

Título de la Tesis: "Estudio teórico de óxidos como catalizadores para la oxidación parcial de hidrocarburos"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Irigoyen, Beatriz del Luján

Director: Dr. Alfredo Juan

## Resumen

En esta tesis se ha estudiado la oxidación del tolueno sobre antimonato de vanadio, empleando una metodología basada en la teoría ASED-MO (Atom Superposition and Electron Delocalization - Molecular Orbital) para calcular la energía de adsorción durante las diversas reacciones evaluadas.

Si bien los pasos de reacción explorados para la oxidación del tolueno sobre los diferentes sitios activos presentes en la superficie catalítica no son exhaustivos (tomándose situaciones particulares basadas en datos experimentales de detección de las especies resultantes de la reacción), se han propuesto caminos hipotéticos que involucren las interacciones más relevantes. Además, se plantearon mecanismos plausibles para la deshidrogenación ya que la definición total involucra una hipersuperficie multidimensional muy lejos de poder ser comprendida.

Los cambios en la estructura electrónica de la molécula de tolueno y de los sitios catiónicos metálicos del  $\text{VSbO}_4$  debidos a las interacciones hidrocarburo-catalizador, fueron analizados con el método de cálculo de enlace apretado YAeHMOP (Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Program).

El mecanismo propuesto para la oxidación selectiva del tolueno a benzaldehído comienza con la adsorción paralela del tolueno sobre los sitios Sb-V. Durante esta interacción el catión vanadio se oxida fuertemente; lo cual favorece la transferencia de electrones desde el grupo metilo hacia el óxido, provocando el debilitamiento de uno de los enlaces C-H en el fragmento metilo. La abstracción de ese hidrógeno de la cadena lateral del hidrocarburo involucra la participación del catión antimonio. La especie benfílica así obtenida se desorbe fácilmente y la reacción continúa con la deshidrogenación de la misma en otro sitio antimonio. Finalmente, la inserción de un oxígeno-coordinado con antimonio- en el fragmento orgánico da lugar a la formación de benzaldehído.

La producción de óxidos de carbono estaría relacionada con la interacción del tolueno con las mitades V-O-V presentes en la superficie catalítica.

Por otro lado, la adsorción del hidrocarburo sobre sitios antimonio superficiales daría lugar al depósito de residuos conduciendo a la desactivación del catalizador.

Título de la Tesis: "Estudio teórico de óxidos como catalizadores para la oxidación parcial de hidrocarburos"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Irigoyen, Beatriz del Luján

Director: Dr. Alfredo Juan

#### Abstract

In this thesis, the toluene oxidation on vanadium antimonate has been studied using a methodology based on the ASED-MO theory (Atom Superposition and Electron Delocalization - Molecular Orbital) in order to calculate the adsorption energy for the different evaluated reactions.

Although the reaction pathways explored for toluene oxidation on different active sites of the catalytic surface are not exhaustive (taking particular situations based on experimental detection data of the resulting reaction species), hypothetical pathways involving the most relevant interactions have been proposed. As the total definition of mechanisms for toluene dehydrogenation involves a multidimensional surface that is far from being understood, the most plausible ones have been chosen.

The changes in the electronic structure of toluene molecule and  $\text{VSbO}_4$  metal-cation sites due to hydrocarbon-catalyst interactions, have been analyzed with the tight-binding calculation method YAeHMOP (Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Program).

The suggested mechanism for selective toluene oxidation to benzaldehyde begins with toluene parallel adsorption on Sb-V sites. During this interaction the vanadium cation becomes strongly oxidized; which favors electron transfer from methyl group to the oxide, weakening one of the methyl C-H bonds. This H-abstraction from the hydrocarbon lateral chain involves the antimony cation participation. The obtained benzyl-type species easily desorbs and the reaction follows with its dehydrogenation over another antimony site. Finally, the insertion into the organic fragment of one O-atom gives place to benzaldehyde formation.

Carbon oxide production may be related to toluene interactions with the V-O-V moieties present on the catalytic surface.

On the other hand, hydrocarbon adsorption on Sb surface sites may lead to a carbonaceous deposits deactivating the catalyst.