

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА

© Н. М. Добрынкин¹, М. В. Батыгина¹, В. М. Капустин²

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

² Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 65, корп. 1
E-mail: dbn@catalysis.ru; dobynkin_nik@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 октября 2022 г.

После доработки 9 декабря 2022 г.

Принята к публикации 27 декабря 2022 г.

Проведено исследование десульфуризации нефтяного кокса окислением сернистых соединений в составе кокса в водной фазе кислородом при повышенных давлениях и температурах в периодическом (автоклавные условия) режиме. Процесс обессеривания осуществлялся в одну стадию в водной фазе под избыточным давлением, соответствующим или превышающим давление насыщенного пара воды при температурах 110–250°C. В качестве обессеривающего агента использовали кислород воздуха или газообразный кислород. Определены зависимости степени десульфуризации от параметров осуществления процесса. Наивысшая достигнутая величина десульфуризации при давлении кислорода 5.0 МПа и температуре 180°C составляет 32.34% (при размере частиц нефтяного кокса 2 мм) и до 39.68% (при размере частиц нефтяного кокса менее 0.5 мм). Максимальная степень десульфуризации, достигнутая при давлении кислорода 5.0 МПа и температуре 220°C при размере частиц нефтяного кокса менее 0.5 мм, составляет 51.61%.

Ключевые слова: окислительная десульфуризация; нефтяной кокс; жидкофазное окисление кислородом
DOI: 10.31857/S004446182209002X; EDN: PRBGVI

Нефтяной кокс, получаемый в России преимущественно в качестве побочного продукта процесса получения дистиллятов в производстве моторных топлив при замедленном коксовании тяжелых нефтяных остатков, используется в крупном масштабе в энергетике и металлургии. Основным недостатком нефтяного кокса является значительное содержание серы (более 1.5% для сернистых и более 4% для высокосернистых коксов), что приводит при использовании нефтяного кокса к коррозии оборудования, снижению качества получаемых углеродных изделий, разрушению кладки печей прокаливания и возникновению экологических проблем, что требует дополнительных затрат для их решения.

Сера присутствует в нефтяном коксе в основном (до 99.8%) в составе сераорганических соединений, незначительно (до 0.2%) в виде сульфатов и пиритной серы и представлена главным образом тиофеном, дибензотиофеном и их алкильными производными [1–4]. Удаление тиофеновой серы из высокосернистого нефтяного кокса затруднено даже при высоких температурах (выше 1000°C) вследствие высокой стабильности таких соединений. Так, при использовании термического способа обессеривания нефтяного кокса, заключающегося в десорбции неорганических соединений серы в потоке инертного газа при воздействии высоких температур при температурах ниже 1300°C, можно удалить лишь до 10% серы, тогда как

не удаляется до 90% серы, присутствующей в виде высокопрочных сераорганических соединений серы, связанных с углеродным каркасом кокса [5].

Успехи применения различных физико-химических методов десульфуризации нефтяного кокса, таких как термические, восстановительные, экстракционные, окислительные методы и различные их комбинации, отражены в ряде обзоров, например [2, 6]. Экстракционный способ обессеривания нефтяного кокса, заключающийся в извлечении при температурах 20–160°C соединений серы различными экстрагентами, в том числе такими, как *o*-хлорфенол, пиридин, фенол, фурфурол, ионные жидкости ([Bmim]BF₄), позволяет извлечь до 24% серы [6, 7].

Использование окислительных методов десульфуризации нефтяного кокса с применением в качестве окислителя кислорода изучалось в [8, 9] в качестве стадии преокисления с последующей гидрогенизацией; при этом было установлено [8], что до 540°C заметных превращений сернистых соединений не наблюдается, лишь при длительной обработке нефтяного кокса в потоке кислородсодержащего газа при температурах 370–620°C и атмосферном давлении в течение 5 ч и более достигается снижение содержания серы с 7 до 6.7–6.4%, а последующая обработка водородсодержащим газом при 705°C в течение 2 ч приводит к снижению содержания серы в обработанном коксе до 3%.

В случаях применения окислительных методов в сочетании с экстракционными, термическими и ультразвуковыми были достигнуты высокие степени десульфуризации нефтяного кокса, например, эффективность обессеривания нефтяного кокса комбинированным экстракционно-окислительным способом составила 36.1% [10]. Несмотря на многочисленные исследования, не найдено ни одного экономичного способа достижения эффективной и рентабельной десульфуризации высокосернистого нефтяного кокса в промышленном масштабе [11].

Цель работы — исследование возможностей метода десульфуризации нефтяного кокса окислением сернистых соединений в составе кокса в водной фазе газообразным кислородом при повышенных давлениях и температурах. Гидротермальные окислительные технологии во многих случаях позволяют эффективно осуществлять полное окисление различных сернистых соединений как без катализаторов, так и в более мягких условиях в присутствии каталитических систем [12, 13], что и послужило основанием для выбора метода.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы кокса нефтяного электродного марки С (АО «ТАНЕКО») с содержанием серы 4.36–4.65%. Для испытаний после отбраковки крупных кусков — более 5 мм — проводили рассев кокса на ситах и использовали фракции 1.0–2.0, 0.5–1.0, 0.5–0.25 и менее 0.25 мм. Исходный материал дополнительной обработке (химическая обработка, термическая обработка, сушка) не подвергали.

Дистиллированную воду получали, используя аквадистиллятор ДЭ-4-02 «Эмо», тип 2, модель 745 (ЗАО «Завод «Электромеодоборудование»).

Определение содержания серы в нефтяном коксе проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе ARL Perform'X (ThermoScientific), использовали метод добавок определяемого элемента — добавка к исследованному образцу фиксированного количества серосодержащего компонента (Na₂S, Na₂SO₄).

Одновременный анализ содержания серы, углерода, водорода и азота проводили с помощью элементного анализатора Vario EL III (ELEMENTAR Analysensysteme GmbH).

ИК-спектроскопические спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300 с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров 200; определение органических веществ в водном растворе проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией на приборе Agilent 7000B GC/MS с колонкой ZB-WAX, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, запись масс-спектров при этом осуществляли при электронной ионизации при 70 эВ, режим сканирования осуществлен в диапазоне 40–500 Да.

Термический анализ образцов проводили с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (NETZSCH), сочетающего методы дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии в одном измерении. Целью исследования являлось сопоставление характера и количества выделяющихся летучих веществ, наличие термических переходов при структурных изменениях кокса и остаточного содержания неразлагаемых веществ. Исследовали два образца нефтяного кокса — исходного электродного кокса и десульфированного при температуре 180°C и давлении кислорода 5.0 МПа в течение 3 ч массой 6.14 и 6.61 г соответственно. Исследование образцов проводили в корундовых тиглях без крышки в окислительной атмосфере. Скорость подачи воздуха в камеру образца составила 30 мл·мин⁻¹. В весовой блок подавали инертный

газ (аргон) со скоростью 20 мл·мин⁻¹. Образец нагревали со скоростью 2 град·мин⁻¹ от комнатной температуры до 40°C и выдерживали при данной температуре 20 мин. Далее проводили температурный нагрев со скоростью 10 град·мин⁻¹ до температуры 800°C.

Исследование возможности снижения содержания серы в нефтяном коксе окислением сернистых соединений в водной фазе проводили с использованием установки высокого давления с реактором полного перемешивания. Установка аналогична описанной в [13] и представляет собой систему каталитического реактора, систему подачи и регулирования давления кислорода (воздуха), систему управления температурой. Каталитический реактор высокого давления имеет корпус со съёмной крышкой, вентилями для подачи газа (кислорода, воздуха и т. д.) и отбора жидких проб, карманом для размещения термомпары и рубашкой электрообогрева. Реактор цилиндрической формы изготовлен из стали 12Х18Н10Т. Для проведения экспериментов в реактор помещали навеску (5.0–10.0 г) измельченного нефтяного кокса и дистиллированную воду (50–100 мл), подавали в реактор обессеривающий агент, в качестве которого использовали кислород воздуха или газообразный кислород (вч, марка 4.0, ООО «Альфагаз») при избыточном давлении газа от 1.0 до 5.0 МПа, нагревали реактор до требуемой температуры в диапазоне 110–250°C, которую поддерживали в течение 0.5–8 ч, осуществляли вибрационное перемешивание путем механических колебаний реакторного блока с частотой колебаний 3–5 Гц. По завершении опыта прекращали нагрев реактора, реактор охлаждали до 80°C, после

чего производили плавное снижение давления в системе до атмосферного, выгружали кокс из реактора, кокс однократно промывали дистиллированной водой, сушили при 80°C в течение 2 ч на воздухе, определяли содержание серы в нефтяном коксе методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Проводили серии экспериментов с различной длительностью циклов десульфуризации — 1, 3, 5, 7 ч с повторным проведением цикла. В этих экспериментах после первого цикла испытаний реактор охлаждали до 80°C, снижали давление до атмосферного, заполняли реактор кислородом до требуемого давления и проводили новый цикл испытаний.

Технические показатели образцов нефтяного кокса (зольность, массовую долю летучих веществ, массовую долю влаги, показатель вспучивания в тигле) в испытуемой пробе кокса определяли по ГОСТ 22692–77 «Материалы углеродные. Метод определения зольности. Carbon materials. Method for determination of ash», ГОСТ 22898–78 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. Low-sulphur petroleum cokes. Specifications», ГОСТ 27589–91 «Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе. Coke. Method for determination of moisture content in analytical sample» и ГОСТ 20330–91 «Уголь. Метод определения показателя вспучивания в тигле. Coal. Determination of the crucible swelling number» соответственно.

Обсуждение результатов

Увеличение температуры десульфуризации нефтяного кокса в интервале 110–210°C при давлении

Таблица 1

Параметры процесса десульфуризации нефтяного кокса и элементный состав продукта

Температура, °С	Давление исходное, МПа	Время реакции, ч	Степень десульфуризации, %	Содержание элементов в десульфированном коксе, мас%		
				S	C	H
110	1.0	3	2.75	4.24	87.17	4.43
160	1.0		3.44	4.21	86.78	4.32
210	1.0		7.80	4.02	85.71	4.02
230	2.0		15.14	3.70	83.82	3.77
250	2.0		16.11	3.66	—	—
180	5.0	5	23.62	3.33	70.11	2.60
210	5.0		26.83	3.19	66.10	2.05
230	5.0		22.94	3.36	63.55	1.94
250	5.0		22.94	3.36	—	—

Примечание. «—» — содержание углерода и водорода не определяли; условия процесса: фракция образца кокса 1.0–2.0 мм, масса 5 г.

кислорода 1.0 МПа не приводит к существенному снижению содержания серы даже при высоких температурах; повышение температуры до 230°C и давления кислорода до 2.0 МПа позволяет вдвое увеличить показатель десульфуризации до 15% (табл. 1), а последующее увеличение температуры не приводит к существенному изменению величины показателя десульфуризации.

Увеличение длительности десульфуризации до 7 ч при постоянной температуре (230°C) и давлении (2.0 МПа) с повторным проведением цикла, а также увеличение концентрации кислорода в реакторе путем изменения мольного соотношения вода:кислород в 2 раза при различных температурах и давлениях не показали заметных изменений в величинах десульфуризации. Таким образом, определяющим фактором процесса десульфуризации является массоперенос кислорода внутрь гранулы кокса.

В результате проверки этого предположения установлено, что процесс десульфуризации протекает более интенсивно и осуществляется в области более низких температур (табл. 1) при проведении процесса при исходном давлении кислорода 5.0 МПа. Степень десульфуризации оказалась выше при более низких температурах, чем при температурах выше 210°C. Возможно, это связано с окислением углеродного каркаса кокса в области высоких температур, о чем свидетельствуют данные элементного анализа (табл. 1), согласно которым происходит уменьшение доли углерода в десульфированном образце при переходе от низких к более высоким температурам (230 и 250°C). Поверхностное окисление гранулы приводит к потере углерода с образованием диоксида углерода с потерей общей массы частицы кокса, что снижает значение показателя десульфуризации.

При температуре 180°C и давлении кислорода 5.0 МПа при использовании мелких фракций кокса (0.5–0.25 и менее 0.25 мм) возможно достижение более высоких степеней десульфуризации, приближающихся к 40% (табл. 2).

Наблюдаемые величины десульфуризации нефтяного кокса при использовании воздуха в качестве обессеривающего агента в температурной области 110–230°C при давлении 2.0–5.0 МПа оказались ожидаемо ниже, чем при использовании чистого кислорода (примерно в 3.3 раза), максимально наблюдаемая величина десульфуризации при температуре 180°C, давлении воздуха 5.0 МПа, фракции 1.0–2.0 мм и времени реакции 3 ч составляет 7.24%.

Согласно результатам термического анализа, потеря массы образца исходного нефтяного кокса (рис. 1, а, кривые 1 и 3) происходит в две стадии. Тепловые эффекты (рис. 1, а, кривая 2), соответствующие этим стадиям, проявляются в виде экзотермических пиков при 531 и 568°C, при этом потеря массы образца составляет 58.2 и 40.8% соответственно. Заметное изменение в механизме термодеструкции наблюдается из сравнения профилей термодеструкции образцов исходного и десульфированного кокса: потеря массы образца десульфированного кокса (рис. 1, б, кривые 1 и 3) происходит в четыре стадии, первая потеря массы (0.9%) соответствует эндотермическому пику при 99°C, дальнейшее уменьшение массы образца происходит в три перекрывающиеся стадии и сопровождается экзотермическими пиками при 452, 517 и 612°C, при этом потеря массы образца составляет 36.3, 56.8 и 8.8% соответственно. Таким образом, полученные результаты дают возможность выделить характерные особенности термодеструкции десульфированного образца: наличие эндотермического пика при 99°C, соответствующего десорбции адсорбированной воды, смещение температурного максимума выделения летучих веществ на 79°C в область более низких температур и отличие в остаточной массе образца (3.2% против 0.9% в исходном образце) при разложении углеродной матрицы.

Интенсивность полосы поглощения С—Н при 3055 см⁻¹, соответствующей тиофеновому кольцу [14], в ИК-спектре образца десульфированного кокса (рис. 2) незначительна по сравнению с ин-

Таблица 2

Характеристики процесса десульфуризации нефтяного кокса различного фракционного состава
Условия реакции: масса образца 5 г, время реакции 5 ч при температуре 180°C и давлении кислорода 5.0 МПа

Фракция образца кокса, мм	Степень обессеривания, %	Содержание серы в нефтяном коксе после обработки, мас%
1.0–2.0	23.62	3.33
0.5–1.0	31.88	2.97
0.25–0.5	39.68	2.63
менее 0.25	38.07	2.70

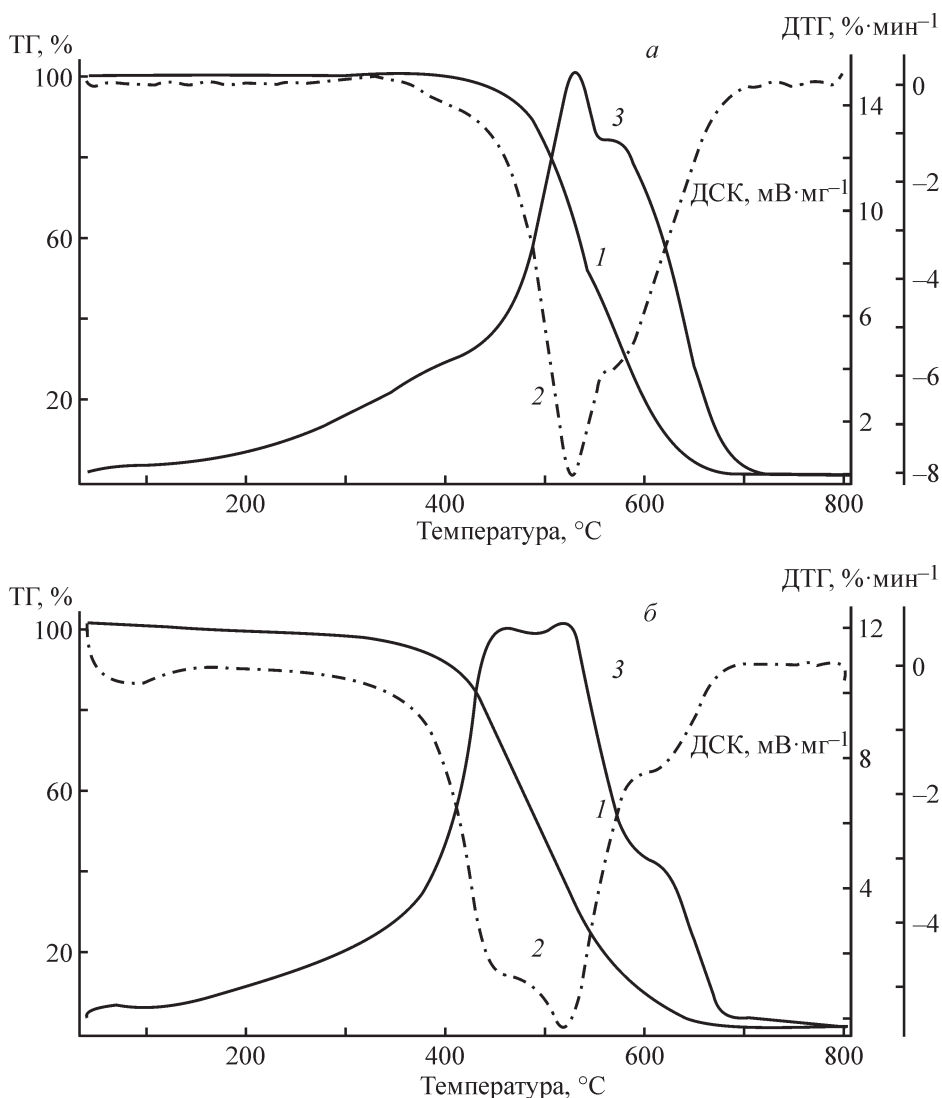


Рис. 1. Термограммы исходного (а) и десульфированного (б) нефтяного кокса.

1 — термогравиметрическая кривая, 2 — кривая дифференциальной сканирующей калориметрии, 3 — дифференциальная термогравиметрическая кривая.

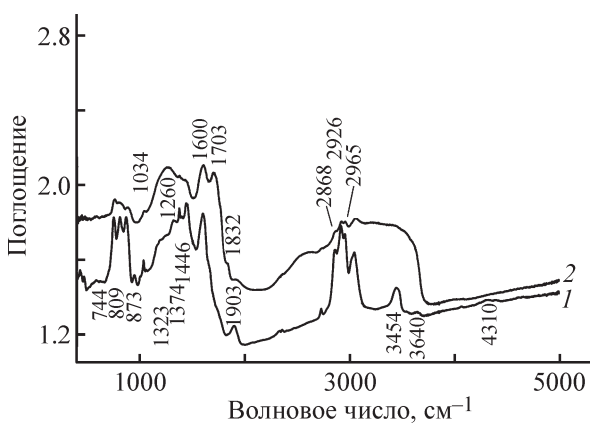


Рис. 2. ИК-спектры образцов исходного (1) и десульфированного при температуре 180°C и давлении кислорода 5.0 МПа (2) нефтяного кокса.

тенсивностью этой полосы в спектре образца исходного нефтяного кокса, что свидетельствует о разрушении тиофенового кольца в процессе десульфирования. Интенсивность характерной для тиофена полосы при 744 см⁻¹ резко снижена, и также значительно снижена интенсивность характеристической полосы поглощения, относящейся к колебаниям связи С—S при 873 см⁻¹. Вышеупомянутые факты свидетельствуют о том, что жидкофазным окислением возможно эффективно удалить большую часть органической серы из высокосернистого нефтяного кокса. Также в составе частично обессеренного кокса присутствует большое число кислородсодержащих соединений [образование карбонильных (=CO) и карбоксильных групп (—COOH)], о чем свидетельствует наличие полос поглощения

Таблица 3
Результаты анализа физико-химических свойств опытных образцов нефтяного кокса

Образец	Содержание серы, мас%	Содержание углерода, мас%	Влажность, мас%	Зольность сухого образца, мас%	Выход летучих веществ из сухого образца, мас%	Показатель вспучивания в тигле, Si, ед.
Кокс исходный	4.65	88.1	0.45	3.27	17.96	2.0
Кокс десульфированный, фракция 0.25–0.5 мм	3.29	67.85	7.51	0.46	32.59	0
Кокс десульфированный, фракция 0.5–1.0 мм	3.69	72.8	5.62	0.51	27.74	0

1600 и 1703 см^{-1} . В ИК-спектрах образцов десульфированного кокса отсутствуют характерные для сульфонов спектральные сигналы в области 1136 и 1286 см^{-1} , и также отмечено значительное уменьшение по сравнению со спектром исходного образца кокса интенсивности полосы поглощения в области 1034 см^{-1} , характерной для арил- и алкилсульфоксидов [15].

В пробах водного раствора, отобранных после экспериментов по десульфуризации нефтяного кокса, каких-либо сераорганических соединений не обнаружено; определены органические кислоты (уксусная, муравьиная, пентановая, гексановая, гептановая, октановая, нонановая, декановая кислоты) и 1,3-бутандиол; суммарная концентрация найденных примесей составляет менее 0.1 $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ пробы. По данным химического анализа, серасодержащие продукты окислительной десульфуризации в водном растворе представляют собой неорганические соединения и представлены сульфат- и сульфит-ионами в соотношении 6:1.

Для охарактеризования нефтяного кокса, получаемого в результате окислительной десульфуризации при 180°C и давлении кислорода 5.0 МПа, была наработана и испытана партия (0.5 кг) опытных образцов десульфированного кокса (табл. 3).

Величина зольности, определенная для исходного образца, близка к остаточному содержанию неразлагаемых веществ, определенному методом термического анализа. В образцах после десульфуризации наблюдается значительное уменьшение зольности, что может быть связано с переходом неорганических примесей в водную фазу (отмывка и растворение) в ходе окислительной гидротермальной обработки. Изменение содержания летучих веществ в ходе окислительной сероочистки возросло в 1.5–1.8 раза и составило 28–33%. Это косвенно подтверждается данными термического анализа, согласно которым наблюдается потеря массы обработанного образца в низкотемпературной области (ниже 600°C), что можно трактовать как выделение летучих соединений. При этом, согласно данным ИК-Фурье-спектроскопии, качественный состав летучих

соединений сильно изменился, так как произошло существенное изменение состава углеводородных компонентов нефтяного кокса с образованием кислородсодержащих соединений, также в водном растворе обнаружены органические кислоты и бутандиол. Кроме того, наблюдается существенное уменьшение массовой доли углерода — с 88 до 68–73%. Таким образом, при данных условиях окислительной обработки (3 ч при 180°C) происходит частичное окисление и деструкция углеводородов, что помимо снижения содержания серы приводит к полной потере спекающих свойств (снижение величины показателя вспучиваемости от 2.0 до 0) десульфированного кокса в результате глубокой десульфуризации.

Наличие в исходном нефтяном коксе конденсированных соединений типа тиофена и других сераорганических соединений, связанных с углеродным каркасом кокса, обеспечивает необходимую пластичность, а их разрушение в процессе десульфуризации необратимо вызывает потерю спекающих свойств нефтяного кокса, под которыми понимают способность переходить при нагревании без доступа воздуха в пластическое состояние с образованием связанного нелетучего остатка.

Выводы

Метод десульфуризации нефтяного кокса окислением кислородом (воздухом) в водных растворах при повышенных температурах является более экономичным по сравнению с существующими методами и может быть использован для крупномасштабного производства. Проведенное исследование показало возможность достижения высоких степеней десульфуризации (до 50%) в одностадийном окислительном процессе, осуществляемом в водной фазе под избыточным давлением, соответствующим или превышающим давление насыщенного пара воды при использовании в качестве обессеривающего агента кислорода воздуха или газообразного кислорода в условиях, обеспечивающих эффективный массопе-

ренос обессеривающего агента к поверхности нефтяного кокса. Оптимальными параметрами проведения процесса окислительной десульфуризации являются: T — 180°C, P — 5 МПа, размер частиц кокса — 1–2 мм, при этом достигается степень десульфуризации кокса 32.34% при содержании серы в десульфированном коксе 2.95 мас%, воды — 10%.

Глубокая десульфуризация нефтяного кокса приводит к увеличению содержания летучих соединений и качественному изменению их состава, разрушение в процессе десульфуризации сераорганических соединений необратимо вызывает потерю спекающих свойств нефтяного кокса.

Финансирование работы

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Публичного акционерного общества «Новолипецкий металлургический комбинат» (ПАО «НЛМК») и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Добрынкин Николай Михайлович, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4763-5946>

Батыгина Марина Валерьевна
РИНЦ ID: 52002

Капустин Владимир Михайлович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

Список литературы

- [1] *Li T. S., Li J., Zhang H. L., Sun K. N., Xiao J.* DFT research on benzothiophene pyrolysis reaction mechanism // *J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 123. N 4. P. 796–810. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b09882>
- [2] *Al-Haj-Ibrahim H., Morsi B. I.* Desulfurization of petroleum coke: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. N 8. P. 835–1840. <https://doi.org/10.1021/ie00008a001>
- [3] *Zhong Q. F., Xiao J., Du H. J., Yao Z.* Thiophenic sulfur transformation in a carbon anode during the aluminum electrolysis process // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. N 4. P. 4539–4547. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03018>
- [4] *Zhao P. J., Ma C., Wang J. T., Qiao W. M., Ling L. C.* Almost total desulfurization of high-sulfur petroleum coke by Na₂CO₃-promoted calcination combined with ultrasonic-assisted chemical oxidation // *New Carbon Mater.* 2018. V. 33. N 6. P. 587–594. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(18\)60359-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(18)60359-2)
- [5] *Liu T., Long M., Jiang W., Chen D., Yu Sh., Duan H., Sheng J., Chen Ch.* Variations in the true density and sulfur removal forms of petroleum coke during an ultrahigh-temperature desulfurization process // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. N 7. P. 7693–7699. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01085>
- [6] *Ibrahim H. B.* Desulfurization of petroleum coke: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. N 8. P. 1835–1840. <https://doi.org/10.1021/ie00008a001>
- [7] *Ibrahim H., Morsi I.* Desulphurisation of petroleum coke by solvent extraction // *Recent Adv. Petrochem. Sci.* 2019. V. 6. N 3. P. 0044–0049. RAPSCI.MS.ID 555686. <https://juniperpublishers.com/rapsci/pdf/RAPSCI.MS.ID.555686.pdf>
- [8] Pat. US 2721169 A. (publ. 1955). Desulfurization of fluid coke with oxygen and hydrogen.
- [9] *Parmar B. S., Tollefson E. L.* Desulfurization of oil sands coke // *Canad. J. Chem. Eng.* 2009. V. 55. N 2. P. 185–191.
- [10] *Liu H., Xu H., Hua M., Chen L., Wei Ya., Wang C., Wu P., Zhu F., Chu X., Li H., Zhu W.* Extraction combined catalytic oxidation desulfurization of petcoke in ionic liquid under mild conditions // *Fuel.* 2020. V. 260. P. 116200. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116200>
- [11] *Agarwal P., Sharma D. K.* Studies on the desulfurization of petroleum coke by organorefining and other chemical and biochemical techniques under milder ambient pressure conditions // *Petrol. Sci. Technol.* 2011. V. 29. N 14. P. 1482–1493. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10916460902839230>
- [12] *Dobrynkin N. M., Batygina M. V., Noskov A. S.* Water depollution and the odor control by wet air catalytic oxidation of ammonia, sulfides and mercaptans of industrial wastewaters // *Chem. Eng. Trans.* 2010. V. 23. P. 339–344.
- [13] *Добрынкин Н. М., Батыгина М. В., Бальжинимев Б. С., Елин О. Л., Рахимов Х. Х., Носков А. С.* Окислительное обезвреживание щелочных сульфидных стоков // *Катализ в пром-сти.* 2004. № 5 (Спецвып.). С. 32–40.
- [14] *Syntyhaki E., Karonis D.* Evaluation of oxidative desulfurization and solvent extraction of model sulfur compounds, present in petroleum middle distillates, with infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Anal. Lett.* 2021. V. 54. N 9. P. 1470–1495. <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1808008>
- [15] *Syntyhaki E., Detsi A., Karonis D.* Assessment of the oxidative desulfurization of middle distillate surrogate fuels with spectroscopic techniques // *J. Anal. Methods Chem.* 2020. V. 2020. Article ID 8876082. P. 1–16.