temperatura se liberan sitios ácidos para la producción de dimetiléter que consiste en la interacción de dos metóxidos contiguos con la consiguiente pérdida de agua.

La conversión muy alta y a bajas temperaturas que se logra para el primer grupo, a diferencia con el segundo que se alcanzan a mayores temperaturas, indica que con el agregado de vanadio se van debilitando los sitios básicos (O<sup>-2</sup>), casi imperceptible para la de menos concentración de vanadio pero notable con el aumento en las restantes muestras, similar razonamiento cabe para la selectividad a dimetiléter que tiene un comportamiento parecido.

### **5.3 Conclusiones parciales**

Con el menor agregado de vanadio la concentración másica de alcalinos aumenta alrededor de un 5% manteniéndose el valor casi constante aún con un mayor agregado.



Las variaciones en las concentraciones máxicas de sodio y potasio no se reflejan en la superficie.

Existe una tendencia del sodio a concentrarse en el bulk y del potasio en la superficie.

La superficie se encuentra más oxidada.

A pesar de la baja cristalinidad de los sólidos, las fases encontradas por DRX y corroboradas por FT-IR fueron  $\text{KMnO}_2$ , criptomelano,  $\text{VO}_2$  y vanadato.

Del TPSR se concluye que:

- La desorción de metanol a baja temperatura se debe a la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.
- Las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de manganeso presentes en los catalizadores son responsables de un proceso reversible, en el que los sólidos desorben oxígeno al elevar la temperatura y lo desorben al bajarla.
- La primera desorción de  $\text{CO}_2$  se corresponde con la de agua, indicando oxidación de productos parcialmente oxigenados. La segunda desorción de  $\text{CO}_2$  no va acompañada de agua debido a la descomposición de carbonatos superficiales.
- Debido a la limitada cantidad de oxígeno disponible en este ensayo ninguno de los catalizadores da formaldehído.

Del análisis de actividad y selectividad:

- $\text{MnO}_x(\text{NaK})$  posee sitios básicos fuertes (generan  $\text{CO}_2$ ) y algunos sitios ácidos (generan dimetiléter), produciendo  $\text{CO}_2$  independientemente de la formación de dimetiléter, indicando que se realiza sobre sitios diferentes.
- El aumento de vanadio en las muestras se ve reflejado con el aumento de la concentración de sitios REDOX y consecuente formación de formaldehído a menores temperaturas compitiendo con la oxidación total.
- La presencia de  $\text{V}^{+5}$  y  $\text{V}^{+4}$  y las concentraciones de  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  superficiales en los catalizadores influyen en la selectividad a  $\text{CO}_2$  y formaldehído.
- La muestra  $\text{MnV}_2\text{O}(\text{NaK})$  es la menos oxidante.
- Los sitios que generan formaldehído y dimetiléter están relacionados, llevando a pensar un posible mecanismo que involucraría ambos sitios.

- La conversión de metanol se ve afectada por el agregado de vanadio ya que los sitios básicos ( $O^{-2}$ ) se van debilitando

Existe una interacción superficial entre los óxidos en la que el vanadio sirve como fuente de radicales metóxidos y mediante un fenómeno de spillover los oxida a  $CO_2$ .

## 6. Trabajos citados

1. **Toupin, M., Brousse, T., Belanger, D.** Chem. Mater., Vol. 14, pág. 3946 (2002).
2. **Barrio, I., Legorburu, I., Montes, M., Domínguez, M. I., Centeno, M. A., Odriozola, A.** Catal. Lett., Vol. 101, pág. 151 (2005).
3. **Peluso, A.** Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, (2006).
4. **Silversmit, G., y otros.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 135, pág. 167 (2004).
5. **Shen, X., Clearfield, A.** J. Solid State Chem., Vol. 64, pág. 270 (1986).
6. **Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., Ooi, K.** Langmuir, Vol. 8, pág. 1861 (1992).
7. **Frederickson, L. D.** Anal. Chem., Vol. 35 (7), pág. 818 (1963).
8. **Boyero Macstre, J., Lopez, E., Amores, G., Casero, R., Escribanol, V., Bernal, E.** International J. Inorg. Mat, Vol. 3, pág. 889 (2001).
9. **Nohman, A., Zaki, M., Mansour, S., Fahim, R., Kappenstein, C.** Termochim. Acta, Vol. 210, pág. 465 (1992).
10. **Finocchio, E., Busca, G.** Catal. Today, Vol. 70, pág. 213 (2001).
11. **Julien, C., Massot, M., Poinsignon, C.** Spect. Acta A, Vol. 60, pág. 689 (2004).
12. **Tatiboout, M.** Applied Catal A:General , Vol. 148, pág. 213 (1997).
13. **Sambeth, J., Juan, A., Gambaro, L., Thomas, H.** Ads. Sci. Technology, Vol. 15, pág. 517 (1997).
14. **Zhao, H., Bennici, S., Shen, J., Auroux, A.** J. Catal., Vol. 272, pág. 176 (2010).
15. **Deo, G., Wachs, I.** J. Catal, Vol. 129, pág. 307 (1991).
16. **Weber, R.** J. Phys. Chem., Vol. 98, pág. 2999 (1994).
17. **Burcham, L.J., Briand, L.E., Wachs, I.E.** Langmuir, Vol. 17, pág. 6175 (2001).
18. **Gambaro, L.** J. Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 214, pág. 287 (2004).
19. **D'Alessandro, O., Villabrilie, P., Romanelli, G., Centeno, M. A., Sambeth, J., Thomas, H.** XV Congreso Argentino de Catalisis. IV MERCOCAT : La Plata, Argentina, (2007).
20. **Jiang, M., Koizumi, N., Yamada, M.** J. Phys. Chem. B, Vol. 104, pág. 7636 (2000).
21. **Wang, L., Huang, X., Liu, Q., Liu, Y., Cao, Y., He, H., Fan, K., Zhuang, J.** J. Catal , Vol. 259, pág. 66 (2008).
22. **Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H.** React. Kinet. Catal. Lett. , Vol. 80, pág. 241 (2003).
23. **Lahousse, C., Bernier, A., Gaigneaux, E., Ruiz, P., Grange, P., Delmon, B.** Third World Congress on Oxidation Catal. pág. 777 (1997).
24. **Chen, Y., Xie, K., Liu, Z.** Appl. Surf. Science, Vol. 126, pág. 347 (1998).

25. Feng, Q., Kanoh, H., Ooi, K. J. Mater. Chem., Vol. 9, pág. 319 (1999).
26. Parant, J., Olazcuaga, R., Devalette, M., Fouassier, C., Hagenmuller, P. J. Solid State Chem., Vol. 3, pág. 1 (1971).
27. Seetharaman, S., Bhat, H., Narayanan, P. J. Raman Spectroscopy, Vol. 14, pág. 401 (2005).
28. De Waal, D. Mar. Res. Bull , Vol. 26, pág. 893 (1991).
29. Dai, J., Li, F. Y., Siow, K. S., Gao, Z. Electrochimica Acta , Vol. 45, pág. 2211 (2000).
30. Farneth, W.E., Staley, R.H., Sleight, A.W. J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, pág. 2327 (1986).
31. Paulis, M., Gandía, L.M., Gil, A., Sambeth, J., Odriozola, J.A., Montes, M. Appl. Catal. B: Env., Vol. 26, pág. 37 (2000).
32. Weckhuysen, B, Wachs, I. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. San Diego : H.S. Nalwa, Academic Press, Vol. 1, pág. 613 (2001).
33. PI0269, CYTED. "*Tratamiento de Emisiones Gaseosas Industriales de Disolventes para la Proteccion Ambiental*". (2005-2008).
34. Sawatzky, G. y Post, D. Phys. Rev. B, Vol. 20, pág. 1546 (1976).
35. Balmer, R. B. Chimia, Vol. 35, pág. 53 (1981).
36. Chen, C. C., Golden, D. C., Dixon, J. B. Clays Clay Minex, Vol. 34, pág. 565 (1986).
37. Cai, J., Lui, J., Willis, W., Suib, S. Chem. Mater., Vol. 13, pág. 2413 (2001).
38. Peluso, A., Gambaro, L., Pronsato, E., Gazzoli, D., Thomas, H., Sambeth, J. Catalysis Today, Vols. 133-135, pág. 487 (2008).
39. McKenzie, R. M. The manganese oxides and hydroxides. [ed.] J. B. Dixon y S. B. Weed. *Minerals in soil environments* . (1977), págs. 181-193.
40. Chen, R., Zavalij, P., Whittingham, M.S. Chem. Mater., Vol. 8, pág. 1275 (1996).
41. Bielanski, A., Haber, J. Catal. Rev. , Vol. 19 (1), pág. 1 (1979).
42. Naccache, C., Tecn.A.J. Adv. Catal., Vol. 32(2), pág. 77 (1982).
43. Libre, J.M., Barbaux, Y., Grzybowska, B., Bonnelle, J.P. React. Kinet. Catal. Lett., Vols. 20 (3-4), pág. 323 (1971).
44. D'Alessandro, O., Hernandez, M., Centeno, M., Torres, R., Sambeth, J., Thomas, H. Congreso. XXVII Congreso Argentino de Química. AQA, UNT : Tucumán, Argentina (2008).
45. Wang, L.C., He, L., Liu, Y.M., Cao, Y., He, H., Fan, K.N., Zhuang, J.H. Journal of Catalysis, Vol. 264, pág. 145 (2009).
46. Lamaita, L., Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H. Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 61, pág. 114 (2005).

47. **Wang, Q., Madix, R.** Surface Science, Vol. 496, pág. 51 (2002).
48. **Launay, H., Loridant, S., Nguyen, D., Volodin, A., Dubois, J., Millet, J.** Catal. Today, Vol. 128, pág. 176 (2007).
49. **Liao, J. H., Leroux, F., Payen, C., Guyomard, D., Piffard, Y.** J. of Solid State Chem., Vol. 121, pág. 214 (1996).
50. **Turner, S., Post, J.** Am. Mineral, Vol. 73, pág. 1155 (1988).
51. **Satterfield, C.N.** *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. New York : McGraw Hill, 2nd ed., (1991).
52. **Weissermel, K., Arpe, H.J.** *Industrial Organic Chemistry*. Weinheim : Verlag Chemie, 2nd ed., (1993).
53. **O'Malley, A., Hodnett, B. K.** Catalysis Today , Vol. 54, pág. 31 (1999).
54. **Bulushev, D., Kiwi Minsker, L., Zaikovsklapina, O., Ivanov, A.y, V.** Appl. Catal. A: Gen., Vol. 202, pág. 243 (2002).