

СИНТЕЗ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Н.С. Коботаева, Ю.В. Савиных, Т.С. Скороходова

Наталья Станиславовна Коботаева (ORCID 0000-0002-3540-3921) *, Татьяна Сергеевна Скороходова (ORCID 0000-0001-9983-9532)

Лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055
E-mail: nat@ipc.tsc.ru*, see@ipc.tsc.ru

Юрий Валентинович Савиных (ORCID 0000-0003-2328-2357)

Лаборатория природных превращений нефти, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055
E-mail: yu-sav2007@yandex.ru

Синтезированы два типа глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) для экстракции серосодержащих соединений (СС) из дизельной фракции (ДФ). В первом типе ГЭР акцептором является $ZnCl_2$, доноры - глицерин, полиэтиленгликоль, этиленгликоль, бутиленгликоль, полипропиленгликоль, н-бутанол; во втором типе ГЭР акцептор - тетрабутиламмоний бромистый, доноры - полиэтиленгликоль, глицерин, мочеви́на, имидазол, фенол. На примере дизельной фракции определена их экстрагирующая активность по отношению к производным дибензтиофена и циклическим сульфидам. Определены оптимальные условия проведения процесса экстракции - время экстракции - 10-15 мин. Температура экстракции в интервале 20 - 40 °С слабо влияет на экстракционную способность ГЭР. Экстракцию проводили при 30 °С. Полученные результаты показали, что имеется определенная зависимость остаточного содержания СС в ДФ при экстракции ГЭР на основе хлорида цинка и полиолов. Монотонное уменьшение степени экстракции наблюдается в ряду - бутанол - полипропиленгликоль - полиэтиленгликоль - бутиленгликоль - триэтиленгликоль - глицерин - этиленгликоль. В случае экстракции СС ГЭР на основе тетрабутиламмония степень экстракции снижается в ряду фенол - ПЭГ - Г - ЭГ - имидазол. Максимальная степень экстракции СС достигается ГЭР $ZnCl_2$ -бутанол и тетрабутиламмоний бромид-фенол. Степень извлечения гомологов дибензтиофена и циклических сульфидов экстракционной системой $ZnCl_2$ -бутанол уменьшается в ряду: диметилдибензтиофен (100%) - метилдибензтиофен (96,3%) - дибензтиофен (74,7%) - циклические сульфиды (89%). В системе тетрабутиламмоний бромид-фенол степень экстракции СС имеет такую же последовательность: диметилдибензтиофен (98%) - метилдибензтиофен (97%) - дибензтиофен (98%) - циклические сульфиды (74%).

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, гомологи дибензтиофена, циклические сульфиды

SYNTHESIS OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS FOR THE REMOVAL OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS FROM THE DIESEL FRACTION

N.S. Kobotaeva, Yu.V. Savinykh, T.S. Skorokhodova

Natalia S. Kobotaeva (ORCID 0000-0002-3540-3921), Tatyana S. Skorokhodova (ORCID 0000-0001-9983-9532)

Laboratory of Catalytic Conversion of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: nat@ipc.tsc.ru*, see@ipc.tsc.ru

Yury V. Savinykh (ORCID 0000-0003-2328-2357)

Laboratory of Natural Transformations of Oil, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: yu-sav2007@yandex.ru

Two types of deep eutectic solvents (DES) have been synthesized for the extraction of sulfur-containing (SS) compounds from the diesel fraction (DF). In DES of the first type the acceptor is $ZnCl_2$, while the donors are glycerol, polyethylene glycol, ethylene glycol, butylene glycol, polypropylene glycol, and n-butanol. In DES of the second type the acceptor is tetrabutylammonium bromide, while the donors are polyethylene glycol, glycerin, urea, imidazole, and phenol. Their extractive activity towards dibenzothiophene derivatives and cyclic sulfides was determined by using the diesel fraction (DF) as an example. The optimal conditions for the extraction process have been determined; hence the extraction time was 10-15 min. Extraction temperature in the range of 20 - 40 °C has little effect on the extraction ability of DES. Extraction was carried out at 30 °C. The results obtained showed that there is a certain dependence of the residual content of SC in DF in the case of the extraction with zinc chloride and polyols served as DES. A monotone decreasing in the degree of extraction is observed in the series butanol - polypropylene glycol - polyethylene glycol - butylene glycol - triethylene glycol - glycerin - ethylene glycol. In the case of extraction of SC with DES based on tetrabutylammonium, the degree of extraction decreases in the series - PEG - G - EG - imidazole. The maximum degree of extraction of SC is achieved with such DES as $ZnCl_2$ -butanol and tetrabutylammonium bromide-phenol. The extraction of homologues of dibenzothiophene and cyclic sulfides by the $ZnCl_2$ -butanol extraction system is located in the series: dimethyldibenzothiophene (100%) - methyldibenzothiophene (96.3%) - dibenzothiophene (74.7%) - cyclic sulfides (89%). The sequence of the extraction of SC in the tetrabutylammonium bromide-phenol system is the same: dimethyldibenzothiophene (98%) - methyldibenzothiophene (97%) - dibenzothiophene (98%) - cyclic sulfides (74%).

Keywords: deep eutectic solvents, homologues of dibenzothiophene and cyclic sulfides

Для цитирования:

Коботаева Н.С., Савиных Ю.В., Скороходова Т.С. Синтез глубоких эвтектических растворителей для удаления серосодержащих соединений из дизельной фракции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 68–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.5t.

For citation:

Kobotaeva N.S., Savinykh Yu.V., Skorokhodova T.S. Synthesis of deep eutectic solvents for the removal of sulfur-containing compounds from the diesel fraction. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 68–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.5t.

Органические соединения серы являются одними из наиболее распространенных примесей в сырой нефти и продуктах ее переработки (топливные фракции – бензин, дизельное топливо, мазут), и их присутствие считается одной из основных причин загрязнения окружающей среды. Высокие показатели содержания серы в российской нефти также являются основной причиной снижения ее конкурентоспособности на рынке сырья [1-3].

Наибольшее распространение для удаления органических соединений серы (СС) из нефти и продуктов ее переработки получил метод гидроочистки на твердофазных катализаторах [4]. В данном процессе удаляются, в основном, алифатические и алициклические соединения серы. Добиться удаления таких СС как, например, дибензотиофен

(ДБТ) и его алкилзамещенные производные гидрокаталитическими процессами удается не полностью (из-за стерических затрудненной адсорбции этих соединений на поверхности катализатора) ни при жестких рабочих условиях процесса (высокая температура и давление), ни при увеличении количества используемого катализатора. Поэтому разрабатываются и другие альтернативные методы очистки топливных фракций нефти от СС без потребления водорода - окислительные, экстракционные или адсорбционные. Преимуществом данных методов является возможность их осуществления при атмосферном давлении и невысоких температурах, отсутствие необходимости использования катализатора и водорода, что позволяет избе

жать образования углеродистых отложений и изменения углеводородного состава исходного сырья. В последние годы для удаления СС из различных видов моторных топлив, наряду с высокополярными органическими растворителями (ацетонитрил, *N,N*-диметилформамид (ДМФА) [5], *N*-метилпирролидон (*N*-МП) [6], этиленгликоль [7]) был предложен метод экстракции серосодержащих соединений ионными жидкостями (ИЖ) [8].

Интерес к ИЖ обусловлен, в основном, их экологическими характеристиками (не горючи, термически устойчивы, обладают низкой токсичностью, могут использоваться повторно). Их принято называть «зелеными растворителями» [9, 10].

Распространенными являются ИЖ на основе катионов имидазолия [11, 12], пиридиния [13], пирролидиния, тетраалкиламмония [14, 15], которые активно используются в качестве экстракционных систем для удаления СС из различных видов моторных топлив и в других применениях.

Несмотря на то, что ИЖ обладают многими полезными свойствами, они также имеют и серьезные недостатки, такие как высокая стоимость производства (дорогое сырье, длительные процедуры синтеза и очистки) и, в некоторых случаях, имеются проблемы с токсичностью. Все эти недостатки до настоящего времени препятствовали их промышленному использованию.

Особую группу ионных жидкостей составляют ионные жидкости на основе эвтектики или их аналоги [16, 17], также известные как глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Преимуществом ГЭР перед ИЖ является их синтез, который предполагает простое смешение 2 или 3 дешевых, биоразлагаемых твердых (или твердого и жидкого) компонентов, что приводит к получению однородной бесцветной жидкости, температура плавления которой ниже температуры плавления ее отдельных компонентов. Считается, что механизм образования ГЭР – это донорно-акцепторное взаимодействие между компонентами системы. В качестве акцепторов могут выступать как четвертичные соли аммония (фосфония, сульфония) с различными заместителями при атоме азота, так и соли металлов (либо безводные, либо аквакомплексы) [18, 19]. Различные (многочисленные) комбинации донора и акцептора могут влиять на свойства ГЭР, благодаря чему ГЭР успешно применяются в различных областях [20, 21], в том числе в процессах экстракционной десульфуризации, денитрификации и деароматизации топлив [22–25].

Относительно механизма экстракции серосодержащих соединений ГЭР существуют различные точки зрения. В работе [24] при исследовании ГЭР на основе холина хлорида, (тетраметил(бутил)аммония хлорида (ТМ(Б)АСl и ряда доноров водорода – малоновая кислота (МА), глицерин (Г), тетраэтиленглицерин (ТЭГ), этиленгликоль (ЭГ), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и пропионат (ПР) показано, что водородная связь между электроотрицательной серой бензтиофена (БТ), ДБТ и активным водородом ГЭР является главной движущей силой экстракционной десульфуризации.

Аналогичный вывод сделан в работах [26, 27] при изучении металлосодежащих ГЭР на основе четвертичных аммониевых солей и многоатомных спиртов. Но, кроме этого, отмечается, что помимо взаимодействий с участием водородных связей, наблюдаются и координационные взаимодействия между ионом металла соли и ГЭР, что и приводит к более высокой эффективности процесса десульфурации.

В работе [28] изучался механизм экстракции СС модельного ДТ и ГЭР на основе триэтиламина и органических кислот (муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, *n*-масляная кислота, *n*-пентановая кислота). Высказано мнение, что механизм экстракции – это сложные взаимодействия между ГЭР и соединениями серы, включая взаимодействие СН–π, эффект водородной связи, поляризация ГЭР. Удаление серы следовало порядку ДБТ > БТ > 4,6-диметилдibenзтиофен (ДМДБТ) > RSH (додекантиол).

Синтезирован и охарактеризован [29] новый класс ГЭР на основе 1-метилимидазола (МИМ) и диэтанолamina в качестве акцепторов водородных связей, а также пропионовой кислоты (РА) и азотной кислоты в качестве доноров водородных связей. Преимущество данных ГЭР перед другими, описанными в литературе – коэффициент распределения серы достиг 2,31, а вязкость намного ниже, чем у других ГЭР и ионных жидкостей с низкой вязкостью, что способствует лучшему массопереносу.

В работе [30] описано создание ГЭР на основе тетрабутилфосфина бромид (ТБФВ) и соли SnCl₂·2H₂O и проведение экстракции тиофена и дибензтиофена из модельного ДТ.

В работе [31] синтезированы ГЭР на основе хлорида железа и хлорида холина, имеющего заместители с различной длиной алкильной цепи (C₄, C₈, C₁₂) или бензольными кольцами и рассмотрены в качестве экстрагентов СС из модельного ДТ. ГЭР с длинными алифатическими цепями проявляют себя лучше в процессе экстракции, чем ГЭР

с ароматическими заместителями. Вероятно, в этом случае, СН-π взаимодействие и координационный эффект (между атомом Fe и S) может быть намного сильнее чем, π-π взаимодействие. Самым большим преимуществом ГЭР, особенно ГЭР на основе хлорида холина, является то, что они биоразлагаемы и нетоксичны.

Таким образом, ГЭР являются перспективными объектами для исследования в процессах экстракционного удаления серосодержащих соединений из топливных фракций переработки нефти, однако исследования проводятся, в основном, на модельных соединениях.

В данной работе для изучения экстракционной десульфуризации реальной дизельной фракции синтезированы 2 вида глубоких эвтектических растворителей (на основе акцепторов – тетрабутиламмония бромистого или хлорида цинка и доноров – полиолов). Определены оптимальные условия процесса экстракции (температура, время экстракции) и состав серосодержащих соединений дизельной фракции до и после экстракционного облагораживания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали:

- прямогонную дизельную фракцию (ДФ) Омского нефтеперерабатывающего завода с пределами выкипания 200-360 °С, содержащую 0,367% мас. серы.

- два типа ГЭР: в первом типе акцептором является $ZnCl_2$, доноры – глицерин (Г), полиэти-

ленгликоль (ПЭГ), этиленгликоль (ЭГ), бутиленгликоль (БГ), полипропиленгликоль (ППГ), *n*-бутанол (*n*Б); во втором типе ГЭР акцептор – (тетрабутиламмоний бромистый) (ТБАВr), доноры (полиэтиленгликоль (ПЭГ), глицерин (Г), мочеви́на (М), имидазол (Им), фенол (Ф)).

Хроматомасс-спектрометрический анализ содержания СС в ДФ до и после экстракции проводили на приборе Hewlett Packard 6890/5973 на колонке длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с толщиной фазы DB 5MS 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 0,8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура – 80 °С (3 мин), подъем до 300 °С (4 °С/мин), выдержка при конечной температуре – 30 мин. Реконструкцию молекулярно-массового распределения проводили с использованием характеристических ионов: дибензтиофенов $m/z = 184, 198, 212, 226$, циклических сульфидов $m/z = 68+69$ [32].

Определение общего содержания серы (S_o) в образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947 - 2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,002% до 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения процесса экстракционной десульфуризации ДФ глубокими эвтектическими растворителями были синтезированы ГЭР на основе хлорида цинка ($ZnCl_2$) и тетрабутиламмония бромистого (ТБАВr) с различными полиолами. Условия получения ГЭР представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия получения ГЭР на основе хлорида цинка и тетрабутиламмония бромистого и полиолов
Table 1. Conditions for preparation of DES based on zinc chloride and tetrabutylammonium bromide and polyols

ГЭР	Молярное соотношение компонентов	T, °C	t, мин	Плотность при 20 °C, ρ, г/см ³	Вязкость при 25 °C, (П с)
$ZnCl_2$ -ЭГ	1:2	60	120	1,2688	0,048
$ZnCl_2$ -Г	1:6	80	90	1,4242	29,392
$ZnCl_2$ -БГ	1:3	50	90	1,3121	4,098
$ZnCl_2$ -ПЭГ	1:4	75	120	1,2850	2,776
$ZnCl_2$ -ППГ	1:3	75	120	1,2703	2,765
$ZnCl_2$ -nБ	1:2	65	120	1,1687	0,1274
ТБАВr-ЭГ	1:3	50	60	1,0770	0,1630
ТБАВr-Г	1:3	50	60	1,3242	2,895
ТБАВr-ПЭГ	1:1	80	100	1,0960*	0,1950*
ТБАВr-Ф	1:2	50	60	1,0654	0,1611
ТБАВr-И	1:2	78	120	1,0437	0,1573

Примечание: *значение вязкости и плотности для системы ТБАВr-ПЭГ взяты из работы [35]

Note: *viscosity and density values for the ТБАВr-PEG system are taken from [35]

Далее исследовали влияние температуры, времени экстракции и структуры молекул ГЭР на остаточное содержание СС в дизельной фракции.

На рис. 1 представлена зависимость остаточного содержания серы в дизельной фракции от времени экстракции для экстракционных систем на основе $ZnCl_2$ – полиол (рис. 1а) и систем на основе тетрабутиламмоний бромистый – полиол (рис. 1б).

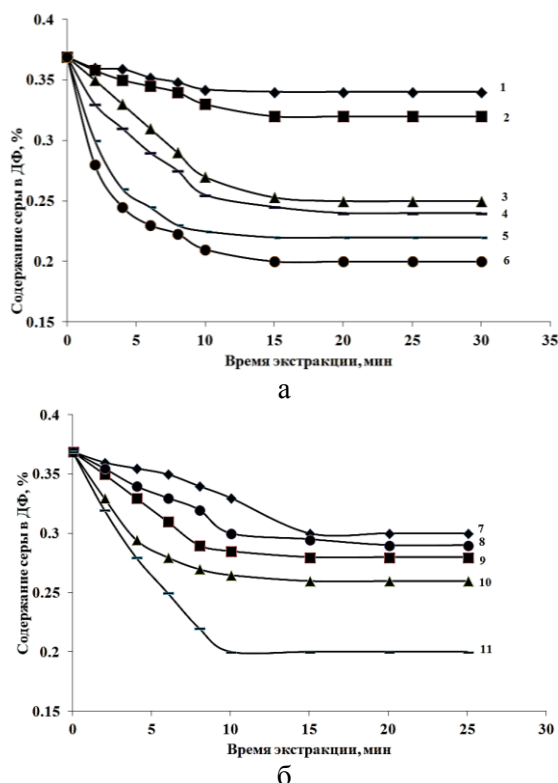


Рис. 1. Зависимость содержания серы в ДФ от времени экстракции ГЭР а) на основе хлорида цинка б) на основе тетрабутиламмония бромистого: 1 - $ZnCl_2$ - ЭГ; 2 - $ZnCl_2$ - Г; 3 - $ZnCl_2$ - БГ, 4 - $ZnCl_2$ - ПЭГ, 5 - $ZnCl_2$ - ППГ250, 6 - $ZnCl_2$ - нБ; 7 - ТВАБр - Им; 8 - ТВАБр - ЭГ; 9 - ТВАБр - Г; 10 - ТВАБр - ПЭГ; 11 - ТВАБр - Ф

Fig. 1. Dependence of the sulfur content in BF on the extraction time of DES a) based on zinc chloride b) based on tetrabutylammonium bromide: 1 - $ZnCl_2$ - EG; 2 - $ZnCl_2$ - G; 3 - $ZnCl_2$ - BG, 4 - $ZnCl_2$ - PEG, 5 - $ZnCl_2$ - PPG250, 6 - $ZnCl_2$ - PB, 7 - TBABr - Im; 8 - TBABr - EG; 9 - TBABr - G; 10 - TBABr - PEG; 11 - TBABr - F

Согласно полученным результатам, равновесие наступает через 10-20 мин с момента начала экстракции, дальнейшее увеличение времени экстракции не приводит к положительным результатам. Полученные нами результаты по нахождению оптимального времени экстракции совпадают с результатами исследований, проведенных авторами работ [23, 26, 33-35].

Так в работе [23] при экстракции ГЭР дибензтиофена (ДБТ) из модельной смеси равновесие достигается через 10 мин. В исследованиях других авторов [26, 33-35] также сообщалось о схожих

результатах достижения равновесия в течение 10-20 мин.

В работах предполагается, что более короткое время достижения равновесия может быть связано с низкой вязкостью и высокой экстракционной способностью ГЭР.

Зависимость содержания серы в ДФ от температуры экстракции на примере экстракционных систем на основе $ZnCl_2$ – полиолов иллюстрирует рис. 2.

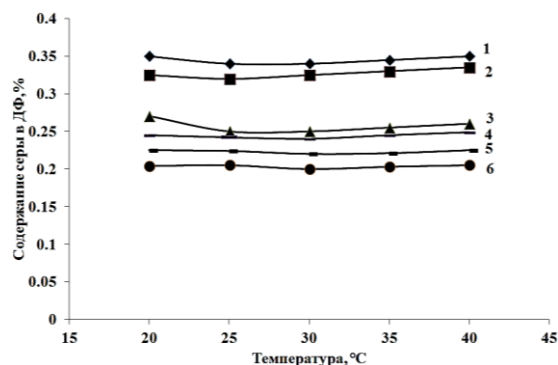


Рис. 2. Зависимость содержания серы в ДФ от температуры экстракции. Экстракционные системы: 1 - $ZnCl_2$ - ЭГ; 2 - $ZnCl_2$ - Г; 3 - $ZnCl_2$ - БГ, 4 - $ZnCl_2$ - ПЭГ, 5 - $ZnCl_2$ - ППГ250, 6 - $ZnCl_2$ - нБ

Fig. 2. Dependence of sulfur content in DF on extraction temperature. Extraction systems: 1 - $ZnCl_2$ - EG; 2 - $ZnCl_2$ - G; 3 - $ZnCl_2$ - BG, 4 - $ZnCl_2$ - PEG, 5 - $ZnCl_2$ - BCP250, 6 - $ZnCl_2$ - PB

Согласно полученным результатам, экстракцию СС ГЭР на основе $ZnCl_2$ – полиолов желательно проводить при температуре 25-30 °C. Аналогичные результаты были получены в ряде других работ [23, 26, 29-30, 36]. Для наших экспериментов выбрана температура 30 °C.

Величину соотношения ДФ : ГЭР по аналогии с ионными жидкостями [37] выбрали 1,5-2.

Гистограмма, представленная на рис. 3, иллюстрирует зависимость содержания серы в ДФ от вида ГЭР на основе $ZnCl_2$ – полиолов.

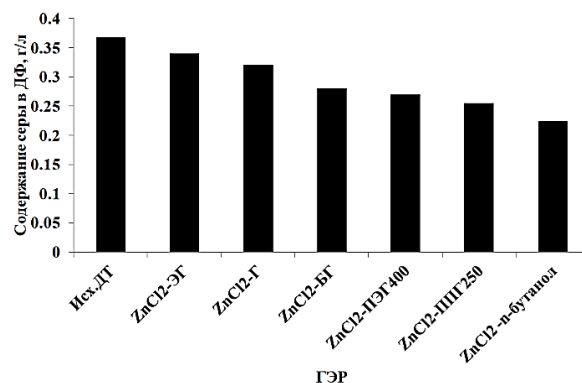


Рис. 3. Зависимость содержания СС в ДТ от вида экстракционной системы

Fig. 3. Dependence of SS content in DT on the type of extraction system

Согласно гистограмме, имеется определенная зависимость остаточного содержания СС в ДТ при экстракции ГЭР на основе хлорида цинка и полиолов. Монотонное уменьшение степени экстракции наблюдается в ряду – бутанол (0,2) – полипропиленгликоль (0,25) – полиэтиленгликоль (0,27) – бутиленгликоль (0,29) – глицерин (0,34) – этиленгликоль (0,35).

Более полярный бутанол с дипольным моментом 1,68 Д образует более прочный комплекс бутанол – $ZnCl_2$ – СС по сравнению с менее полярными донорами, такими как глицерин, с дипольным моментом 0,28 Д.

На рис. 4 представлена зависимость содержания СС в ДФ от вида ГЭР на основе тетрабутиламмония бромистого и полиолов.

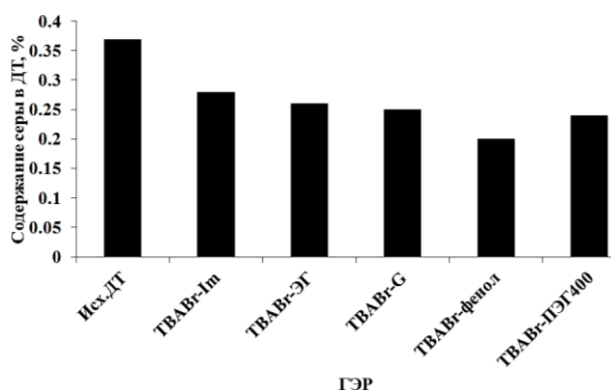


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания СС в ДТ от вида ГЭР

Fig. 4. Dependence of residual SS content in DT on the type of DES

В случае экстракции СС ГЭР на основе тетрабутиламмония остаточное содержание СС возрастает в ряду: ТВАВr – Фенол (0,2), ТВАВr – ПЭГ400 (0,22), ТВАВr – Г (0,25), ТВАВr – ЭГ (0,26), ТВАВr – Имидазол (0,28).

Согласно этому ряду, лучшим экстрагентом СС ДТ являются ГЭР на основе фенола. Можно предположить, что в этом случае между молекулами органических серосодержащих соединений ДТ и ГЭР, помимо обычных электростатических взаимодействий и водородных связей, имеет место π - π взаимодействия бензольных колец тиафеновых, бензотиафеновых и дибензотиафеновых соединений и фенола [38]. При отсутствии ароматических колец в субстрате взаимодействие его с ионной жидкостью идет за счет электростатических взаимодействий [39].

Исследование группового и индивидуального состава СС в исходной и очищенной ДФ показывает, что степень извлечения гомологов дибензтиофена более 90%.

Содержание гомологов ДБТ и циклических сульфидов (ЦС) в исходной и ДФ, после однократной экстракции СС ГЭР (ТВАВr – Ф) и ГЭР ($ZnCl_2$ – нБ) (табл. 2) показывает, что извлечение гомологов ДБТ в первом случае располагается в ряду дМДБТ (100%) – мДБТ(96,3%) – ДБТ (74,7%) – ЦС (89%), а во втором случае в ряду дМДБТ (98%) – мДБТ(97%) – ДБТ (98%) – ЦС (74%). Таким образом, наиболее полно извлекаются ДМДБТ. Высокая степень экстракции ДМДБТ может быть связана с увеличением электронной плотности на атоме серы за счет электронодонорных свойств метильных групп.

Таблица 2

Содержание гомологов ДБТ и циклических сульфидов в ДФ до и после экстракции ГЭР

Table 2. Content of DBT homologs and cyclic sulfides in DF before and after DES extraction

Эвтектическая смесь $ZnCl_2$ – нБ				
	С _{ДБТ} , мг/л	С _{мДБТ} , мг/л	С _{дМДБТ} , мг/л	С _{Сульфид} , мг/л
Исходная ДФ	2,96	13,74	12,34	70,09
Очищенная ДФ	0,75	0,51	0	7,90
Эвтектическая смесь ТВАВr-Ф				
	С _{ДБТ} , мг/л	С _{мДБТ} , мг/л	С _{дМДБТ} , мг/л	С _{Сульфид} , мг/л
Исходная ДФ	2,96	13,73	11,44	70,08
Очищенная ДФ	0,07	0,42	0,14	18,54

ВЫВОДЫ

Синтезированы два типа глубоких эвтектических растворителей на основе $ZnCl_2$ или ТВАВr (акцепторы) и глицерина, полиэтиленгликоля, этиленгликоля, бутиленгликоля, полипропиленгликоля, *n*-бутанола, имидазола и фенола (доноры водорода).

Найдены оптимальные условия процесса экстракции СС ДТ (время экстракции 10-20 мин, температура 25-30 °С соотношение ДТ : ГЭР = 1:1).

Показано, что экстракционная эффективность ГЭР относительно СС ДТ (в случае акцептора $ZnCl_2$) уменьшается в ряду $ZnCl_2$ – бутанол – $ZnCl_2$ – полипропиленгликоль 250 – $ZnCl_2$ – полиэтиленгликоль 400 – $ZnCl_2$ – бутиленгликоль – $ZnCl_2$ – триэтиленгликоль – $ZnCl_2$ – глицерин – $ZnCl_2$ – этиленгликоль.

В случае акцептора ТВАВr зависимость имеет вид ТВАВr – Фенол, ТВАВr – ПЭГ400, ТВАВr – Г, ТВАВr – ЭГ, ТВАВr – Имидазол.

Исследование группового и индивидуального состава СС методом хроматомасс спектрометрии в исходной и очищенной ДФ показывает, что степень извлечения гомологов дибензтиофена более 90%.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Ахметов С.А.** Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем. 2002. 669 с. **Akhmetov S.A.** Technology of advanced processing of oil and gas. Ufa: Gilem. 2002. 669 p. (in Russian).
2. **Chen T.-M., Kuschner W., Gokhale J., Shofer S.** Outdoor air pollution: nitrogen dioxide, sulfurdioxide, and carbon monoxide health effects. *Am. J. Med. Sci.* 2007. V. 333. P. 249–256. DOI: 10.1097/MAJ.0b013e31803b900f.
3. **Харлампиди Х.Э., Мустафин Х.В., Чиркунов Э.В.** Сераорганические соединения нефти, очистка и переработка нефти. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 1998. № 1. С. 76–86. **Kharlampidi K.H.E., Mustafin K.H.V., Chirkunov E.V.** Organosulfur compounds of oil. Oil refining. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 1998. N 1. P. 76–86 (in Russian).
4. **Ma X., Sakanishi K., Mochida I.** Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. V. 34(2). P. 218–222. DOI: 10.1021/ie00026a007.
5. **Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A.** Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* 2014. V. 35. P. 314 – 319.
6. **Колбин В.А., Дезорцев С.В., Теляшев Э.Г., Креймер М.Л., Ахметов А.Ф.** Экстракционное обогащение тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном. *Башир. хим. журн.* 2016. Т. 23. № 1. С. 3–6. **Kolbin V.A, Dezortsev S.V., Telyashev E.G., Kreimer M.L., Akhmetov A.F.** Extraction upgrading of heavy component of diesel fuel by N-methylpyrrolidone. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2016. V. 23. N 1. P. 3–6 (in Russian).
7. **Kianpour E., Azizian S.** Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions. *Fuel*. 2014. V. 137. P. 36 – 40. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.07.096.
8. **Kulkarni P., Afonso C.A.** Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 1139 – 1149. DOI: 10.1039/c002113j.
9. **Aslanov L.A., Anisimov A.V.** Selective removal of sulfur compounds from petroleum products using ionic liquids (review). *Petrol. Chem.* 2004. V. 44 (2). P. 65–69.
10. **Francisco M., Arce A., Soto A.** Ionic liquids on desulfurization of fuel oils. *Fluid Phase Equilibria*. 2010. V. 294. N 1–2. P. 39–48. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.12.020.
11. **Butt H. S., Lethesh K. C., Fiksdahl A.** Fuel oil desulfurization with dual functionalized imidazolium based ionic liquids. *Separat. Purific. Technol.* 2020. V. 248. P. 116959. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116959.
12. **Li J., Lei X.-J., Tang X.-D., Zhang X.-P., Wang Z.-Y., Jiao S.** Acid dicationic ionic liquids as extractants for extractive desulfurization. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 4079–4088. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00307.
13. **Gao H., Li Y., Liu Q., Li W., Liu H.** Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47(21). P. 8384–8388. DOI: 10.1021/ie800739w.
14. **Wilfred C., Kiat C., Man Z., Bustam M., Mutalib M.I., Phak C.** Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids. *Fuel Process. Technol.* 2012. V. 93. P. 85–89. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.09.018.
15. **Печникова Н.Л., Смирнов А.С., Любимцев А.В., Александрийский В.В., Агеева Т.А.** Синтез гидрогелей полиакриламида с порфириновыми фрагментами в боковой цепи в присутствии имидазолиевых ионных жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 73–79. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7053. **Pechnikova N.L., Smirnov A.S., Lyubimtsev A.V., Aleksandriiskiy V.V., Ageeva T.A.** Synthesis of polyacrylamide hydrogels with porphyrin fragments in the side chain in the presence of imidazolium ionic liquids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 6. P. 73–79. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7053.
16. **Hayyiratul, Fatimah Mohd Zaid.** Extractive deep desulfurization of diesel using choline chloride-glycerol eutectic-based ionic liquid as a green solvent. *Fuel*. 2017. V. 192. P. 10–17. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.11.112.
17. **Lima F., Branco L.C., Armando J.D., Silvestre A.J.D., Marucho I.M.** Deep desulfurization of fuels: Are deep eutectic solvents the alternative for ionic liquids? *Fuel*. 2021. V. 293. P. 120297. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120297.
18. **Abbott A.P., Barron J.C., Ryder K.S., Wilson D.** Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 6495 – 6501. DOI: 10.1002/chem.200601738.
19. **Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.** Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11060–11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
20. **Abro R., Kiran N., Shoaib A., Muhammad A., Jatoi Abdul S., Mazari S., Salma U., Plechkova N.V.** Extractive desulfurization of fuel oils using deep eutectic solvents. A comprehensive review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 107369. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107369.
21. **Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M.** Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review. *J. Molec. Liq.* 2019. V. 275. P. 312–322. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.051.
22. **Williamson S.T., Shahbaz K., Mjalli F.S., AlNashef I.M., Farid M.M.** Application of deep eutectic solvents as catalysts for the esterification of oleic acid with glycerol. *Renew. Energy*. 2017. V. 114. P. 480–488. DOI: 10.1016/j.renene.2017.07.046.
23. **Li C., Li D., Zou S., Li Z., Yin J., Wang A., Cui Y., Yao Z., Zhao Q.** Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents. *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 2793–2799. DOI: 10.1039/c6gc00366d.
24. **Hizaddin H.F., Hadj-Kali M.K., Ramalingam A., Hashim M.A.** Extractive denitrogenation of diesel fuel using ammonium- and phosphonium-based deep eutectic solvents. *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 95. P. 164–173. DOI: 10.1016/j.jct.2015.12.009.
25. **Kareema M.A., Mjalli F.S., Hashima M.A., Hadj-Kali M.K.O., Bagha F.S.G., Alnashef I.M.** Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha. *Fluid Phase Equilibria*. 2012. V. 333. P. 47–54. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.07.020.
26. **Li C., Zhang J., Li Z., Yin J., Cui Y., Liu Y., Yang G.** Extraction desulfurization of fuels with ‘metal ions’ based deep eutectic solvents (MDESs). *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 3789–3795. DOI: 10.1039/c6gc00366d.
27. **Shah D., Gapeyenko D., Urakpayev A., Torkmahalleh M.** Molecular dynamics simulations on extractive desulfurization of fuels by tetrabutylammonium chloride based Deep Eutectic. *J. Molec. Liq.* 2019. V. 274. P. 254–260. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.131.

28. Wang X., Jiang W., Zhu W., Li H., Yin S., Chang Y., Li H. A simple and cost-effective extractive desulfurization process with novel deep eutectic solvents. *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 30345–30352. DOI: 10.1039/c5ra27266a.
29. Jiang W., Li H., Wang C., Liu W., Guo T., Liu H., Zhu W., Li H. Synthesis of Ionic-Liquid-Based Deep Eutectic Solvents for Extractive Desulfurization of Fuel. *Energy Fuels.* 2016. V. 30. N 10. P. 8164–8170. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01976.
30. Gano Z.S., Mjalli F.S., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y. The novel application of hydrated metal halide ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)-based deep eutectic solvent for the extractive desulfurization of liquid fuels. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 2015. V. 6. P. 367–371. DOI: 10.7763/IJCEA.2015.V6.511.
31. Jiang W., Dong L., Liu W., Guo T., Li H., Yin S., Zhu W., Li H. Biodegradable choline-like deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel. *Chem. Eng. Process.* 2017. V. 115. P. 34–38. DOI: 10.1016/j.cep.2017.02.004.
32. Коботаева, Н. С., Савиных Ю.В., Скороходова Т.С. Ионные жидкости как экстрагенты ароматических и дибензтиофеновых соединений дизельной фракции. Тез. докл. X Междунар. конф. Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа. Екатеринбург. 2023. С. 154–155.
Kobotayeva N.S., Savinykh Yu.V., Skorokhodova T.S. Ionic liquids as extractants of aromatic and dibenzthiophene compounds of the diesel fraction. Proceedings of the X International Conference “Production, Treatment and Transportation of Oil and Gas”. Tomsk. 06.10.2023. Ekaterinburg. 2023. P. 154-155.
33. Tang X., Zhang Y., Li J., Zhu Y., Qing D., Deng Y. Deep extractivedesul-furization with areniumion deep eutectic solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 4625–4632. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00291.
34. Khezeli T., Daneshfar A. Synthesis and application of magnetic deep eutectic solvents: novel solvents for ultrasound assisted liquid-liquid microextraction of thiophene. *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 38. P. 590–597. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.08.023.
35. Zaid H.F.M., Chong F.K., Mutalib M.I.A. Extractive deep desulfurization of diesel using cholinechloride-glycerol eutectic-based ionic liquid asagreen solvent. *Fuel.* 2017. V. 192. P. 10–17. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.11.112.
36. Rahma W.S.A., Mjalli F.S., Al-Wahaibi T., Al-Hashmi A.A. Polymeric-based deep eutectic solvents for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions. *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. V. 120. P. 271–283. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.02.025.
37. Kobotaeva N.S., Skorokhodovaa T.S. Ionic liquids as extractants of diesel sulfur compounds. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 7. P. 762–767. DOI: 10.1134/S0965544120070063.
38. Makoš P., Boczkaj G. Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels – Eco-friendly approach. *J. Molec. Liq.* 2019. V. 296. P. 111916–11925. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111916.
39. Раменская Л.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О. Взаимодействие ионных жидкостей на основе аниона бис(трифторметилсульфонил)имид с нанотрубками галлуазита по данным ИК-Фурье спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023 Т. 66. Вып. 3. С. 36-44. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6752.
Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Kudryakova N.O. Interaction of ionic liquids based on bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide anion with halloysite nanotubes according to FT-IR spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 36-44. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6752.

Поступила в редакцию 29.02.2024

Принята к опубликованию 24.04.2024

Received 29.02.2024

Accepted 24.04.2024