

Information about the authors

Aidar Bakytbekuly Kengesbekov* – PhD, Director, «Institute of Composite Materials», Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan; e-mail: aidar.94.01@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5630-9467>.

Bauyrzhan Korabaevich Rakhadilov – PhD, Associated Professor, Director, «PlasmaScience» LLP, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan; e-mail: rakhadilovb@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5990-7123>.

Zhuldyz Bolatkyzy Sagdoldina – PhD, associate professor, leading researcher of scientific research center «Surface engineering and tribology» at Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan; e-mail: sagdoldina@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6421-2000>.

Arystanbek Erlanovich Kusainov – Master's student, engineer «Institute of Composite Materials», Ust-Kamenogorsk city, Kazakhstan; e-mail: arys20055@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4623-4681>.

Поступила в редакцию 23.02.2024

Поступила после доработки 23.03.2024

Принята к публикации 26.03.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-58

MPHTI: 61.37.01



**А.Ж. Керимкулова^{1*}, Х.С. Рафикова¹, Н.Б. Булатова¹, Д.О. Абдирафиева¹,
М.Е. Дариджан²**

¹Satbayev University,

050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22 а

²Алматинский технологический университет,

050013, Республика Казахстан, город Алматы, ул. Толе би, 100

e-mail: kerimkulova07@mail.ru

ЭКСТРАКЦИОННАЯ СЕРООЧИСТКА НЕФТЯНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Аннотация: В ближайшие десятилетия невозможно недооценить важность создания экологически чистой энергетики и связанных с ней применений. Доказано, что минимизация и устранение токсичных выбросов имеют решающее значение для выживания нашей планеты. Соединения серы (S) в топливе приводят к образованию токсичных выбросов, представляющих серьезную угрозу для окружающей среды. Поэтому во всем мире активизировались исследования процесса сероочистки для получения топлива с низким содержанием S. Традиционная технология гидродесульфуризации (HDS) не получила широкого распространения из-за ряда недостатков, таких как высокая стоимость, повышенное потребление электроэнергии, повышенное образование водорода и использование катализаторов с высоким содержанием благородных металлов. Перспективной альтернативой HDS является процесс экстрактивной сероочистки (EDS) благодаря мягким условиям эксплуатации. В последние годы большое внимание в исследованиях уделяется использованию глубокоэвтектических растворителей (DES), образующихся из эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса/Бренстеда.

Целью данного обзора является обсуждение преимуществ EDS с использованием DES по сравнению с другими методами сероочистки, а также описание различных факторов сероочистки, таких как природа DES, массовое соотношение DES и топлива, температура, взаимная растворимость, время, начальное содержание S. Потенциальные проблемы и недостатки EDS с использованием DES изучены достаточно полно. В данном обзоре обсуждаются вопросы применения DES в качестве экстрагентов для получения экологически чистого топлива вместо традиционных органических растворителей. Необходимость обзора исследований по данной тематике исходит из актуальности поиска более экологически чистых соединений

соответствующих всем принципам «зеленой химии». В обзоре рассмотрены исследования за последние 10-20 лет в области применения DES в качестве экстрагентов для очистки топлив от серосоединений.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, экстракция, соединения серы, моторное топливо, ионные жидкости.

Введение

Сера (S) присутствует в нефтяных топливах, таких как бензин и дизельное топливо, в виде ее соединений, как тиолы, тиоэфиры, дисульфиды, тиофены, бензотиофены, нафтоотиофены, дибензотиофены. При окислении топлива эти соединения приводят к выбросу оксидов серы (SOX) [1-4]. Такие выбросы вызывают серьезные проблемы со здоровьем и экологией. Кроме того, S-соединения в дизельном топливе создают ряд проблем, включая повышенную эмиссию оксида углерода и твердых частиц, а также снижение эффективности сгорания [5-7]. В 1998 году в соответствии с Европейской директивой по транспортному топливу содержание S-соединений в бензине составляло 150 ppm, а в дизельном топливе - 350 ppm, затем оно было снижено до 50 ppm, затем до <10 ppm [8-10]. В США и Японии на транспортное топливо, превышающее уровень содержания S в 10 ppm, взимается дополнительный налог [11]. В 2016 году в Китае был принят национальный стандарт качества бензина V и дизельного топлива V, предусматривающий снижение содержания S до уровня менее 10 ppm [10]. В настоящее время многие страны проводят более жесткую политику в отношении содержания S в мазутах, снижая минимальное значение до нуля в некоторых случаях. Временные изменения допустимого содержания S в бензине и дизельном топливе в разных странах, имеют тенденцию к снижению. Во избежание таких нежелательных последствий сероочистка мазутов рассматривается как обязательная задача на нефтеперерабатывающих заводах [12-14].

В настоящее время в промышленности широко применяется процесс гидродесульфуризации (HDS) нефтяных топлив, при котором S-соединения вступают в химическую реакцию с водородом в присутствии катализаторов (например, Co-Mo/Al₂O₃ [15] или Ni-Mo/Al₂O₃ [6]), превращаясь в сероводород (H₂S), который в дальнейшем удаляется из топлив. Этот процесс требует жестких условий эксплуатации, таких как высокая температура и давление [16]. HDS хорошо справляется с удалением алифатических S-содержащих тиоэфиров, тиолов и дисульфидов, но не справляется с удалением гетероциклических S-соединений: бензотиофена (БТ), тиофена (Т), дибензотиофена (ДБТ) и их производных из-за стерически затрудненной адсорбции этих соединений на поверхности катализатора [17,18].

Таким образом, достижение желаемого уровня содержания S в процессе HDS требует экстремальных условий эксплуатации, таких как высокое давление (~20 МПа) и температура (~400°C), а также протекает в присутствии эффективного и благородного катализатора. Все эти факторы снижают общую экономическую эффективность процесса, сопровождающегося обоснованными потерями нефти (например, алкенов) [19]. Целью нашего обзора является подробное обоснование эффективности EDS с использованием DES. Таким образом, в данной работе представлен актуальный полный обзор применения DES для EDS. Подробно рассмотрено химическое взаимодействие между S-соединениями и DES и описаны возможные проблемы. Затрагиваются и другие методы сероочистки, такие как ADS, BDS, ODS. В обзоре приводятся экспериментальные данные по системам DES-EDS, а также обсуждаются методы, необходимые для масштабирования процесса EDS до промышленного уровня.

1. Альтернативные методы сероочистки

Для снижения содержания S до желаемого уровня могут использоваться такие методы, как окисление (ODS), биодесульфуризация (BDS), экстракция (EDS) или адсорбция (ADS). EDS считается более предпочтительным по сравнению с другими методами благодаря мягким условиям эксплуатации [20-23]. Кроме того, с помощью этого метода можно добиться селективного удаления S-соединений из топлива без реакции экстрагента с нужными углеводородами [24]. Кроме того, извлеченные S-соединения могут быть повторно использованы в качестве базовых материалов, из которых производятся различные S-продукты [25]. В прошлом в EDS были исследованы имидазолидиноны, диметилсульфоксид,

полиалкиленгликоль и пиримидиноны, которые оказались летучими и показали нежелательную эффективность [26-28]. Из-за значительных потерь соединений при испарении, сложности регенерации и ограниченного числа экстрагентов масштабирование EDS в промышленных масштабах стало затруднительным. Ионные жидкости (ИЖ) также используются в качестве экстрагентов для EDS [29-33]. Ключевым преимуществом ИЖ, в отличие от традиционных молекулярных растворителей, является их желаемая модификация за счет различных комбинаций катионов и анионов [34]. Однако основными недостатками ИЖ являются спорная экологическая приемлемость их синтеза и высокая стоимость [6,15,35].

Таким образом, был открыт новый класс устойчивых растворителей, названных глубокоэвтектическими растворителями (DES), которые были использованы в качестве замены как ИЖ, так и органических молекулярных соединений для достижения более желательных условий и преодоления недостатков. Несмотря на то, что DES и ИЖ имеют много общих характеристик, они классифицируются по-разному, и в некоторых случаях DES имеют очевидные преимущества перед большинством ИЖ, такие как простота синтеза, низкая токсичность и стоимость. В одной из первых работ по изучению DES были исследованы их физические свойства, о чем сообщалось в 2001 году [36]. В отличие от апротических ИЖ, DES синтезируются из эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса/Бренстеда, что приводит к значительному снижению их температуры плавления. В отличие от ИЖ, содержащих только ионы, DES состоят из нейтральных, анионных и/или катионных соединений.

До настоящего времени применение DES в EDS было тщательно исследовано [37]. EDS на основе DES может заменить HDS, но при этом могут возникнуть некоторые незначительные недостатки. Опубликовано несколько обзорных работ, посвященных EDS с использованием DES [38,39].

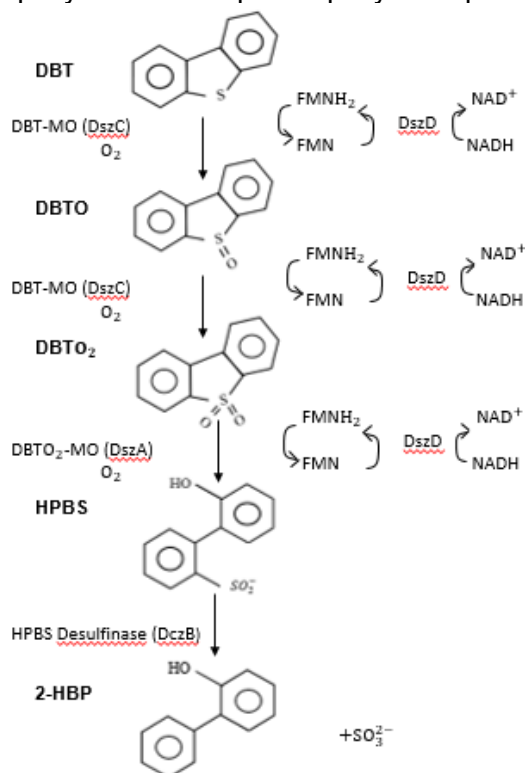
2. Адсорбционная сероочистка (ADS)

При ADS обычно используется адсорбент, закрепленный на неактивной пористой среде, на котором адсорбируются и затем удаляются S-соединения, содержащиеся в топливе. В зависимости от взаимодействия S-компонентов с адсорбентом ADS может быть прямой или реактивной. Выбору адсорбента придается большое значение, поскольку он существенно влияет на эффективность адсорбции [40-44]. Ранее были изучены различные адсорбенты, например, активированный уголь, глинозем, цирконий, магнезия, цеолиты, силикагель [45-47]. Большинство исследований проводилось на активированном угле благодаря его эффективной площади поверхности и хорошей пористости [48-54]. Lee и др. [55] рассмотрели активированный уголь из 10 природных источников и обнаружили, что активированный уголь на основе кокосовой скорлупы обладает более высокой эффективностью, чем угольный и древесный. Компания Conoco Phillips Petroleum Co. разработала технологию S-Z (S-contentsremovaltechnology), в которой S-соединения удаляются за счет реактивной адсорбции при водородном давлении и высокой температуре [55,56]. Основной проблемой при проведении ADS является поиск подходящих адсорбентов, обладающих высокой селективностью и эффективностью удаления S-соединений без поглощения ароматических углеводородов и олефинов. Это связано с тем, что ароматические углеводороды и олефиновые соединения имеют схожие свойства с тиофеновыми S-соединениями, благодаря наличию одной или нескольких двойных связей, с которыми легко взаимодействуют атомы металлов [57]. Еще одной проблемой в ADS является полная регенерация адсорбентов. Кроме того, большинство адсорбентов обладают низкой адсорбционной эффективностью, например, 1-4 мг S-соединений адсорбируется на 1 г глинистого материала, что требует использования адсорбента в огромных количествах.

Биодесульфуризация (BDS). BDS – важный для "зеленой" химии процесс, в котором микроорганизмы активно участвуют в селективном удалении S-соединений из тугоплавких органических соединений (DBT) в условиях окружающей среды [56,58,59]. Микроорганизмы способны потреблять ароматические S-соединения в качестве источника энергии, что приводит к метаболизму органических S-соединений путем восстановительного разрыва C-S-связей, окислительного разрыва C-S-связей или окислительного разрыва C-C-связей [52,53]. В целом существует два пути развития BDS: 1) основанный на первоначальном

дезоксигенировании внешнего ароматического кольца DBT и последующем расщеплении кольца, так называемый процесс Кодама; 2) при котором DBT последовательно метаболизируется до сульфоксида, сульфона, сульфоната и, наконец, сульфата, известный как процесс 4S (сульфоксид/сульфон/сульфонат/сульфат) [62-64].

Однако проблемы, возникающие при использовании BDS, заключаются в пригодности катализатора и медленном биоразложении. Живые микроорганизмы очень чувствительны, с ними трудно обращаться и использовать на нефтеперерабатывающем заводе. Для их хранения требуются санитарные условия [65]. Для полного удаления серы из DBT требуются четыре фермента (рис. 1) в результате которой образуется фенольный продукт [66].



Дибензотиофен DBT, дибензотиофенсульфоксид DBTO, дибензотиофенсульфон DBTO₂, гидроксифенилбененсульфонат HPBS, 2-НBP-2-гидроксибифенил.

Ферментами пути «4S» являются дибензотиофенмонооксигеназа (DBT-MO или DszC), кодируемая геном dszC, дибензотиофенсульфонмонооксигеназа (DBTO₂-MO или DszA), кодируемая геном dszA, десульфиназа HPBS, кодируемая ген dszB и оксидоредуктаза NADH/FMN, кодируемая геном dszD

Рисунок 1 – Путь «4S» биодесульфурции DBT

Окислительное обессеривание (ODS) позволяет удалять S-соединения из топлива при умеренных условиях эксплуатации [65,67,68]. Как правило, ODS включает в себя двухступенчатый механизм: на первой ступени сульфиды подвергаются реакции окисления и превращаются в сульфоны или сульфоксиды. На втором этапе происходит отделение продуктов окисления от топлива путем экстракции растворителя, основанной на их повышенной полярности. Извлечение растворителя осуществляется путем дистилляции [69,70]. Впервые сульфиды были окислены с помощью диоксида азота (NO₂) в ODS с последующей экстракцией метанолом [71-73]. Однако при использовании NO₂ происходило образование большого количества отходов [73]. Кроме того, катализаторами в ODS служат неорганические (например, серная кислота) и органические кислоты (например, уксусная и муравьиная), а в качестве окислителя обычно используется перекись водорода (H₂O₂). ИЖ также используются в ODS в качестве заменителя традиционных органических растворителей [74-83].

Основной проблемой, возникающей при проведении ODS, является селективность экстрагента и окислителя. В процессе ODS некоторые окислители дают нежелательные побочные реакции, приводящие к снижению качества и количества топлива. Выбор не

подходящего растворителя может привести к удалению углеводородных соединений топлива, таких как олефиновые и ароматические соединения [84-86]. В таблице 1 указаны некоторые преимущества и недостатки технологии биодесульфурзации.

Таблица 1 – Преимущества и недостатки технологии биодесульфурзации (BDS)

Преимущества BDS	Недостатки BDS
Образуется меньше газов от кислотных дождей [87]	Логистика санитарной обработки, хранения и использования живых микробных клеток в условиях нефтеперерабатывающего завода [93]
Высокоспецифичный ферментативный препарат для DBT [88]	Ингибирование процесса BDS для получения и токсичности 2-НВР [94]
Снижение капитальных и эксплуатационных затрат [89]	Метаболический путь, общий с другими микроорганизмами, разлагающими DBT [95]
Производить топливо со сверхнизким содержанием серы [90]	Стоимость питательных сред, используемых для выращивания микроорганизмов, участвующих в биопроцессе [96]
Удаление непокорные молекулы при умеренном давлении и температуре [91]	Процесс разделения масла/микробной биомассы не определен [97]
Высокоценные побочные продукты [92]	Мультиферментативная природа затрудняет повышение производительности [98]

3. Экстрактивная сероочистка («EDS»)

Экстрактивная сероочистка EDS происходит при нормальных условиях без присутствия водорода и катализатора, поэтому является практичным способом удаления S-соединений. Более того, при EDS S-соединения селективно выделяются из топлива без нарушения физических и химических свойств других соединений, присутствующих в топливе, а выделенные соединения могут быть повторно использованы в качестве сырья [99]. Метод EDS основан на различном разделении S-соединений в нефтяной фазе и в фазе экстрагента. Выбор подходящего экстрагента для использования в EDS имеет ключевое значение для всего процесса. Существуют некоторые проблемы, связанные с использованием в EDS летучих имидазолидинонов, полиалкиленгликолей, диметилсульфоксида и пиримидинонов. Идеальный абсорбент для EDS должен обладать высокой эффективностью, низкой стоимостью, легкой доступностью, возможностью переработки и многократного использования, поэтому выбор идеального растворителя и новой методики является важной задачей для исследователей, так как летучие органические соединения могут быть легко заменены экологически чистыми растворителями [100,101]. В настоящее время технологии на основе DES находят широкое применение в процессах разделения. Как показывают последние исследования [102-104], в качестве растворителей в EDS в реальную практику были введены несколько типов DES. Для экстрактивной сероочистки (табл. 2) синтезированы DES на основе FeCl_3 для EDS [79].

Таблица 2 – Синтезированный DES на основе FeCl_3 для EDS [105]

Комбинация DES	Молярное соотношение	Температура плавления (°C)
$\text{FeCl}_3:\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{PBr}$	1:2	15,7
$\text{FeCl}_3:\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{PBr}$	1:1,5	38,1

4. Глубокоэвтектические растворители

DES представляют собой эвтектические смеси, синтезируемые путем соединения двух компонентов – донора водородных связей (HBD), например мочевины, глицерина и т.д., соли металла и акцептора водородных связей (HBA), например четвертичных аммониевых, сульфониевых или фосфониевых солей при эвтектической температуре, что приводит к значительному понижению температуры плавления, и поэтому они могут служить растворителями при температуре окружающей среды [35,106-109]. Температура их плавления значительно ниже, чем у отдельных компонентов. Под DES понимается эвтектическая смесь с обычным соотношением смешивания 1:1 моль или 1:2 моль, но

возможны и другие соотношения. Типичным примером DES является смесь холинхлорида и мочевины (соотношение 1:2 моль) с температурой плавления 12°C, что заметно меньше, чем у холинхлорида и мочевины, 133°C и 302°C, соответственно. Кроме того, наличие сложной сети водородных связей в DES делает его потенциальным растворителем для использования в многочисленных приложениях [110].

К настоящему времени получены разнообразные DES. Первые DES были синтезированы в процессе нагревания $ZnCl_2$ с различными аммонийными солями, что привело к удивительно низкой температуре плавления 23-25°C, когда в качестве аммониевой соли (HBA) использовался холинхлорид [111]. В 2014 году для обозначения DES была предложена общая формула $[Cat]X+Y$, в которой $[Cat]^+$ обозначает катион фосфония, аммония или сульфония, X^- – галогенид-анион, Y – кислоту Льюиса или Бренстеда, а z – число молекул Y [112]. В основном, в зависимости от природы используемых компонентов, DES делятся на четыре группы, которые представлены нижеприведенными формулами. Класс I: $[Cat]X + zMCl_x$, $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$; Класс II: $[Cat]X + zMCl_x \cdot yH_2O$, $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$; Класс III: $[Cat]X + zRZ$, $Z = CONH_2, COOH, OH$; R , как правило, представляет собой алкильную группу. Класс IV: $MCl_x \cdot yH_2O + zRZ$, $M = Al, Zn$, R , как правило, представляет собой алкильную группу и $Z = CONH_2, OH$. Классы I и II отличаются друг от друга в основном наличием воды, что позволяет использовать в качестве HBD в синтезе DES многие гидрированные соли галогенидов металлов, поскольку они относительно дешевы.

Следует отметить, что существует большая разница между DES, состоящими из ИЖ (класс I, класс II и класс III приведены выше), и DES, образованными исключительно неионными твердыми веществами (класс IV приведены выше). Последний класс, как правило, имеет низкую стоимость по сравнению с I, II и III классами (за счет ионной жидкой составляющей) и возможен только из-за подавления температуры плавления, так как смесь двух или более твердых веществ превращается в жидкость при комнатной температуре. В таблице 3 приведены данные о сходстве и разнице DESs с ИЖ [113].

Таблица 3 – Сходство и разница DESs с ИЖ [113]

Сходство DESs с ИЖ	Разница DESs с ИЖ
Высокая проводимость	Дешевое производство
Высокая растворимость солей металлов	Легкий синтез
Низкая летучесть	Высокий биологический распад
Негорючие свойства	Менее токсичен
Возможность переработки	
Химическая стабильность	

5. Свойства DES

DES характеризуются рядом преимущественных свойств, таких как негорючесть, высокая биоразлагаемость, низкая токсичность, широкий диапазон плавления и низкая летучесть, поэтому они могут найти свое применение в биокаталитических процессах [114,115]. Их невоспламеняемость и нелетучесть обусловлена тем, что отдельные компоненты, образующие DES, как правило, являются легко воспламеняющимися жидкостями или твердыми веществами. Благодаря низким температурам замерзания DES могут сохранять свое жидкое состояние при использовании в биокаталитических процессах, поскольку большинство этих процессов протекает в жидкой среде, в монофазных или двухфазных системах. По имеющимся данным, температура замерзания DES зависит от многих факторов, поскольку она увеличивается с ростом числа гидроксильных групп HBD. Например, в холинхлориде в этиленгликоле 2 гидроксильные группы HBD, который плавится при – 66°C, с другой стороны, в глицерине 3 гидроксильные группы HBD, плавящиеся при – 40°C [114]. Температура замерзания DES также зависит от мольного соотношения HBD и HBA. DES на основе глицерина с трифенилметилфосфоний бромидом в качестве HBA (мольное соотношение 1:2-1:4) имеют температуру замерзания в диапазоне – 5.5-15.8°C [116]. Негорючесть и нелетучесть DES сводит к минимуму вероятность возгорания и взрыва в органических реакциях с использованием DES в качестве растворителей по сравнению с летучими органическими растворителями. Кроме того, когда растворитель используется в

массообменных процессах, на общую производительность сильно влияют вязкость и плотность растворителя. Как правило, DES значительно более вязкие, чем молекулярные растворители, такие как этанол [3,117-119]. Температура является важным параметром, оказывающим значительное влияние на большинство свойств растворителя [120]. Как вязкость, так и плотность уменьшаются с повышением температуры. DES в некоторых случаях предпочтительнее ИЖ с точки зрения их низкой стоимости и простоты синтеза.

Процесс синтеза прост и заключается в смешивании HBA и HBD в определенном мольном соотношении, которое происходит при умеренной температуре и равномерном перемешивании. Этот процесс синтеза на 100% атомарно экономичен, не требует дополнительной очистки, а в качестве исходных компонентов используются природные материалы, такие как холинхлорид и глицерин. С другой стороны, ИЖ обычно получают в две стадии: на первой стадии происходит алкилирование алкилфосфина, алкиламина, алкилимидазола с использованием алкилгалогенидов с получением промежуточной галогенидной соли: на второй стадии галогенид-анион обменивается с образованием ИЖ с различными анионами [121]. Такой двухстадийный синтез и процесс очистки продукта в итоге увеличивают стоимость производства.

Взаимодействие DES с S-соединениями включает в основном CH-π-взаимодействие, водородную связь и поляризацию DES [7,122]. Механизм EDS через DES основан на π-π взаимодействии ароматического кольца и кислотно-основном комплексообразовании. Присутствие ароматических соединений сильно влияет на общую эффективность сероочистки. Эта эффективность повышается в последовательности хлорбензол < бензол < этилбензол < о-ксилол < п-ксилол < толуол [123]. По-видимому, тиофеновые S-соединения сильно взаимодействуют с богатым электронами π-облаком бензольного кольца.

Первое упоминание об использовании аммиачных DES в качестве растворителя при EDS принадлежит Li и др [124]. В дальнейшем применение DES с целью удаления S с помощью EDS встречалось во многих работах [21,117,118]. Основными факторами, влияющими на эффективность процесса EDS, являются природа DES, массовое соотношение DES и нефти, взаимная растворимость, температура, начальное содержание S, время, многократная экстракция и регенерация.

Одним из важных факторов, который необходимо учитывать при выборе DES в процессе сероочистки, является массовое соотношение DES и нефти. Хотя увеличение количества DES может привести к повышению эффективности сероочистки, для экономичности процесса предпочтительнее использовать его минимальное количество. Было установлено, что степень увеличения эффективности удаления S с массовым соотношением DES и нефти не одинакова. В целом это зависит от индивидуальной химической природы DES.

Экстракционная способность $\text{CoCl}_2\text{-ChCl}_2\text{/PEG}$ [37] для различных S-соединений была изучена Zhang и др. В этом исследовании результаты по S-удалению были получены в следующей последовательности: дибензотиофен (DBT) > бензотиофен (BT) > 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-DMDBT) > 1-додеканэтиол (RSH), и такой же результат был получен при использовании L-Pro:p-TsOH (мольное соотношение 1:2) в качестве DES [110]. Примечательно, что 99% S-соединений удается удалить уже через 3 ч. Такая динамика позволяет сделать вывод о том, что ароматическое кольцо может оказывать положительное влияние на экстракцию и усиливать взаимодействие между DES и S-соединениями. Экстракционные характеристики RSH согласуются с DFT-расчетами, поскольку CH-π-взаимодействие между DES и RSH не обнаружено. Однако для 4,6-DMDBT основным препятствием для экстракции стали стерические помехи со стороны метильных групп. Кроме того, системы десульфуризации на основе DES получили широкое субстратное развитие в ароматических S-содержащих соединениях.

Заключение

В данном обзоре приводится краткое описание параметров экстрактивной сероочистки нефтяного топлива с помощью DES. К ним относятся массовое соотношение DES и нефти, начальное содержание S, виды DES, взаимная растворимость, температура.

В результате проведенного литературного анализа были сделаны следующие выводы: 1) более высокое массовое соотношение DES и нефти приводит к большему удалению S за

один цикл и не изменяет коэффициенты разделения, что должно быть компромиссом между стоимостью и однократным удалением S; 2) многократная экстракция может обеспечить полное удаление S независимо от начального содержания S; 3) растворимость DES в нефтяном топливе незначительна и зависит от содержания природной нефти; 4) равновесное время и температура не являются определяющими для сероочистки при использовании низковязких DES; 5) DES регенерируются с незначительной потерей активности после ограниченного количества циклов. Аналогичные выводы были сделаны и при проверке реальных нефтяных топлив с их сложным составом, который снижает эффективность удаления S-соединений. Исходя из того, что извлечение S-соединений из нефти с помощью DES не является чисто физическим процессом взаимодействия, в ближайшем будущем DES могут быть адаптированы для достижения лучших результатов при сероочистке реальных нефтяных топлив. Важно отметить, что состав DES должен быть изучен после его переработки. DES-EDS является потенциальным методом удаления тиофеновых соединений, поэтому он предпочтительнее традиционной технологии HDS.

References

1. Desulphurization of fuel oils using ILs, in: *Petrochemical Catal* / A.W. Bhutto et al // *Mater. Process. Emerg. Technol.*, IGI Global. – 2016. – P. 254-284.
2. Oxidative desulfurization of gasoline by ILs coupled with extraction by organic solvents / R. Abro et al // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2016. – № 27. – P. 998-1006.
3. Deep desulfurization performance of thiophene with deep eutectic solvents loaded carbon nanotube composites / Y. Liu et al // *R.Soc.Open Sci.* – 2021. – № 8. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.201736>.
4. Seeberger A. Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ILs-a contrib. to a compet.process design / A. Seeberger, A. Jess // *GreenChem.* – 2010. – № 12. – P. 602-608.
5. Showcasing a review on deep eutectic solvents by As featured in: *reaction Chemistry & Engineering Deep eutectic solvents: alternative reaction media for organic oxidation reactions* / G. Di Carmine et al // *React. Chem. Eng.* – 2021. – № 6. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0re00458h>.
6. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ILs / R. Abro et al // *RSC Adv.* – 2014. № 4. – P. 35302-35317.
7. Deep eutectic solvents as alternative green solvents for the efficient desulfurization of liquid fuel: a comprehensive review / S. Tahir et al // *Fuel.* – 2021. – № 305. – P. 121502.
8. Simultaneously saccharification and fermentation approach as a tool for enhanced fossil fuels biodesulfurization / S.M. Paix~ao et al // *J. Environ. Manag.* – 2016. – № 182. – P. 397-405.
9. ILs in refinery desulfurization: comparison between biphasic and supported ionic liquid phase suspension processes / E. Kuhlmann et al // *ChemSusChem Chem. Sustain. Energy Mater.* – 2009. – № 2. – P. 969-977.
10. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ILs / C. Asumana et al // *Green Chem.* – 2010. – № 12. – P. 2030-2037.
11. Extractive desulfurization of diesel fuel by amide-based type IV deep eutectic solvents / L. Xu et al // *J. Mol. Liq.* – 2021. – № 338. – P. 116620. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116620>.
12. Visible-light driven degradation of tetracycline hydrochloride and 2,4-dichlorophenol by film-like Ncarbon@N-ZnO catalyst with three-dimensional interconnected nanofibrous structure / X. Chen et al // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – № 392. – P. 122331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122331>.
13. Desulfurization of fuel oils: mutual solubility of ILs and fuel oil / S. Gao et al // *Fuel.* – 2016. – № 173. – P. 164-171.
14. Ahmadian M. Oxidative desulfurization of liquid fuels using polyoxometalate-based catalysts: a review / M. Ahmadian, M. Anbia // *Energy Fuels.* – 2021. – № 35. – P. 10347-10373.
15. Hernandez-Maldonado A.J. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu (I)-, Ni (II)-, and Zn (II)- zeolites / A.J. Hernandez-Maldonado, F.H. Yang, G.Qi, R.T. Yang // *Appl. Catal. B Environ.* – 2005. – № 56. – P. 111-126.
16. Extractive desulfurization of fuel oil with metal-based ILs / T.-J. Ren et al // *Chin. Chem. Lett.* – 2015. – № 26. – P. 1169-1173.

17. Girgis M.J. Reactivities, reaction networks, and kinetics in highpressure catalytic hydroprocessing / M.J. Girgis, B.C. Gates // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2021. – № 30(1991) – P. 2058.
18. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications / H. Qin et al // *Green Energy Environ.* – 2020. – № 5. – P. 8-21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.03.002>.
19. Zhang S. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ILs / S. Zhang, Q. Zhang, Z.C. Zhang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – № 43. – P. 614-622.
20. Extractive desulfurization of liquid fuel by using a green, neutral and task specific phosphonium ionic liquid with glyceryl moiety: a joint experimental and computational study / F.R. Moghadam et al // *Fuel*. – 2017. – № 208. – P. 214-222.
21. Removal of benzothiophene by extraction with deep eutectic solvents [Bmim]Br-Polyalcohol / L. Wenshen et al // *China Pet. Process. Petrochem. Technol.* – 2020. – № 22. – P. 49-55.
22. Promising technological and industrial applications of deep eutectic systems / A. Mannu et al // *Mater. Rev.* – 2021.
23. Concurrent desulfurization and denitrogenation of fuels using deep eutectic solvents / F. Lima et al // *Sustain. Chem. Eng.* – 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00877>.
24. The role of ILs in desulfurization of fuels: a review / M.H. Ibrahim et al // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – № 76. – P. 1534-1549.
25. One-pot oxidative desulfurization of fuels using dual-acidic deep eutectic solvents / W. Liu et al // *Fuel*. – 2020. – № 265. – P. 116967. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116967>.
26. Forte P. Process for the removal of sulfur from petroleum fractions. / P. Forte. – 1996.
27. Desulfurization and denitration of light oil by extraction / Y. Horii et al. – 1996.
28. Katasonova O.N. Extraction methods for removing sulfur and its compounds from crude oil and petroleum products, Russ / O.N. Katasonova, E.Y. Savonina, T.A. Maryutina // *J. Appl. Chem.* – 2021. – № 94. – P. 411-436. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427221040017>.
29. Feasibility of phosphonium-based ILs as solvents for extractive desulfurization of liquid fuels / O.U. Ahmed et al // *Fluid Phase Equilib.* – 2015. – № 401. – P. 102-109.
30. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ILs / A. Bosmann et al // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2494-2495.
31. Wang, Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ILs / Y. Nie et al // *Energy Fuels*. – 2006. – № 20. – P. 2083-2087.
32. Eßer J. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ILs / J. Eßer, P. Wasserscheid, A. Jess // *Green Chem.* – 2004. – № 6. – P. 316-322.
33. Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ILs / H. Gao et al // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – № 47. – P. 8384-8388.
34. Plechkova N.V. Applications of ILs in the chemical industry / N.V. Plechkova, K.R. Seddon // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – № 37. – P. 123-150.
35. Heterogeneous catalysts SILP with phosphotungstic acid for oxidative desulfurization: effect of ionic liquid / A.A. Bryzhin et al // *Kinet. Catal.* – 2020. – № 61. – P. 775-785. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158420050018>.
36. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ILs containing quaternary ammonium salts with functional side chains Electronic supplementary information (ESI) available: plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2:1) / A.P. Abbott et al // *Chem. Commun.*, 2001. – P. 2010-2011.
37. Deep desulfurization of fuels with cobalt chloride-choline chloride/polyethylene glycol metal deep eutectic solvents / H. Xu et al // *Fuel*. – 2018. – № 225. – P. 104-110.
38. Combined extractive dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: a parametric study / S.E.E. Warrag et al // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – № 59. – P. 11723-11733. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01360>.
39. Study on the desulfurization and regeneration performance of functional deep eutectic solvents / B. Wang et al // *ACS Omega*. – 2020. – № 5. – P. 15353-15361. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01467>.
40. Nie Y. Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ILs / Y. Nie, C.-X. Li, Z.-H. Wang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – № 46. – P. 5108-5112.

41. Parkinson G. Diesel desulfurization puts refiners in a quandary / G. Parkinson // Chem. Eng. – 2001. – № 108. – P. 37.
42. Dehghan R. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: a review / R. Dehghan, M. Anbia // Fuel Process. Technol. – 2017. – № 167. – P. 99-116.
43. Ganiyu S.A. Review of adsorptive desulfurization process: overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies / S.A. Ganiyu, S.A. Lateef // Fuel. – 2021. – № 294. – P. 120273.
44. Combination of coordinatively unsaturated metal sites and silver nano-particles in a Ni-based metal-organic framework for adsorptive desulfurization / C. Huang et al // Microporous Mesoporous Mater. – 2021. – P. 111241.
45. Competitive adsorption desulfurization performance over K-Doped NiY zeolite / H. Li et al // J. Colloid Interface Sci. – 2016. – № 483. – P. 102-108.
46. Desulfurization kinetics and regeneration of silica gel-supported TiO₂ extrudates for reactive adsorptive desulfurization of real diesel / L. Dong et al // Ind. Eng. Chem. Res. – 2020. – № 59. – P. 10130-10141.
47. Ab initio screening of zeolite Y formulations for efficient adsorption of thiophene in presence of benzene / E.P. Hessou et al // Appl. Surf. Sci. – 2021. – № 541. – P. 148515.
48. Song C. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization / C. Song, X. Ma // Appl. Catal. B Environ. – 2003. – № 41. P. 207-238.
49. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism / J.H. Kim et al // Catal. Today. – 2006. – № 111. – P. 74-83.
50. On the mechanism of reactive adsorption of dibenzothiophene on organic waste derived carbons / C.O. Ania et al // Appl. Surf. Sci. – 2007. – № 253. – P. 5899-5903.
51. A. FT-IR, study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4, 6- dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts / M.A. Larrubia et al // Appl. Catal. A Gen. – 2002. – № 224. – P. 167-178.
52. Adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over zeolites from Mae Moh coal fly ash / C. Ngamcharussrivichai et al // Fuel. – 2008. – № 87. – P. 2347.
53. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia / P. Baeza et al // Catal. Commun. – 2008. – № 9. – P. 751-755.
54. Evaluation of adsorptive desulfurization performance and economic applicability comparison of activated carbons prepared from various carbon sources / K. Chen et al // RSC Adv. – 2020. – № 10. – P. 40329-40340.
55. Lee S.H.D. Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol / S.H.D. Lee, R. Kumar, M. Krumpelt // Sep. Purif. Technol. – 2002. – № 26. – P. 247-258.
56. Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: a review / M.F. Majid et al // J. Mol. Liq. – 2020. – № 306. – P. 112870.
57. Ma X. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications / X. Ma, L. Sun, C.Song // Catal. Today. – 2002. – № 77. – P. 107-116.
58. Deep-desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium *Achromobacter* sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion / N.K. Bordoloi et al // Fuel Process. Technol. – 2014. – № 119. – P. 236-244.
59. A. Hirschler, C. Carapito, L. Maurer, J. Zumsteg, C. Villette, D. Heintz, C. Dahl, A. Al-Nayal, V. Sangal, H. Mahmoud, Biodesulfurization induces reprogramming of sulfur metabolism in *Rhodococcus qingshengii* IGTS8: proteomics and untargeted metabolomics / A. Hirschler et al // Microbiol. Spectr. – 2021. – № 9. – P. e00692-21.
60. Analysis of biodesulfurization of model oil system by the bacterium, strain RIPI-22 / M. Rashtchi et al // Biochem. Eng. J. – 2006. – № 29. – P. 169-173.
61. Kilbane J.J. Sulfur-specific microbial metabolism of organic compounds / J.J. Kilbane // Resour. Conserv. Recycl. – 1990. – № 3. – P. 69-79.
62. Microbial desulfurization of coal and oil / J. Klein et al // Fuel Process. Technol. – 1994. – № 40. – P. 297-310.

63. Klein J. Technological and economic aspects of coal biodesulfurisation / J. Klein // *Biodegradation*. – 1998. – № 9. – P. 293-300.
64. Gallagher J.R. Microbial desulfurization of dibenzothiophene: a sulfur-specific pathway / J.R. Gallagher, E.S. Olson, D.C. Stanley // *FEMS Microbiol. Lett.* – 1993. – № 107. – P. 31-35.
65. Biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil with *Pseudomonas delafieldii* R-8 from high density culture / G. Shan et al // *Biochem. Eng. J.* – 2006. – № 27. – P. 305-309.
66. Biodesulfurization: a mini review about the immediate search for the future technology / D. Boniek et al // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2014. – № 17(1). – P. 29-37. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0812-x>.
67. Enhanced oxidative desulfurization of model fuel: a comprehensive experimental study, South African / N. Kayedi et al // *J. Chem. Eng.* – 2021. – № 35. – P. 153-158.
68. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment / A. Rajendran et al // *J. Mater. Chem.* – 2020. – № A 8. – P. 2246-2285.
69. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels / J.M. Campos-Martin et al // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2010. – № 85. – P. 879-890.
70. Poole C.F. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ILs / C.F. Poole // *J. Chromatogr.* – 2004. – № A 1037. – P. 49-82.
71. Babich I.V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review / I.V. Babich, J.A. Moulijn // *Fuel*. – 2003. – № 82. – P. 607-631.
72. Atilhan M. Review and perspectives for effective solutions to grand challenges of energy and fuels technologies via novel deep eutectic solvents / M. Atilhan, S. Aparicio // *Energy Fuels*. – 2021. – № 35. – P. 6402-6419. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00303>.
73. Abotsi G.M.K. A review of carbon-supported hydrodesulfurization catalysts / G.M.K. Abotsi, A.W. Scaroni // *Fuel Process. Technol.* – 1989. – № 22. – P. 107-133.
74. Tam P.S. Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 2. Kinetic modeling of oxidation reaction / P.S. Tam, J.R. Kittrell, J.W. Eldridge // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1990. – № 29. – P. 324-329.
75. Baxendale J.H. The kinetics of polymerisation reactions in aqueous solution / J.H. Baxendale, M.G. Evans, J.K. Kilham // *Trans. Faraday Soc.* – 1946. – № 42. – P. 668-675.
76. Formation of the full SNARE complex eliminates interactions of its individual protein components with the Kv2.1 channel / S. Tsuk et al // *Biochemistry*. – 2008. – № 47. – P. 8342-8349.
77. Lo W.-H. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ILs / W.-H. Lo, H.-Y. Yang, G.-T. Wei // *Green Chem.* – 2003. – № 5. – P. 639-642.
78. Deep desulfurization of fuel oils using low-viscosity 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid / G. Yu et al // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – № 50. – P. 2236-2244.
79. A hierarchical hybrid method for screening ionic liquid solvents for extractions exemplified by the extractive desulfurization process / D. Peng et al // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2021. – № 9. – P. 2705-2716.
80. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by acidic ILs / G. Yu et al // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – № 50. – P. 11690-11697.
81. Catalytic kinetics of dibenzothiophene oxidation with the combined catalyst of quaternary ammonium bromide and phosphotungstic acid / D. Huang et al // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – № 46. – P. 6221-6227.
82. Deep oxidative desulfurization of fuels using peroxophosphomolybdate catalysts in ILs / L. He et al // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – № 47. – P. 6890-6895.
83. Kinetics and mechanism for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxo-molybdenum amino acid complexes in water-immiscible ILs / W. Zhu et al // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2011. – № 336. – P. 16-22.
84. Ultra-deep oxidative desulfurization of fuel with H₂O₂ catalyzed by mesoporous silica-supported molybdenum oxide modified by Ce / Y. Chen et al // *Appl. Sci.* – 2021. – № 11. P. 2018.
85. Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ILs / W. Zhu et al // *Fuel Process. Technol.* – 2013. – № 106. – P. 70-76.

86. Purifying of waste tire pyrolysis oil using an S- ZrO₂/SBA-15-H₂O₂ catalytic oxidation method / M.N. Hossain et al // *Catalysts*. – 2020. – № 10. – P. 368.
87. Ohshiro T. Enzymatic desulfurization of dibenzothiophene by a cell free system of *Rhodococcus erythropolis* D-1 / T. Ohshiro, Y. Hine, Y. Izumi // *FEMS Microbiol Lett.* – 1994. – № 118. – P. 341-344.
88. Demonstration of the carbon–sulfur bond targeted desulfurization of benzothiophene by thermophilic *Paenibacillus* sp. strain A11-2 capable of desulfurizing dibenzothiophene / J. Konishi et al // *FEMS Microbiol Lett.* – 2000. – № 187. – P. 151-154.
89. Biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil with *Pseudomonas delafieldii* R-8 from high density culture / S. Guobin et al // *Biochem Eng J.* – 2006. – № 27. – P. 305-309.
90. Soleimani M. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels / M. Soleimani, A. Bassi, A. Margaritis // *Biotechnol Adv.* – 2007. – № 25. – P. 570-596.
91. Dibenzothiophene biodesulfurization in resting cell conditions by aerobic bacteria / A. Caro et al // *Biochem Eng J.* – 2007. – № 35. – P. 191-197.
92. Alves L. Paixão SM (2014b) Fructophilic behavior of *Gordonia alkanivorans* strain 1B during dibenzothiophene desulfurization process / L. Alves // *N Biotechnol.* – № 31(1). – P. 73-79.
93. McFarland B. Biodesulfurization / B. McFarland // *Curr Opin Microbiol.* – 1999. – № 2. – P. 257-264.
94. Alves L. Paixão SM (2011) Toxicity evaluation of 2-hydroxybiphenyl and other compounds involved in studies of fossil fuels biodesulphurisation / L. Alves // *Bioresour Technol.* – № 102. – P. 9162-9166.
95. Roles of sulfite oxidoreductase and sulfite reductase in improving desulfurization by *Rhodococcus erythropolis* / S. Aggarwal et al // *Mol BioSyst.* – 2012. – № 8(10). – P. 2724-2732.
96. Optimization of low sulfur carob pulp liquor as carbon source for fossil fuels biodesulfurization / T.P. Silva et al // *J Chem Technol Biotechnol.* – 2013. – № 88. – P. 919-923.
97. In situ magnetic separation and immobilization of dibenzothiophene desulfurizing bacteria / Y-G. Li et al // *Bioresour Technol.* – 2009. – № 100. – P. 5092-5096.
98. Enhancement of dibenzothiophene desulfurization by *Gordonia alkanivorans* strain 1B using sugar beet molasses as alternative carbon source / L. Alves // *Appl Biochem and Biotechnol.* DOI: <https://doi.org/10.1007/s12010-014-0763-z>.
99. Khan N. Quaternary ammonium salts-based deep eutectic solvents: utilization in extractive desulfurization / N. Khan, V.C. Srivastava // *Energy Fuels.* – 2021. – № 35. – P. 12734-12745.
100. Insight into the mechanism of tuned extractive desulfurization by aqueous tetrabutylphosphonium bromide / H. Cheng et al // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – № 262. – P. 118342.
101. Experimental study and mass transfer modelling for extractive desulfurization of diesel with ionic liquid in microreactors / N. Jin et al // *Chem.Eng.J.* – 2021. – № 413. – P. 127419.
102. Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridiniumtetrachloroferrates ILs / Y. Nie et al // *Fuel.* – 2013. – № 103. – P. 997-1002.
103. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques / M.F. Ali et al // *Fuel.* – 2006. – № 85. – P. 1354-1363.
104. Meindersma G.W. Selection of ILs for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures / G.W. Meindersma, A.J.G. Podt, A.B. de Haan // *Fuel Process. Technol.* – 2005. – № 87. – P. 59-70.
105. Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl₃-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design / Z.S. Gano et al // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* – 2015. – № 93. – P. 10-20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.04.001>.
106. Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century / A. Paiva et al // *Chem. Eng.* – 2014. – № 2. – P. 1063-1071.
107. Insight into effective denitrification and desulfurization of liquid fuel with deep eutectic solvents: an innovative evaluation criterion to filtrate extractants using the compatibility index / Z. Li et al // *Green Chem.* – 2018. – № 20. – P. 3112-3120.
108. Mako P. Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels–Eco-friendly approach / P. Mako's, G. Boczkaj // *J. Mol. Liq.* – 2019. – № 296. – P. 111916.

109. Deep desulfurization of fuels: are deep eutectic solvents the alternative for ILs / F. Lima et al // Fuel. – 2021. – № 293. – P. 120297.
110. Extractive desulfurization of fuel oils using deep eutectic solvents / A. Rashid et al // A comprehensive review Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10, Issue 3. – P. 107369.
111. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems / A.P. Abbott et al // Green Chem. – 2011. – № 13. – P. 82-90.
112. Smith E.L. Deep eutectic solvents (DESSs) and their applications / E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder // Chem. Rev. – 2014. – № 114. – P. 11060-11082.
113. Unveiling the Hidden Performance of Whole Cells in the Asymmetric Bioreduction of Aryl-containing Ketones in Aqueous Deep Eutectic Solvents December 2016 Advanced Synthesis & Catalysis, 359(6)
114. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. Zhang et al // Jerome, Chem. Soc. Rev. – 2012. – № 41. – P. 7108-7146.
115. Extractive desulfurization of fuels using diglycol based deep eutectic solvents / D. Jha et al // J. Environ. Chem. Eng. – 2020. – № 8. – P. 104182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104182>.
116. Using deep eutectic solvents based on methyl triphenylphosphonium bromide for the removal of glycerol from palm-oil-based biodiesel / K. Shahbaz et al // Energy Fuels. – 2011. – № 25. – P. 2671-2678.
117. Systematic investigation of the extractive desulfurization of fuel using deep eutectic solvents from multifarious aspects / H. Lee et al // Fuel. – 2020. – № 264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116848>.
118. Novel sustainable metal complex based deep eutectic solvents for extractive desulphurisation of fuel / S.R. Shirazinia et al // J. Mol. Liq. – 2020. – № 301. – P. 112364. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112364>.
119. Unveiling structure-function relationships in deep eutectic solvents based biomimetic catalysis for aerobic oxidative desulfurization / Z. Zhu et al // Fuel. – 2022. – № 308. – P. 122070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122070>.
120. Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: characterization and application to the extraction of rutin from Sophora japonica / B.-Y. Zhao et al // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2015. – № 3. – P. 2746-2755.
121. An approach to classification and hitech applications of room-temperature ILs (RTILs): a review / F. Javed et al // J. Mol. Liq. – 2018. – № 271. – P. 403-420.
122. A simple and cost effective extractive desulfurization process with novel deep eutectic solvents / X. Wang et al // RSC Adv. – 2016. – № 6. – P. 30345-30352.
123. Deng, Deep extractive desulfurization with arenium ion deep eutectic solvents / X. Tang et al // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – № 54. – P. 4625-4632.
124. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents / C. Li et al // Green Chem. – 2013. – № 15. – P. 2793-2799.

Информация о финансировании

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант ИРН АР19676664 «Глубокие эвтектические растворители для десульфуризации топлив»).

**А.Ж. Керимкулова^{1*}, Х.С. Рафикова¹, Н.Б. Булатова¹, Д.О. Абдирафиева¹,
М.Е. Дариджан²**

¹Satbayev University,

050013, Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Сәтбаев көшесі, 22

²Алматы технологиялық университеті,

050012, Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Төле би көшесі, 100

*e-mail: kerimkulova07@mail.ru

ТЕРЕҢЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТЕРДІ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП МҰНАЙ ОТЫНЫН КҮКІРТТЕН ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ТАЗАРТУ

Алдағы онжылдықтарда таза энергия мен онымен байланысты қосымшаларды құрудың маңыздылығын бағаламауға болмайды. Улы шығарындыларды азайту және жою біздің планетамыздың өмір сүруі үшін маңызды екендігі дәлелденді. Жанармайдың құрамындағы күкірт (S) қосылыстары қоршаған ортаға елеулі қауіп төндіретін улы шығарындыларды тудырады. Сондықтан күкіртсіздендіру үдерісі бойынша зерттеулер бүкіл әлемде төмен S құрамы бар отынды алу үшін күшейді. Дәстүрлі гидрокүкіртсіздандыру (HDS) технологиясы жоғары құны, энергияны тұтынудың жоғарылауы, сутегі өндірісінің ұлғаюы және жоғары температураны пайдалану сияқты бірнеше кемшіліктерге байланысты кеңінен қабылданбады. Құрамындағы катализаторлар асыл металдар HDS-ке перспективті балама оның жұмсақ жұмыс жағдайларына байланысты экстрактивтік күкіртсіздендіру (EDS) процесі болып табылады. Соңғы жылдары Льюис/Бронстед қышқылдары мен негіздерінің эвтектикалық қоспасынан түзілген терең эвтектикалық еріткіштерді (DES) қолдануға көп зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Бұл шолудың мақсаты күкіртсіздендірудің басқа әдістерімен салыстырғанда DES-ті қолданатын ЭСҚ артықшылықтарын талқылау, сонымен қатар күкіртсіздендірудің әртүрлі факторларын сипаттау, мысалы, DES табиғаты, DES-тің отынға массалық қатынасы, температура, өзара ерігіштік, уақыт, бастапқы S құрамы. DES пайдаланатын ЭСҚ-ның ықтимал проблемалары мен кемшіліктері жақсы зерттелген. DES перспективалы физика-химиялық қасиеттеріне байланысты бұл шолуда DES таза мұнай отынын өндіру саласындағы көптеген молекулалық органикалық еріткіштерден артықшылықты үміткер ретінде ұсынылады.

Түйін сөздер: терең эвтектикалық еріткіштер, экстракция, күкірт қосылыстары, мотор отыны, иондық сұйықтар.

A.Zh. Kerimkulova^{1*}, Kh.S. Rafikova¹, N.B. Bulatova¹, D.O. Abdirafiyeva¹, M.E. Daridzhan²

¹Satbayev University,
050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, 22 Satbayev Street

²Almaty Technological University,
050012, Republic of Kazakhstan, Almaty, 100 Tole bi Street
*e-mail: kerimkulova07@mail.ru

EXTRACTIVE DESULFURIZATION OF PETROLEUM FUEL USING DEEP-EUTECTIC SOLVENTS

In the coming decades, the importance of creating clean energy and its associated applications cannot be underestimated. Minimizing and eliminating toxic emissions has been proven to be critical to the survival of our planet. Sulfur (S) compounds in fuel create toxic emissions that pose a serious threat to the environment. Therefore, research on the desulphurization process has intensified worldwide to produce fuels with low S content. Traditional hydrosulfurization (HDS) technology has not been widely adopted due to several disadvantages such as high cost, increased energy consumption, increased hydrogen production and the use of high content catalysts noble metals. A promising alternative to HDS is the extractive desulfurization (EDS) process due to its mild operating conditions. In recent years, much research attention has been paid to the use of deep eutectic solvents (DES), formed from a eutectic mixture of Lewis/Brønsted acids and bases. The purpose of this review is to discuss the advantages of EDS using DES compared to other desulfurization methods, as well as to describe various desulfurization factors such as the nature of DES, mass ratio of DES to fuel, temperature, mutual solubility, time, initial S content. The potential problems and shortcomings of EDS using DES have been well studied. Due to the promising physicochemical properties of DES, this review recommends DES as a preferred candidate over many molecular organic solvents in the field of clean petroleum fuel production.

Key words: deep eutectic solvents, extraction, sulphur compounds, motor fuel.

Сведения об авторах

Айгуль Жадраевна Керимкулова* – Кандидат химических наук, ассоциированный профессор кафедры ХиБИ, Satbayev University, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: kerimkulova07@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4167-8921.

Хадичахан Сабыржановна Рафикова – PhD Доктор, ассоциированный профессор кафедры ХиБИ, Satbayev University, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: kh.rafikova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8028-2244>.

Нурлыару Булатовна Булатова – магистрант, Satbayev University, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: nurllyaru02@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9698-2562>.

Диана Олеговна Абдирафиева – магистрант, Satbayev University, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: diabdirafieva@mail.ru

Мадина Еркінқызы Дариджан – магистрант, Алматинский технологический университет, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: madina.daridzhan@mail.ru ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0003-1733-0380>

Авторлар туралы мәліметтер

Айгуль Жадраевна Керимкулова* – Химия ғылымының кандидаты, ХжБИ кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Satbayev University, Қазақстан Республикасы; e-mail: kerimkulova07@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4167-8921>.

Хадичахан Сабыржановна Рафикова – PhD доктор., ХжБИ кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Satbayev University, Қазақстан Республикасы; e-mail: kh.rafikova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8028-2244>.

Нурлыару Булатовна Булатова – магистрант, Satbayev University, Қазақстан Республикасы; e-mail: nurliyaru02@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9698-2562>.

Диана Олеговна Абдирафиева – магистрант, Satbayev University, Қазақстан Республикасы; e-mail: diabdirafieva@mail.ru

Мадина Еркінқызы Дариджан – магистрант, Алматы технологиялық университеті, Қазақстан Республикасы; e-mail: madina.daridzhan@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-1733-0380>.

Information about the authors

Aigul Zhadraevna Kerimkulova* – Satbayev University, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Republic of Kazakhstan, Almaty; e-mail: kerimkulova07@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4167-8921>.

Khadichakhan Sabirzhanovna Rafikova – Satbayev University, PhD in Petrochemistry, Associate professor, Republic of Kazakhstan, Almaty; e-mail: kh.rafikova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8028-2244>.

Nurlyaru Bulatovna Bulatova – Satbayev University, master student; Republic of Kazakhstan, Almaty; e-mail: nurliyaru02@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9698-2562>.

Diana Olegovna Abdirafiyeva – Satbayev University, master student; Republic of Kazakhstan, Almaty; e-mail: diabdirafieva@mail.ru

Madina Erkinkyzy Daridzhan – Almaty Technological University, master student; Republic of Kazakhstan, Almaty; e-mail: madina.daridzhan@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-1733-0380>.

Поступила в редакцию 26.01.2024

Поступила после доработки 19.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-59

IRSTI: 67.09.43



**Zh.A. Nurakhmetova^{1*}, S.A. Kosparmakova², R.M. Dyusova³, G.Zh. Seitenova¹,
A.E. Jexembayeva¹**

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University,
010000, Kazakhstan, Astana, 2 Satbaev Street

²Research and Production Center ENU-Lab at L.N. Gumilyov Eurasian National University,
010000, Kazakhstan, Astana, 13 Kazhymukan Street

³Toraighyrov University
140008, Kazakhstan, Pavlodar, 64 Lomov Street

*e-mail: zhanaranurakhmet@gmail.com

POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE MODIFICATION FOR ENHANCED BITUMEN PROPERTIES

Annotation: This paper presents a review of both the research and practice regarding the latest available information on bitumen modified using polymers, among which special attention is paid to polyethylene (PE) and polypropylene (PP), both widely used to significantly improve the properties of bitumen. In this literature review, the authors concentrate on the chemical composition of modified bitumen, assessing the various approaches utilized in improving its engineering properties in paving, as well as looking at traditional additives and polymers. The latter have been shown to greatly enhance the performance characteristics and properties of bitumen. The viscoelastic behavior of polymer-modified bitumen (PMB) depends on various factors, including initial polymer structure and concentration, mixing temperature and technique, as well as species of bitumen and its resistance to factors such as solvents and temperature