

Л. И. БЕРЕНЦ и А. В. ФРОСТ

**ВЛИЯНИЕ БОКСИТОВ НА СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ,
СОДЕРЖАЩИЕСЯ В НЕФТЯНЫХ ПОГОНАХ**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 11 VII 1940)

В литературе неоднократно отмечалось, что активированные прокалкой бокситы обладают способностью очищать нефтепродукты от серы при обработке их при комнатной или повышенной до 400° (^{2,3}) температурах.

В настоящем сообщении описываются результаты изучения эффективности действия некоторых отечественных бокситов на сернистые соединения, содержащиеся в нефтяных сернистых продуктах. Так как литературные данные указывают, что наибольшие трудности при обессеривании нефтяных продуктов представляют сернистые соединения циклического строения, то нами была предпринята попытка изучить действие ряда бокситов на тиофен, растворенный в не содержащем сернистых соединений бензине прямой гонки. Предполагалось, что наиболее активный боксит из серии изученных, безусловно, окажет активное действие также и в отношении сернистых соединений с открытой цепью (меркаптан, сульфид). Опыты ставились в паровой фазе струевым методом при атмосферном давлении и температуре реакции $370-400^{\circ}$, при подаче продукта в печь $0,4-0,5$ объемов в 1 час на насыпной объем боксита. В качестве реактора служила трубка из стекла «пирекс», вставленная в электрическую печь. Бокситы готовились для опыта следующим образом. Боксит-сырец дробился, просеивался, зернами $0,6-0,7$ мм в количестве 100 мл загружался в реактор и при температуре 400° активировался продувкой воздуха в течение 2 час. По прекращении опыта боксит регенерировался воздухом при температуре опыта в течение 1 часа. Продолжительность опыта $10-60$ мин. Полученные результаты приведены в табл. 1, 2, 3.

Из табл. 1 видно, что наибольшей активностью обладает боксит IV. Снижение содержания серы в бензине достигает 65%. Определенный интерес представляют и бокситы V и VI, обессеривающее действие которых также значительно. Табл. 2 полностью подтвердила первоначальное сообщение, и, как видим из таблицы, наиболее активный боксит IV практически полностью удаляет меркаптановую и сульфидную серы.

Интересно отметить, что результаты опытов по изучению действия боксита IV на тиофен, изобутилмеркаптан и изобутилсульфид хорошо подтверждаются результатами опытов по обессериванию сернистых бензинов, лигроина и газойля. Если бензины и лигроины, в которых следует ожидать присутствие меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, обессериваются на $85-90\%$, то в бензинах пирогенетического происхождения

Действие бокситов на тиофен

Таблица 1

№ опыта	Название бокситов	Температура реакции в °С	Скорость про-	Содержание серы в бензине прямой гонки в %	Содержание серы в бензине после обессеривания в %
			пускания л продукта л катализатора час		
10	Боксит I	370	0,48	0,265	0,173
11	» I	370	0,20	0,265	0,163
20	» II	400	0,45	0,265	0,218
21	» III	400	0,45	0,265	0,212
23	» IV	400	0,44	0,265	0,092
25	» V	400	0,45	0,265	0,135
27	» VI	400	0,45	0,265	0,137

Влияние боксита IV на сернистые соединения

Таблица 2

Сернистые соединения	Температура реакции в °С	Скорость про-	Содержание серы в бензине прямой гонки в %	Содержание серы в бензине после обессеривания в %	Число регенераций
		пускания л продукта л катализатора час			
Изобутилмеркаптан	400	0,45	0,279	0,044	2
Изобутилсульфид	400	0,45	0,225	0,029	3
Тиофен	400	0,45	0,265	0,092	5

и нефтяной высококипящей фракции (соляра), преимущественно содержащих трудно удаляемые сернистые соединения циклического строения, обессеривание идет с большим трудом, однако в тех же пределах, как и с чистым тиофеном. Заметим, что во всех опытах по обессериванию мы не наблюдали образования сероводорода в продуктах реакции. Индицирование сероводорода в продуктах реакции с помощью бумажки, смоченной насыщенным раствором уксуснокислого свинца, дало отрицательный результат.

При регенерации боксита воздухом выделяется сернистый газ, обнаруженный в опытах по обесцвечиванию синего раствора смеси раствора крахмала и $1/10$ N раствора йода. В случае регенерации боксита водяным паром имеет место интенсивное образование сероводорода. Таким образом можно предположить, что химическая реакция взаимодействия боксита (состоящего в основном из окислов железа и алюминия) с сернистыми соединениями протекает по схеме:



(или $\rightarrow MeS + H_2O + \text{олефины}$) или же, что боксит прочно сорбирует сернистые соединения.

Работа продолжается в направлении изучения методов активации бокситов и механизма протекающих при обессеривании процессов.

Таблица 3

Обессеривание нефтяных продуктов над бокситом IV

№ п/п.	Нефтяные продукты	Температура реакции в °С	Скорость пропускания л продукта л катализатора час	Содержание серы в исходном продукте в %	Содержание серы после обессеривания в %	Число регенераций
1	Ишимбаевский бензин прямой гонки (к. к. 200°)	400	0,45	0,524	0,08	4
2	Ишимбаевский лигроин прямой гонки (к. к. 223°)	400	0,45	0,47	0,06	6
3	Крекинг-бензин (к. к. 225°)	400	0,45	0,35	0,12	7
4	Сланцевый бензин . . .	400	0,45	0,4	0,20	8
5	Ишимбаевский соляр (к. к. 200°) 70% до 360°	350	0,65	2,4	1,22	9

Лаборатория моторного топлива
Института горючих ископаемых
Академии Наук СССР

Поступило
13 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н э ш, Д. Х о у э с, Принципы производства и применения моторных топлив, т. I, стр. 233, М.—Л. (1936); A. N a s h, D. A. H o w e s, The Principles of Motor Fuel Preparation and Application, London, p. 228 (1938). ² A. L. F o s t e r, Oil and Gas, 38, № 19, 67, 258 (1939). ³ W. A. S c h u l z e, R. C. A l d e n, Refiner, 18, № 11 (474), 137 (515) (1939).