

Наиболее важные реакции риформинга, ведущие к образованию ароматических углеводородов из нафтенных и парафиновых, идут с поглощением тепла, реакции изомеризации нафтенных и парафиновых имеют тепловой эффект, близкий к нулю, а реакции гидрокрекинга экзотермичны.

В условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой реакции скорость ароматизации из пятичленных нафтенных примерно на порядок ниже. Наиболее медленная из реакций ароматизации — дегидроциклизация парафиновых, является наиболее медленной стадией циклизации.

Преобразования нафтенных и парафиновых углеводородов в ароматические — обратимые реакции, протекающие с увеличением объёма и поглощением тепла. Следовательно, по правилу Ле-Шателье, равновесная глубина ароматизации увеличивается с ростом температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы риформинга вынужденно осуществляют либо при повышенных давлениях с целью подавления реакции коксообразования, при этом снижение равновесной глубины ароматизации компенсируют повышением температуры, или с непрерывной регенерацией катализатора при пониженных давлениях.

Так, для достижения 95 %-ного равновесного выхода бензола из циклогексана требуется следующее сочетание рабочих температур и давлений:

Давление, МПа	Температура, °С
0,1	305
1,0	405
2,0	445
4,0	488

17.3. Катализаторы риформинга

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислот-

ную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолигические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или платины, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах риформинга выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: фтор или хлор. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы. Содержание хлора составляет; от 0,4-0,5 до 2,0 % мас.

Бифункциональный механизм доказан на примере использования катализаторов, содержащих только кислотные центры или только металлические центры, которые оказались исключительно малоактивными, в то время как даже механическая их смесь была достаточно активна. Благодаря бифункциональному катализу удается коренным образом преобразовать углеводородный состав исходного бензина и повысить его октановую характеристику на 40-50 пунктов.

При риформинге н-гексан сначала дегидрируется на металлических центрах с образованием н-гексена, который мигрирует к соседнему кислотному центру, где протонируется с образованием вторичного карбениевого иона, затем изомеризуется в изогексен или циклизуется в метилциклопентан с последующей изомеризацией в циклогексан (возможна циклизация изогексена сразу в циклогексен). Последний на металлических центрах дегидрируется с образованием конечного продукта — бензола. Возможны и другие маршруты образования ароматических углеводородов.

Схему реакций дегидроциклизации н-гептана можно представить и в следующем виде: