

A kémia újabb eredményei

1986

Paál Zoltán • Csicsery Zsigmond

**Szénhidrogének gyűrűzáródási reakciói
fémkatalizátorokon**

Meisel Tibor

A kémiai analízis termikus módszerei

Akadémiai Kiadó • Budapest

SZÉNHIDROGÉNEK GYŰRŰZÁRÓDÁSI REAKCIÓI FÉMKATALIZÁTOROKON

PAÁL ZOLTÁN

a kémiai tudomány doktora

CSICSERY ZSIGMOND

TARTALOM

1.	Bevezetés	12
2.	„Egyszerű” gyűrűzárási reakciók	15
2.1.	Általános megfontolások	15
2.1.1.	A különböző gyűrűzárási folyamatok elemi lépései	15
2.1.2.	Termodinamikai megfontolások	17
2.1.3.	A gyűrűzáras katalizátorai	19
2.2.	C_6 -dehidrociklizáció	22
2.2.1.	A dehidrociklizáció lépcsőzetes mechanizmusa	22
2.2.2.	Az aromatisálás vizsgálata TPRS segítségével	26
2.2.3.	A gyűrűzárási lépés	29
2.2.4.	„Közvetlen” C_6 -ciklizáció	33
2.2.5.	Hatnál több szénatomot tartalmazó szénhidrogének aromatisálása	35
2.3.	C_5 -ciklizáció	40
2.3.1.	A C_5 -ciklizáció mechanizmuselképzelései	40
2.3.2.	Hidrogenatív gyűrűzáras	42
2.3.3.	Dehidrogenatív gyűrűzáras	49
3.	Alkil-aromás szénhidrogének dehidrociklizációja	54
3.1.	Alkil-benzolok dehidrociklizációja	55
3.1.1.	C_9 alkil-benzolok dehidrociklizációja	55
3.1.2.	C_{10} és magasabb alkil-benzolok dehidrociklizációja	57
3.1.3.	A fémekkel katalizált alkil-aromás ciklizáció mechanizmusa	63
3.1.4.	A dehidrociklizációt kísérő reakciók	70
3.2.	C_8 és magasabb alkánok kettős gyűrűzárása	73
3.3.	Alkil-naftalinok dehidrociklizációja	75
3.4.	Difenil-alkánok dehidrociklizációja	79
4.	Gyűrűzáras vázátrendeződéssel	81
4.1.	Fémekkel katalizált vázátrendeződéses folyamatok	81
4.1.1.	Kötéseltolódásos vázátrendeződés	81
4.1.2.	C_5 -gyűrűs izomerizáció	84

4.2.	Nyílt láncú szénhidrogének ciklizációja vázátrendeződéssel	87
4.2.1.	Aromatizálás C ₅ -gyűrűs köztitermékeken keresztül	87
4.2.2.	Izohexánok aromatizálása fémkatalizátorokon	89
4.2.3.	Aromatizálás CH _x addícióval és absztrakcióval	91
4.2.4.	Homologizációs reakció	92
4.2.5.	Kvaterner szénatommal rendelkező szénhidrogének aromatizálása, illetve C ₅ -ciklizációja	94
4.3.	Gyűrűrendszerek kölcsönös egymásba alakulása	97
4.3.1.	Kis gyűrűk	98
4.3.2.	Közepes és nagy gyűrűk	106
4.3.3.	Gyűrűrendszerek	112
5.	Gyűrűzárás kétfunkciós katalizátorokon és oxidokon	115
5.1.	Gyűrűzárás kétfunkciós katalizátorokon	115
5.1.1.	Alkánok átalakulásai	115
5.1.2.	Alkil-benzolok gyűrűzárása	126
5.2.	Gyűrűzárás oxidkatalizátorokon	128
6.	Dehidrociklodimerizáció	133
6.1.	A reakció mechanizmusa	133
6.2.	Alkánok dehidrociklodimerizációja	135
6.2.1.	Bután dehidrociklodimerizációja	135
6.2.2.	Propán dehidrociklodimerizációja	141
6.2.3.	Pentán dehidrociklodimerizációja	143
6.3.	Olefinek dehidrociklodimerizációja	146
6.4.	Etán és etilén ciklotrimerizációja	148
6.5.	Dehidrociklodimerizáció oxid- és haloidkatalizátorokon	149
6.6.	Oxidatív dehidrociklodimerizáció	151
6.7.	Összefoglalás	152
6.8.	Újabb fejlemények: molekulaszitákat tartalmazó katalizátorok	153
7.	A fémek aktivitásának értelmezése a katalitikus gyűrűzárásban	157
7.1.	Fémfelületek szerkezete és katalitikus aktivitása	158
7.2.	Asztöchiometrikus komponensek és felületi aktivitás	169
7.2.1.	Értelmezés a versengő adszorpció alapján	171
7.2.2.	Értelmezés a felület heterogenitása alapján	175
7.2.3.	Értelmezés a felületi töltés alapján	179
7.2.4.	Értelmezés a felület átrendeződése alapján	180
7.3.	Befejezés	183
	Irodalom	184