

УДК 665.777.4

## СПОСОБЫ ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА (ОБЗОР)

Д.С. ЮХНО

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-2610-9832>,

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>

(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

Представлено обобщение данных научной литературы о способах удаления серы из высокосернистого нефтяного кокса. Рассмотрены следующие направления десульфуризации нефтяного кокса: сольвентная экстракция, термическое обессеривание, окислительная десульфуризация, десульфуризация в атмосфере серосодержащего газа, десульфуризация в атмосфере углеводородных газов, гидрообессеривание, обессеривание путем введения различных добавок, микробиологическое обессеривание. Проанализированы особенности и указана эффективность вышеперечисленных методов обессеривания нефтяного кокса. Показано, что удаление серы из нефтяного высокосернистого кокса является сложной задачей. При этом процессы обессеривания нефтяного кокса, несмотря на их разнообразие, являются многостадийными, а на эффективность проведения каждой стадии и процесса десульфуризации в целом влияет множество различных технологических факторов. Рассмотренные и систематизированные в настоящей работе способы обессеривания нефтяного кокса могут быть использованы как для выбора стратегического направления переработки высокосернистого кокса с целью снижения содержания в нём серы, так и получения на его основе новых видов продукции, обладающей уникальными потребительскими свойствами.

**Ключевые слова:** нефтяной кокс, сера, способы обессеривания кокса, сольвентная экстракция, термическое обессеривание, окислительная десульфуризация, десульфуризация газами, гидрообессеривание, обессеривание добавками, микробиологическое обессеривание.

**Введение.** В настоящее время мировая экономика ориентирована на развитие процессов, углубляющих переработку нефти [1; 2]. Одним из таких процессов является процесс замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков, позволяющий получать дополнительное количество моторных топлив и обладающий высокой конкурентоспособностью [3; 4]. Однако при переработке нефтяных остатков с большим содержанием серы образуется низкосортный высокосернистый кокс, и в связи с этим предприятия сталкиваются с трудностями при его реализации. С увеличением содержания серы снижается теплота сгорания кокса, увеличивается количество выбрасываемых в атмосферу оксидов серы, которые вызывают кислотные дожди, оказывающие негативное влияние на здоровье людей и животных, приводят к снижению урожайности сельскохозяйственных культур и пр. [5–7].

В связи с вышесказанным поиск путей уменьшения содержания серы в нефтяном коксе является актуальной задачей. В настоящем обзоре представлен анализ и систематизация существующих на настоящее время технологий, направленных на снижение содержания соединений серы в высокосернистом нефтяном коксе.

**Основная часть.** Содержание серы в нефтяном коксе варьируется в широких пределах – от менее 0,5% масс. до более 10% масс., и зависит, главным образом, от содержания серы в сырье процесса коксования, а также технологических параметров ведения процесса.

Более чем на 98% сера в нефтяных коксах сосредоточена в органических соединениях тиофенового ряда. Некоторое количество серы также может существовать в виде сульфатов и сульфидов металлов (например, пиритной серы), которые входят в состав неорганической массы кокса. Но в целом содержание пиритной серы обычно не превышает 0,02% масс. от общего её содержания в нефтяном коксе. В редких случаях содержание пиритной серы в коксе может достигать 0,4% масс. В высокосернистых нефтяных коксах сера также может присутствовать в элементной форме. Неорганические соединения серы чаще всего располагаются на поверхности или в порах кокса. Структура органических соединений серы в нефтяном коксе на сегодняшний день остается в значительной степени неизвестной. На основании анализа научных источников [5; 8–10] выявлено, что органическая сера в нефтяном коксе может входить в состав следующих соединений:

- тиофенов и их гомологов, присоединенных к ароматическому углеродному скелету;
- в виде цепочечных структур между полимеризованными сетками ароматических колец;
- органических сульфидов. Однако их содержание, как правило, составляет не более 0,003% масс. от общей серы в сыром коксе.

На текущий момент можно выделить следующие направления десульфуризации или обессеривания нефтяного кокса:

- сольвентная экстракция;
- термическое обессеривание;
- окислительная десульфуризация;
- десульфуризация в атмосфере серосодержащего газа;
- десульфуризация в атмосфере углеводородных газов;
- гидрообессеривание;
- обессеривание путем введения различных добавок;
- микробиологическое обессеривание.

*Сольвентная экстракция.* Поскольку вещества схожей химической структуры с большей вероятностью будут взаимно растворимы друг в друге, наиболее подходящими в качестве растворителей для соединений серы тиофенового ряда являются ароматические и гетероциклические соединения. Как показали исследования, петролейный эфир и алканы не способны путем экстракции удалять серу из нефтяного кокса. При использовании бензола в качестве растворителя из нефтяного кокса удаляется не более 7% серы от общего его содержания в коксе. Эффективность фенола и фурфуrolа не превышает 14%. Наибольшая степень десульфуризации кокса методом экстракции не превышает 20% и наблюдается при использовании в качестве экстрагентов орто-хлорфенола и пиридина. При этом глубина удаления серы зависит от температуры и размеров частиц кокса. Сероуглерод растворяет преимущественно элементарную серу [11].

Таким образом, экстракция не является эффективным методом десульфуризации нефтяного кокса. Неэффективность экстракции как метода десульфуризации напрямую связана с природой соединений серы в коксе. Хотя свободная или элементарная сера, которую все же можно удалить экстракцией, иногда может присутствовать в нефтяном коксе, большая часть серы в коксе существует в виде органической серы, связанной с углеродной матрицей кокса. Эффективная десульфуризация нефтяного кокса включает разрыв тиофенов, которые составляют большую часть серы, присутствующей в коксе. Соответственно, селективность экстракции может быть увеличена только в том случае, если макромолекула кокса может быть отщеплена. Деполимеризация кокса может осуществляться различными методами, включая повышение температуры экстракции, мягкое гидрирование, микроволновый нагрев, окисление, предпирилиз и использование катализаторов [11].

Предварительное окисление нефтяного кокса при умеренной температуре (около 330 °С) делает кокс более поддающимся обработке экстракцией растворителями. Благоприятный эффект предварительного окисления, вероятно, связан с окислением серы, связанной с матрицей кокса, которая, как ожидается, позволяет ослабить связи C-S без одновременного разрушения углеводородной матрицы. При этом увеличивается полярность серосодержащих соединений. При окислении тиофены образуют более полярные моно- и диоксиды, арил-тиофенсульфоксиды и сульфоны. Это облегчает разделение и делает возможным извлечение серы после предварительной стадии окисления.

При использовании в качестве экстрагентов орто-хлорфенола и пиридина при обработке предварительно окисленных образцов кокса максимальная степень десульфуризации достигает 76% в обоих случаях, т.е. повышается более чем в 3,5 раза.

*Термическое обессеривание.* Под термическим обессериванием подразумевается процесс, при котором нефтяной кокс нагревают при атмосферном давлении в инертной атмосфере до определенной температуры, а затем выдерживают при этой температуре в течение определенного периода времени. Эффективность десульфуризации зависит не только от максимальной температуры, которой подвергается кокс, но и других факторов, которые также влияют на нее, включая скорость нагрева, газовую атмосферу и, в частности, время пребывания при максимальной температуре. Процесс термической десульфуризации сырого нефтяного кокса можно разделить на четыре стадии.

Первая стадия – начальная фаза десульфуризации, сопровождающаяся десорбцией серы, связанной на поверхности или в порах, и одновременным отщеплением боковых цепей ароматических молекул. Процесс термической десульфуризации кокса начинается при температуре (500–550) °С. Интенсивность данного процесса носит экстремальный характер. Вначале десульфуризация увеличивается до максимума примерно при температуре 730 °С, а затем снижается и практически прекращается при температуре около 1000 °С. Максимальное количество серы, удаляемой на этой стадии, составляет около 25% масс. от общего количества серы, содержащейся в коксе.

Вторая стадия – стадия, на которой происходит незначительная десульфуризация. Она наблюдается в диапазоне температур от 830 до 1330 °С. Данная стадия наиболее характерна для кокса, полученного из сырья с высоким содержанием ароматических соединений. Большая часть удаляемой серы на данной стадии образуется в результате разложения термостойких соединений серы, находящихся в боковых цепях. Зола и металлические примеси не влияют на десульфуризацию до температуры 1230 °С. При температурах, превышающих или равных 1230 °С, десульфуризация значительно подавляется металлсодержащими соединениями, которые реагируют с диссоциированной серой с образованием тугоплавких, термически устойчивых соединений серы и сульфидов металлов.

Третья стадия – при нагревании кокса до температуры выше 1330 °С интенсивность десульфуризации кокса резко возрастает. При этом начинают разлагаться тиофенсодержащие соединения. Однако полное удаление серы при дальнейшем повышении температуры невозможно. Вероятно, это связано с перестройкой углеродной матрицы кокса и формированием структур, препятствующих выделению продуктов термолитического разложения сернистых соединений.

Высокая температура, необходимая для термического обессеривания кокса, также оказывает влияние на его поверхностные свойства. Так, площадь поверхности нефтяного кокса увеличивается до максимума при нагревании до температуры около 730 °С, а затем уменьшается до минимума при температуре около 1000 °С, после чего происходит дальнейшее увеличение площади поверхности.

Кажущаяся плотность кокса увеличивается при нагревании до 1330 °С. При температуре выше 1330 °С изменения плотности зависят от исходного содержания серы, уменьшаясь для коксов с высоким содержанием серы и увеличиваясь для коксов с низким содержанием серы. Реальная плотность увеличивается при повышении температуры до 1430 °С, а затем уменьшается. Уменьшение реальной плотности при температуре выше 1430 °С, называемое вспучиванием, является следствием пористости, возникающей, когда сера выходит из коксовой матрицы. Поэтому использование такого кокса в промышленности, где достигаются такие температуры, например, в дуговых электрических печах, невозможно, т.к. это приводит к растрескиванию и разрушению электродов.

Кинетика термообессеривания кокса изучена в работе [12]. С повышением температуры и продолжительности обработки кокса остаточное количество серы в коксе снижается. Так, при термообработке в течение 300 мин при температурах 1400 °С, 1500 °С и 1600 °С глубина удаления серы составила 78,1; 90,2 и 92,6% соответственно.

Основной составляющей серосодержащих компонентов выделяющихся при температурах (1400–1550) °С является элементарная сера. Значительно меньше серы выделяется в виде сероводорода, незначительно – в виде суммы сероуглерода и серооксида углерода, в виде двуокиси серы – следовые количества. С увеличением глубины обессеривания увеличивается доля элементарной серы. Количество серы, входящей в состав сероводорода, суммы сероуглерода и серооксида углерода, снижается [13].

На глубину термического обессеривания кокса оказывает влияние и скорость нагрева [14]. При высоких скоростях нагрева при высоких температурах вследствие интенсивной кристаллизации углеродной матрицы на стадии трехмерного упорядочения происходит более быстрое упрочнение структуры кокса, что препятствует выделению продуктов термолитического разложения сернистых соединений. Это приводит к тому, что при высоких скоростях нагрева при высоких температурах остаточное содержание серы в коксе выше, чем при меньшей скорости подъема температуры и более низких температурах.

Таким образом, термическое обессеривание является сложным многофакторным процессом, позволяющим существенно снизить содержание серы в высокосернистом нефтяном коксе. Однако в настоящее время нет единого мнения о механизме термического обессеривания кокса. Не решен вопрос: какой стадией лимитируется процесс обессеривания – скоростью разложения сероорганических соединений или диффузией продуктов разложения за пределы углеродной матрицы [5].

*Окислительная десульфуризация.* Использование окисляющего газа во время термической обработки нефтяного кокса способствует удалению серы, потере массы и увеличению его пористости. В качестве окисляющего газа можно использовать воздух. Нефтяной кокс также можно обессеривать путем нагревания паром, а использование смеси воздуха и пара препятствует десульфуризации. Нагревание в среде углекислого газа также препятствует десульфуризации.

При нагревании нефтяного кокса в кислороде ниже 650 °С удаление сернистых соединений не наблюдается. В интервале температур (650–1000) °С максимальная степень десульфуризации составляет около 30%. Больше серы можно удалить, подняв температуру до (1300–1500) °С.

Также могут использоваться другие окислители для окисления тиолов, сульфидов и дисульфидов до сульфоновых кислот, которые затем можно гидролизовать в кипящей воде. Например, при использовании азотной кислоты в качестве окислителя была достигнута максимальная десульфуризация 31%. Это сопровождалось увеличением содержания кислорода и азота и уменьшением содержания углерода в углеродсодержащем материале [8; 15–17].

*Десульфуризация в атмосфере серосодержащего газа.* Воздействие сероводорода на кокс в диапазоне температур (1000–1200) К увеличивает содержание серы в коксе, в связи с тем, что сероводород реагирует с углеродом. Однако при повышенных температурах серосодержащие газы разлагаются с образованием свободной серы или реагируют с образованием свободной серы и, таким образом, вызывают десульфуризацию с сохранением основных свойств кокса. При температуре 1600 К содержание серы в коксе в среде сероводорода снижается на 84% [8; 18].

*Десульфуризация в атмосфере углеводородных газов.* Лабораторные исследования показывают, что достаточно эффективным способом удаления серы из раскаленного кокса является его продувка в кипящем слое низкомолекулярными углеводородными газами, которые разлагаются с выделением водорода, вступающего в реак-

цию с серой. При этом образующийся углерод осаждается в порах кокса, увеличивая тем самым плотность кокса. При этом наибольшая глубина обессеривания 93–94% при температуре процесса (1370–1470) К достигается при использовании этилена и пропилена. При использовании циркулирующего олефинсодержащего газа при температуре 1770 К степень обессеривания составляет 90%. Эффективность метана, как десульфуризирующего агента сильно зависит от температуры процесса. Так, при температуре 1140 К глубина обессеривания составляет всего 30%, а при температуре 1200 К увеличивается до 90% [19].

*Гидрообессеривание (Hydrodesulphurization – процесс HDS).* Несмотря на то, что гидроочистка является довольно распространенным процессом десульфуризации в нефтяной промышленности, он не нашел применения при переработке нефтяного кокса. В типичной схеме гидродесульфуризации нефтяной кокс нагревается в неподвижном слое в атмосфере водорода. Экспериментальные работы показывают, что скорость удаления серы максимальна примерно при 1000 К, когда удаляется около 50% серы. Для более глубокого удаления серы необходимо повышать температуру до 1600 К. При температурах (1300–1500) К десульфуризация кокса практически не идет. Максимальное обессеривание при оптимальной температуре можно объяснить тем фактом, что скорость обессеривания является результатом двух конкурирующих процессов, а именно удаления лабильной серы водородом и термической фиксации серы с помощью обратной реакции, которая дает более устойчивые формы серы. Обратная реакция ускоряется при температурах в диапазоне (1000–1200) К. При повышенных температурах (1500–1800) К в присутствии сероводорода глубина обессеривания нефтяного кокса достигает 92% [8].

Эффективность гидродесульфуризации можно повысить, увеличив расход водорода до оптимального значения или увеличив давление, а также проводя процесс в псевдооживленном слое и подвергая кокс предварительной активации, например, предварительным окислением кокса при температуре до 400 °С с целью увеличения его удельной поверхности.

*Обессеривание путем введения различных добавок.* Удалить серу из кокса можно путем его обработки гидроксидами щелочных металлов. Так, при использовании гидроксида натрия степень десульфуризации может достигать 98%. Для повышения эффективности десульфуризации возможна предварительная активация кокса псевдооживлением воздухом или паром или воздействием на образец кокса микроволновым излучением. Основным недостатком этого процесса является потребление большого количества щелочных соединений и присутствие соединений щелочных металлов в обработанном коксе [8].

В качестве добавок могут быть использованы карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов [5]. Однако применение добавок для обессеривания кокса имеет серьезные недостатки: сложная многостадийная технология, необходимость измельчения кокса для обеспечения эффективного контакта с реагентами, большой расход реагентов и энергоресурсов и пр. Например, технология обессеривания кокса добавкой карбоната кальция включает в себя следующие стадии: добавление карбоната кальция к нефтяному коксу, нагревание его при 600 °С в течение 3 ч в атмосфере водорода и водяного пара, промывку водой, сушку, прокаливание при температуре (1200–1400) °С, обработку прокаленного кокса водяным паром. В результате содержание серы в коксе удается снизить с 4,6 до 0,7% масс.

*Микробиологическое обессеривание.* Одним из перспективных направлений обессеривания нефтяного кокса является использование микроорганизмов. Преимущество данного метода заключается в том, что процесс удаления серы из нефтяного кокса протекает при мягких условиях – умеренных температурах, с применением минимального набора химических реагентов, а для его проведения необходимо относительно недорогое оборудование [20].

В зависимости от условий проведения процесса и вида используемых микроорганизмов, сера, содержащаяся в коксе, может превращаться в анаэробных условиях в сероводород или, в присутствии кислорода воздуха окисляться до сульфатов. В зависимости от способности удалять неорганическую и органическую серу можно выделить следующие классы микроорганизмов<sup>1</sup> [20]:

- облигатные автотрофы, способные окислять только пиритную серу;
- факультативные автотрофы, способные удалять пиритную серу и некоторые органические соединения серы;
- гетеротрофы, способные к расщеплению только некоторых органических соединений серы.

В связи с тем, что в нефтяных коксах сера более чем на 98% сосредоточена в органических соединениях тиофенового ряда, для её удаления необходимо использовать микроорганизмы, способные разрывать С-S связи. Разрыв С-S связи может происходить как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Аэробные микроорганизмы разлагают сернистые соединения через присоединение атома кислорода к атому серы, чтобы облегчить после-

---

<sup>1</sup> Sattar Jatoi, A. Biological Removal of Sulfur from Coal through Use of Microorganism. A Review / A. Sattar Jatoi, S. Aziz, S. Ahmed Soomro // 4th International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (EESD). – 2016.  
URL: [https://www.researchgate.net/publication/317090379\\_320\\_Biological\\_Removal\\_of\\_Sulfur\\_from\\_Coal\\_through\\_Use\\_of\\_Microorganism\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/317090379_320_Biological_Removal_of_Sulfur_from_Coal_through_Use_of_Microorganism_A_Review)

дующий разрыв C-S связи, поскольку в таком случае снижается ее прочность. В процессе селективного окисления атома серы на примере молекулы дибензотиофена при разрыве связи C-S образуются сульфит/сульфат и, в основном, органическое соединение 2-гидроксибифенил, а при использовании определенных штаммов микроорганизмов 2-гидроксибифенил метилируется по гидроксильной группе с образованием 2-метоксибифенила, который менее токсичен для микроорганизмов.

В отличие от аэробных процессов десульфуризации анаэробные процессы сопровождаются выделением сероводорода и протекают в присутствии доноров водорода. В процессе анаэробного обессеривания дибензотиофена основным органическим продуктом является бифенил. Метод анаэробного обессеривания технологически перспективен. Однако лишь немногие сульфатовосстанавливающие бактерии могут включать в свой метаболизм дибензотиофен и его производные [21].

Анализ литературных данных показал возможность использования микроорганизмов для обессеривания кокса. В работе [22] сообщается, что после обработки нефтяного кокса, содержащего 6,32% масс. серы, культурой *Thiobacillus Thiooxidans* степень десульфуризации составила 13,5%, а остаточное содержание серы снизилось до 5,46% масс. После повторной обработки образца кокса *Thiobacillus Thiooxidans* содержание серы удалось снизить на 93%. Применение смешанной культуры *Thiobacillus Ferrooxidans* и *Thiobacillus Thiooxidans* при десульфуризации нефтяного кокса позволило удалить из него до 92% серы за 28 дней [23]. При этом проблемами микробиологической десульфуризации кокса являются относительно длительное время проведения процесса, образование стоков выщелачивания, необходимость сушки и термической обработки полученного кокса.

**Заключение.** Удаление серы из нефтяного высокосернистого кокса является сложной задачей, требующей использования специального технологического оборудования, реагентов и материалов. Процессы обессеривания нефтяного кокса, несмотря на их разнообразие, являются многостадийными, а на эффективность проведения каждой стадии и процесса десульфуризации в целом влияет множество различных технологических факторов.

Рассмотренные и систематизированные в настоящей работе способы обессеривания нефтяного кокса могут быть использованы как для выбора стратегического направления переработки высокосернистого кокса с целью снижения содержания в нём серы, так и получения на его основе новых видов продукции, обладающей уникальными потребительскими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4 ч. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – Ч. 2 : Физико-химические процессы. – 400 с.
2. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
3. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья [Текст] : научное издание / Г.Г. Валявин [и др.] ; под ред. С.А. Ахметова. – СПб. : Недра, 2010. – 224 с.
4. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти / Г.И. Шакирзянова [и др.] // Вестн. технол. ун-та. – 2017. – Т. 20, № 14. – С. 75–78. <https://cyberleninka.ru/article/n/zamedlennoe-koksovanie-kak-effektivnaya-tehnologiya-uglubleniya-pererabotki-nefti/viewer>
5. Ахметов, М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей / М.М. Ахметов. – Уфа : Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 180 с.
6. Хайрутдинов, И.Р. Аспекты применения сернистого нефтяного кокса в производстве цемента / И.Р. Хайрутдинов, Б.С. Жирнов, И.М. Арпишкин // Башк. хим. журн. – 2012. – Т. 19, № 4. – С. 215–219. <https://cyberleninka.ru/article/n/aspekty-primeneniya-sernistogo-nefyanogo-koksa-v-proizvodstve-tsementa/viewer>
7. Заиков, Г.Е. Кислотные дожди и окружающая среда / Г.Е. Заиков, С.А. Маслов, В.Л. Рубайло. – М. : Химия, 1991. – 144 с.
8. Al-Haj Ibrahim, H. Desulfurization of Petroleum Coke: A Review / H. Al-Haj Ibrahim, B. Morsi // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1992. – Vol. 31, Iss. 8. – P. 1835–1840. DOI:10.1021/ie00008a001
9. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. – М. : Химия, 1973. – 296 с.
10. Meyers, R.A. Coal Desulfurization / R.A. Meyers. – New York, NY : Marcel Dekker, 1977. – 254 p.
11. Al-Haj Ibrahim, H. Desulphurisation of Petroleum Coke by Solvent Extraction / H. Al-Haj Ibrahim // Recent Advances in Petrochemical Science. – 2019. – Vol. 1, Iss. 3. – P. 44–49. <https://juniperpublishers.com/rapsci/pdf/RAPSCI.MS.ID.555686.pdf>
12. Кинетика термообессеривания коксов / М.М. Ахметов [и др.] // Химия твердого топлива. – 1989. – № 5. – С. 89–91. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28230816>
13. Ахметов, М.М. Летучие продукты термолиза сернистых коксов / М.М. Ахметов, Н.Н. Карпинская // Исследования в области производства нефтяного кокса : сб. научн. тр. БашНИИ НП. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – Вып. 23. – С. 171–178.
14. Зайцева, С.А. Влияние микроструктуры, содержания серы и скорости нагрева на термические превращения нефтяных коксов / С.А. Зайцева, М.М. Ахметов, Р.Н. Гимаев // Изв. ВУЗов. Сер. Нефть и газ. – 1979. – № 11. – С. 39–42.
15. Phillips, C.R. Desulphurization of Athabasca petroleum coke by (a) chemical oxidation and (b) solvent extraction / C.R. Phillips, K.S. Chao // Fuel. – 1977. – Vol. 56, Iss. 1. – P. 70–72. DOI:10.1016/0016-2361(77)90045-X
16. Исследование процесса обессеривания нефтяного кокса при помощи перегретого водяного пара и получение водяного газа / Н.Я. Медовикова [и др.] // Тр. МХТИ им. Д.И.Менделеева. – 1970. – Вып. 66. – С. 7–10.

17. Реакции сераорганических соединений в нефтяном коксе / З.И. Сюняев [и др.] // Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. – 1968. – Вып. 8. – С. 381–386.
18. Brandt, H.H. Desulphurization of petroleum coke / H.H. Brandt, R. S. Kapner // *Light Metals*. – 1984. – P. 883–887.
19. Al-ansary, A.F. Desulphurization of petroleum coke by butagas / A.F. Al-ansary, S.Y. Ezz // *Fuel*. – 1973. – Vol. 52, Iss.1. – P. 66–70. DOI: 10.1016/0016-2361(73)90015-X
20. Сарыглар, Ч.А. Биотехнологический метод переработки углей: направления и перспективы / Ч.А. Сарыглар, Р.Б. Чысыма // *Успехи соврем. естествознания*. – 2019. – № 12. – С. 186–191. DOI: 10.17513/use.37288
21. Захарянц, А.А. Биодесульфуризация дибензотиофена и его производных / А.А. Захарянц, В.П. Мурыгина, С.В. Каляжний // *Успехи соврем. биологии*. – 2005. – Т. 125, № 1. – С. 104–114.  
<http://www.enzyme.chem.msu.ru/ekbio/article/Arpenic2.pdf>
22. Tripathi, N. Desulphurization of petroleum coke / N. Tripathi, R. S. Singh, A. Gupta // *Journal of Scientific and Industrial Research*. – 2010. – Vol. 18, Iss. 1. – P. 81–85.  
<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/10142>
23. Tripathi, N. Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke) / N. Tripathi, R.S. Singh, C.D. Hills // *Fuel*. – 2019. – Vol. 235. – P. 1501–1505. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.072

## REFERENCES

1. Kapustin, V.M. & Gureev, A.A. (2015). *Tekhnologiya pererabotki nefiti. V 4 chastyakh. Chast' vtoraya. Fiziko-khimicheskie protsessy* [Oil refining technology. In 4 parts. Part two. Physical and chemical processes]. Moscow: Khimiya. (In Russ.).
2. Akhmetov, S.A. (2002). *Tekhnologiya glubokoi pererabotki nefiti i gaza* [Technology of deep oil and gas processing]. Ufa: Gilem. (In Russ.).
3. Valyavin, G.G., Suyunov, R.R., Akhmetov, S.A. & Valyavin, K.G. (2010). In S.A. Akhmetov (Ed.). *Sovremennye i perspektivnye termoliticheskie protsessy glubokoi pererabotki nefityanogo syr'ya* [Modern and promising thermolytic processes of deep processing of petroleum raw materials]. Saint Petersburg: Nedra. (In Russ.).
4. Shakirzyanova, G.I., Sladovskaya, O.Yu., Sladovskii, A.G., Zimnyakova, A.C. & Nigmatzyanov, N.S. (2017). Zamedlennoe koksovanie kak effektivnaya tekhnologiya uglublenniya pererabotki nefiti [Delayed coking as an effective technology for deepening oil refining]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 20(14), 75–78. (In Russ., abstr. in Engl.).  
<https://cyberleninka.ru/article/n/zamedlennoe-koksovanie-kak-effektivnaya-tehnologiya-uglublenniya-pererabotki-nefti/viewer>
5. Akhmetov, M.M. (2010). *Poluchenie malosernistykh koksov iz sernistykh neftei* [Obtaining low-sulfur cokes from sour oils]. Ufa: Publishing house GUP INHP RB. (In Russ.).
6. Khairutdinov, I.R., Zhirnov, B.S. & Arpishkin, I.M. (2012). Aspekty primeneniya sernistogo nefityanogo koksa v proizvodstve tsementa [Aspects of the use of sour petroleum coke in the production of cement]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 19(4), 215–219. (In Russ., abstr. in Engl.).  
<https://cyberleninka.ru/article/n/aspekty-primeneniya-sernistogo-nefityanogo-koksa-v-proizvodstve-tsementa/viewer>
7. Zaikov, G.E., Maslov, S.A. & Rubailo, V.L. (1991). *Kislotnye dozhd'i i okruzhayushchaya sreda* [Acid rain and the environment]. Moscow: Khimiya. (In Russ.).
8. Al-Haj Ibrahim, H. & Morsi, B. (1992). Desulfurization of Petroleum Coke: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(8), 1835–1840. DOI: 10.1021/ie00008a001
9. Syunyaev, Z.I. (1973). *Proizvodstvo, oblagorazhivanie i primeneniye nefityanogo koksa* [Production, refining and use of petroleum coke]. Moscow: Khimiya. (In Russ.).
10. Meyers, R.A. (1977). *Coal Desulfurization*. New York: Marcel Dekker.
11. Al-Haj Ibrahim, H. (2019). Desulphurisation of Petroleum Coke by Solvent Extraction. *Recent Advances in Petrochemical Science*, 1(3), 44–49.  
<https://juniperpublishers.com/rapsci/pdf/RAPSCI.MS.ID.555686.pdf>
12. Akhmetov, M.M., Dolomatov, M.Yu., Amirova, S.I. & Dorokhov, I.N. (1989). Kinetika termoobesserivaniya koksov [Kinetics of thermal desulfurization of cokes]. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], (5), 89–91. (In Russ.).  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=28230816>
13. Akhmetov, M.M. & Karpinskaya, N.N. (1984). Letuchie produkty termoliza sernistykh koksov [Volatile products of sulfur coke thermolysis]. *Issledovaniya v oblasti proizvodstva nefityanogo koksa. Vyp. 23* [Research in the field of petroleum coke production, Iss. 23] (171-178). Moscow: TSNIITNeftekhim. (In Russ.).
14. Zaitseva, S.A., Akhmetov, M.M. & Gimaev, R.N. (1979). Vliyanie mikrostruktury, sodержaniya sery i skorosti nagreva na termicheskie prevrashcheniya nefityanykh koksov [Influence of Microstructure, Sulfur Content and Heating Rate on Thermal Transformations of Petroleum Cokes]. *Izvestiya VUZov. Seriya Nef' i gaz* [Proceedings of Universities. Oil and Gas Series], (11), 39–42. (In Russ., abstr. in Engl.).
15. Phillips, C.R. & Chao, K.S. (1977). Desulphurization of Athabasca petroleum coke by (a) chemical oxidation and (b) solvent extraction. *Fuel*, 56(1), 70–72. DOI: 10.1016/0016-2361(77)90045-X
16. Medovikova, N.Ya., Kaftanov, S.V., Fedoseev, S.D., Rusinovskaya, N.N. & Razina, G.N. (1970). Issledovanie protsessa obesserivaniya nefityanogo koksa pri pomoshchi peregretoego vodyanogo para i poluchenie vodyanogo gaza [Investigation of the process of desulfurization of petroleum coke using superheated water vapor and the production of water gas] / *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*. [Proceedings of the Moscow Chemical Technology Institute named after D.I. Mendeleev], (66), 7–10. (In Russ.).
17. Syunyaev, Z.I., Gimaev, R.N., Abyzgil'din, Yu.M., Malyatova, G.P. & Zaitseva, S.G. (1968). Reaktsii seraorganicheskikh soedinenii v nefityanom kokse [Reactions of organosulfur compounds in petroleum coke]. *Khimiya seraorganicheskikh soedinenii, sodержashchikhsya v nefityakh i nefteproduktakh* [Chemistry of Organosulfur Compounds Containing in Petroleum and Petrochemicals], (8), 381–386. (In Russ.).

18. Brandt, H.H. & Kapner, R.S. (1984). Desulphurization of petroleum coke. *Light Metals*, (883–887). Warrendale, Pa: Metallurgical Society of AIME.
19. Al-ansary, A.F. & Ezz, S.Y. (1973). Desulphurization of petroleum coke by butagas. *Fuel*, 52(1), 66–70.  
DOI: 10.1016/0016-2361(73)90015-X
20. Saryglar, Ch.A. & Chysyma, R.B. (2019). Biotekhnologicheskii metod pererabotki uglei: napravleniya i perspektivy [Biotechnological Method of Coal Processing: Directions and Prospects]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya [Successes of modern natural science]*, (12), 186–191. (In Russ., abstr. in Engl.). DOI: 10.17513/use.37288
21. Zakharyants, A.A., Murygina, V.P. & Kalyuzhnyi, S.V. (2005). Biodesul'furizatsiya dibenzotiofena i ego proizvodnykh [Biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives]. *Uspekhi sovremennoi biologii [Advances in modern biology]*, 125(1), 104–114. (In Russ., abstr. in Engl.).  
<http://www.enzyme.chem.msu.ru/ekbio/article/Arpenic2.pdf>
22. Tripathi, N., Singh, R.S. & Gupta, A. (2010). Desulphurization of petroleum coke. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 18(1), 81–85.  
<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/10142>
23. Tripathi, N., Singh, R.S. & Hills, C. D. (2019). Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke). *Fuel*, 235, 1501–1505. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.072

Поступила 17.02.2022

## METHODS OF DESULFURIZATION OF PETROLEUM COKE (OVERVIEW)

D. YUKHNO, A. YERMAK

*A summary of literature data on methods for removing sulfur from high-sulfur petroleum coke is presented. The following directions of petroleum coke desulfurization are considered: solvent extraction, thermal desulfurization, oxidative desulfurization, desulfurization in an atmosphere of sulfur-containing gas, desulfurization in an atmosphere of hydrocarbon gases, hydrodesulphurization, desulfurization by introducing various additives, microbiological desulfurization. The features are considered and the effectiveness of the above methods of desulfurization of petroleum coke is indicated. It is shown that the removal of sulfur from petroleum high-sulfur coke is a complex problem. At the same time, the processes of desulfurization of petroleum coke, despite their diversity, are multi-stage, and the efficiency of each stage and the desulfurization process as a whole is affected by many different technological factors. The methods of desulfurization of petroleum coke considered and systematized in this work can be used both to select a strategic direction for the processing of high-sulfur coke in order to reduce its sulfur content, and to obtain new types of products based on it with unique consumer properties.*

**Keywords:** petroleum coke, sulfur, coke desulfurization methods, solvent extraction, thermal desulfurization, oxidative desulfurization, desulfurization by gases, hydrodesulphurization, desulfurization by additives, microbiological desulfurization.