

## ЭКСТРАКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ИЗ НАФТЫ И КЕРОСИНА ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАМИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

© 2021 г. Linhai Liu<sup>1</sup>, Wenjing Xie<sup>1</sup>, Xunzheng Liu<sup>1</sup>, Hansun Fang<sup>2</sup>, Yangping Wen<sup>3</sup>, Chenhua Shu<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Environmental Science, Shangrao Normal University, Shangrao, 334001 China

<sup>2</sup> School of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, 330045 China

<sup>3</sup> Institute of Functional Materials and Agricultural Applied Chemistry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, 330045 China

\*E-mail: chenhuashu@hotmail.com

Поступила в редакцию 30 августа 2020 г.

После доработки 30 ноября 2020 г.

Принята к публикации 3 августа 2021 г.

Синтезирован ряд глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе триэтиламина (ТЭА) и ароматических кислот, который испытан в процессе экстракции азотсодержащих соединений модельной нефтяной фракции. Структуру полученных ГЭР охарактеризовывали с помощью методов ЯМР и ИК-спектроскопии. Исследованы факторы, оказывающие влияние на эффективность процесса экстракции и коэффициент распределения азотсодержащих соединений. Производительность процесса в присутствии ТЭА/*o*-гидроксibenзойной кислоты (*o*-ГБК) выше, чем при использовании ТЭА/бензойной кислоты (БК) и ТЭА/*o*-метилбензойной кислоты (*o*-МБК). Степень извлечения хинолина и индола при этом составляет 99.1 и 98.3% соответственно. Эффективность процесса практически не зависит от температуры и начального содержания связанного азота. Использование ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот позволяет легко регенерировать экстрагент. Их высокая эффективность при экстракции основных и нейтральных соединений азота обуславливает перспективность применения данных соединений в процессе деазотирования нефти, керосина и др. нефтяных фракций.

**Ключевые слова:** экстрактивная очистка, глубокий эвтектический растворитель, триэтиламин, ароматические кислоты

**DOI:** 10.31857/S0028242121050117

Соединения азота в нефтяных фракциях не только оказывают ингибирующее действие на катализаторы гидрообессеривания, но и приводят к загрязнению окружающей среды оксидами азота, которые образуются при горении топлива, поэтому в последние годы значительное внимание уделяется процессу деазотирования нефтяных фракций [1]. В нефтеперерабатывающей промышленности широко распространен процесс гидродеазотирования (ГДА). Недостаток процесса ГДА – низкая эффективность при удалении ряда гетероциклических соединений азота, таких как хинолин и индол, не позволяющая достичь требуемого содержания

азота в получаемом топливе. Кроме того, процесс ГДА осуществляют при повышенных давлении и температуре, что обуславливает высокие эксплуатационные затраты [2]. Именно поэтому большой интерес вызывают альтернативные процессы удаления азота, а именно экстракция [3], окисление [4], адсорбция [5] и биодеазотирование [6]. Среди перечисленных методов именно экстрактивное деазотирование представляется наиболее перспективным из-за возможности проведения процесса в мягких условиях и, как следствие, низких эксплуатационных расходах. Ранее в качестве экстрагентов в процессе деазотирования использовались орга-

нические растворители, такие как метанол и диметилсульфоксид, а также кислоты, например фосфорная или уксусная. Недостаток органических растворителей заключается в их высокой летучести и токсичности; кислоты, в свою очередь, обладают малой эффективностью при экстракции соединений, не имеющих основных свойств. Данный факт осложняет их промышленное применение в процессе экстрактивного деазотирования. Альтернативу органическим растворителям и кислотам составляют химически стабильные, нелетучие и удобные в обращении ионные жидкости, которые в последнее время получили широкое распространение в процессе экстрактивного деазотирования нефтяных фракций [7, 8]. Однако, высокая токсичность, низкая способность к биоразложению ряда ионных жидкостей, а также сложность получения, обуславливающая высокую стоимость, затрудняют в настоящее время их применение в промышленности [9]. Именно поэтому разработка новых экстрагентов для процесса деазотирования нефтяных фракций остается важной и сложной задачей.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР), являющиеся аналогом ионных жидкостей, представляют собой эвтектические смеси, состоящие из двух или более соединений, среди которых присутствуют доноры и акцепторы водородных связей. Данный тип растворителей обладает всеми положительными качествами ионных жидкостей, такими как химическая стабильность, низкая летучесть и технологичность, однако лишены недостатков, присущих им. Так, ГЭР получают из доступного дешевого сырья, при этом синтез представляет собой простое смешение двух или более веществ, не требующее дополнительной очистки продукта, благодаря чему достигается безотходность производства; кроме того данные растворители являются нетоксичными и биоразлагаемыми [10–12]. Благодаря этим преимуществам ГЭР используются в качестве катализаторов [13], в органическом синтезе [14], при экстракции [15] и в электрохимических процессах [16]. ГЭР также широко применяются при экстрактивном обессеривании нефтяных фракций, но практически не применяются при их экстрактивном деазотировании [17].

При синтезе ГЭР в данной работе использовали триэтиламин (ТЭА) в качестве акцептора водородных связей, а также бензойную кислоту

(БК), *o*-гидроксibenзойную кислоту (*o*-ГБК) или *o*-метилбензойную кислоту (*o*-МБК), соответственно, в качестве донора водородных связей. Три полученных растворителя применяли в процессе экстрактивного деазотирования модельной нефтяной фракции. Для описания структуры ГЭР использовали методы ЯМР и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС). Изучены факторы, влияющие на эффективность экстракции, коэффициент распределения экстрагируемых веществ, а также эффективность регенерации ГЭР.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

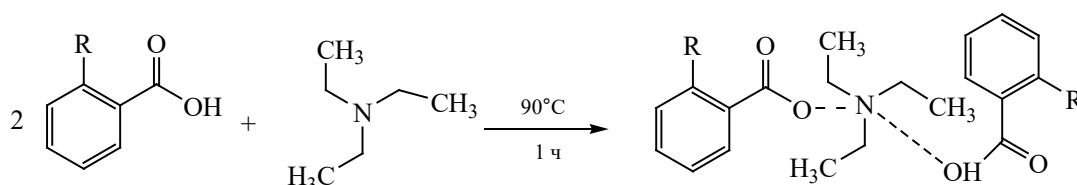
**Материалы.** Модельный образец нефти, содержащий 1000 ppm азотсодержащих соединений, получили при растворении хинолина (500 ppm) и индола (500 ppm) в *n*-октане. Хинолин (98%), индол (99%) и хлороформ-D ( $\text{CDCl}_3$ , 99.8%) предоставлены компанией Aladdin Reagent Co. Ltd. (Шанхай, Китай). ТЭА (99%), БК (99%), *o*-ГБК (99,5%), *o*-МБК (98%), *n*-октан (98%) приобретены в компании Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd. (Шанхай, Китай).

**Синтез ГЭР.** Методика синтеза ГЭР приведена на схеме 1. Процесс получения растворителя заключается в следующем: акцептор и донор водородной связи в соотношении 1:2 (мол.) поместили в реактор и интенсивно перемешали при температуре 90°C. Спустя несколько минут смесь переходит в жидкое состояние, после чего ее перемешивали в течение 1 ч до формирования однородной желтой жидкости.

Приведем две особенности синтеза ГЭР.

1. В качестве акцептора водородных связей могут быть использованы трибутиламин, тригексиламин и триоктиламин; однако результаты предварительных экспериментов свидетельствуют о том, что взаимная растворимость ГЭР и модельной нефтяной фракции возрастает с увеличением длины алкильной цепи в акцепторе водородных связей. Поскольку высокая взаимная растворимость затрудняет их разделение, в качестве акцептора водородной связи в данной работе был выбран более низкомолекулярный триэтиламин.

2. На основании результатов предварительных экспериментов установлено, что низкая температура (<90°C) приводит к неполному протеканию



R = H, OH, CH<sub>3</sub>.

Схема 1. Маршрут синтеза ГЭР.

реакции между акцептором и донором водородных связей, которые могут полностью реагировать при высокой температуре ( $\approx 90^\circ\text{C}$ ); поэтому дальнейшее повышение температуры для промышленного процесса экономически нецелесообразно – синтез в данной работе осуществляли при  $90^\circ\text{C}$ .

**Процесс экстрактивного деазотирования.** В реактор последовательно загружали модельную нефтяную смесь и ГЭР, после чего интенсивно перемешивали при заданной температуре до окончания протекания реакции. Отстаивание продукта в течение нескольких минут приводит к разделению нефтяной фазы и ГЭР. Содержание азота в продукте определяли с помощью газовой хроматографии. Эффективность экстракции ( $E$ , %) и коэффициент распределения ( $D$ ) рассчитывали по уравнениям (1) и (2) соответственно.

$$E = \frac{TN_1 - TN_2}{TN_1} \times 100, \quad (1)$$

$$D = \frac{E\% \cdot M_{\text{Oil/Des}}}{1 - E\%}, \quad (2)$$

где  $TN_1$  и  $TN_2$  – содержание азота в нефти до и после экстракции,  $M_{\text{Oil/DES}}$  – массовое отношение нефть/ГЭР.

**Методы анализа.** Содержание азота в модельной нефтяной фракции определяли методом газовой хроматографии на приборе, оборудованном пламенно-ионизационным детектором (GC-FID, 9790, Fuli) и капиллярной колонкой SE-54 (30 м  $\times$  0.25 мм  $\times$  0.25 мкм). При анализе использован программируемый нагрев колонки со  $100$  до  $280^\circ\text{C}$  со скоростью  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; температуру детектора и испарителя поддерживали на уровне  $280^\circ\text{C}$ .

Во всех случаях объем пробы для анализа составлял 1 мкл. Численное значение концентрации азота определяли как среднее между тремя измерениями (отклонение  $< 5\%$ ). Структуру ГЭР до и после экстракции исследовали методами Фурье-ИКС (Nicolet 6700) и ЯМР (Bruker Avance III 400).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование структуры ГЭР.** Для подтверждения полноты протекания реакции с образованием целевого продукта синтезированные ГЭР охарактеризовывали методами ЯМР и Фурье-ИКС. На рис. 1 приведены  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры образцов ТЭА/БК, ТЭА/*o*-ГБК и ТЭА/*o*-МБК. В ЯМР-спектрах образцов обнаружены следующие пики: ТЭА/БК,  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц): 1.64–1.68 (d, 9H), 2.73–3.59 (t, 6H), 7.25–7.47 (d, 2H), 7.56–7.76 (d, H), 8.05–8.15 (d, 2H), 10.87–11.23 (s, H). ТЭА/*o*-ГБК,  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц): 1.35–1.83 (d, 9H), 2.86–3.82 (t, 6H), 6.57–6.91 (t, 2H), 6.92–6.97 (d, H), 7.19–7.53 (m, H), 7.86–8.18 (s, H), 11.37–11.87 (s, H). ТЭА/*o*-МБК,  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц): 1.17–1.65 (d, 9H), 2.53–2.79 (t, 6H), 3.09–3.13 (q, 3H), 7.11–7.25 (t, 2H), 7.27–7.35 (t, H), 7.71–7.86 (d, H), 10.67–10.93 (s, H).

Данные ЯМР-спектроскопии ТЭА/*o*-ГБК анализировали следующим образом. Пики при  $\delta_{\text{H}} = 1.35\text{--}1.83$  и  $2.86\text{--}3.82$  ppm должны быть отнесены к протонам метила и метилена этильной группы в ТЭА соответственно. Пики при  $\delta_{\text{H}} = 6.57\text{--}6.97$ ,  $7.19\text{--}7.53$  и  $7.86\text{--}8.18$  ppm должны быть отнесены к *m*-, *n*-, *o*-протонам карбоксильной группы в бензольном кольце *o*-ГБК. Пики при  $\delta_{\text{H}} = 11.37\text{--}11.87$  ppm должны быть отнесены к протону карбоксильной группы в *o*-ГБК. Однако пик протона гидроксильной группы в *o*-ГБК отсутствует. Возможная причина этого заключается в том,

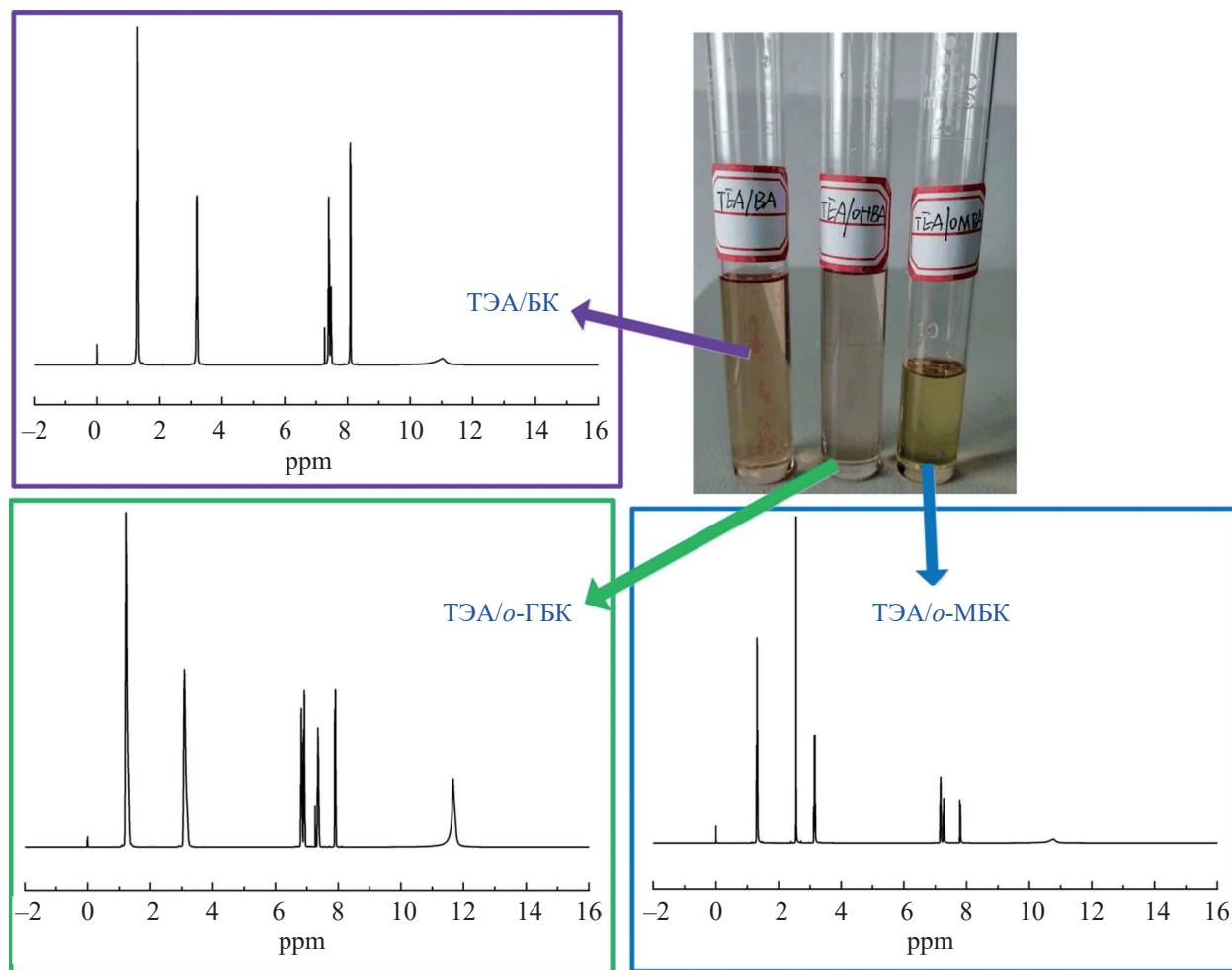


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры образцов ТЭА/БК, ТЭА/о-ГБК и ТЭА/о-МБК.

что используется дейтерированный протонный растворитель, и протон гидроксила может обмениваться с дейтерием вследствие его высокой активности. В то же время протон карбоксильной группы, который образует водородную связь с ТЭА, не может обмениваться с дейтерием.

На рис. 2 приведены Фурье ИК-спектры ТЭА/БК, ТЭА/о-ГБК и ТЭА/о-МБК. Пик поглощения при волновом числе  $3635\text{ см}^{-1}$  на рис. 2б соответствует валентным колебаниям связи О–Н. Полосы  $3060$  и  $3056\text{ см}^{-1}$  относятся к колебательному движению связей С–Н в бензольном кольце. Пик, лежащий в области  $2900\text{ см}^{-1}$ , отвечает валентным колебаниям в фрагментах  $-\text{CH}_3$  или  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Валентные колебания связей С=О проявляются в виде пиков при  $1706$ ,  $1704$  и  $1701\text{ см}^{-1}$ . Поглощение в диапазоне  $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям ароматического кольца. В области  $1250\text{--}$

$1030\text{ см}^{-1}$  проявляются валентные колебания связи С–N. Пики в районе  $700\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям С–Н связей в бензольном кольце. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и Фурье-ИКС согласуются между собой и соответствуют структурам ТЭА/БК, ТЭА/о-ГБК и ТЭА/о-МБК, что подтверждает образование целевых продуктов в виде гомогенной жидкости.

Кроме того, для установления механизма получения ГЭР были сопоставлены Фурье ИК-спектры ТЭА/о-ГБК и исходной о-ГБК. Как показано на рис. 2г, пик поглощения, соответствующий валентным колебаниям связи С=О, смещается от  $1657$  до  $1701\text{ см}^{-1}$  при переходе от о-ГБК к смеси ТЭА/о-ГБК. Сдвиг пика поглощения валентных колебаний С=О свидетельствует о возможном образовании водородной связи между ТЭА и о-ГБК.

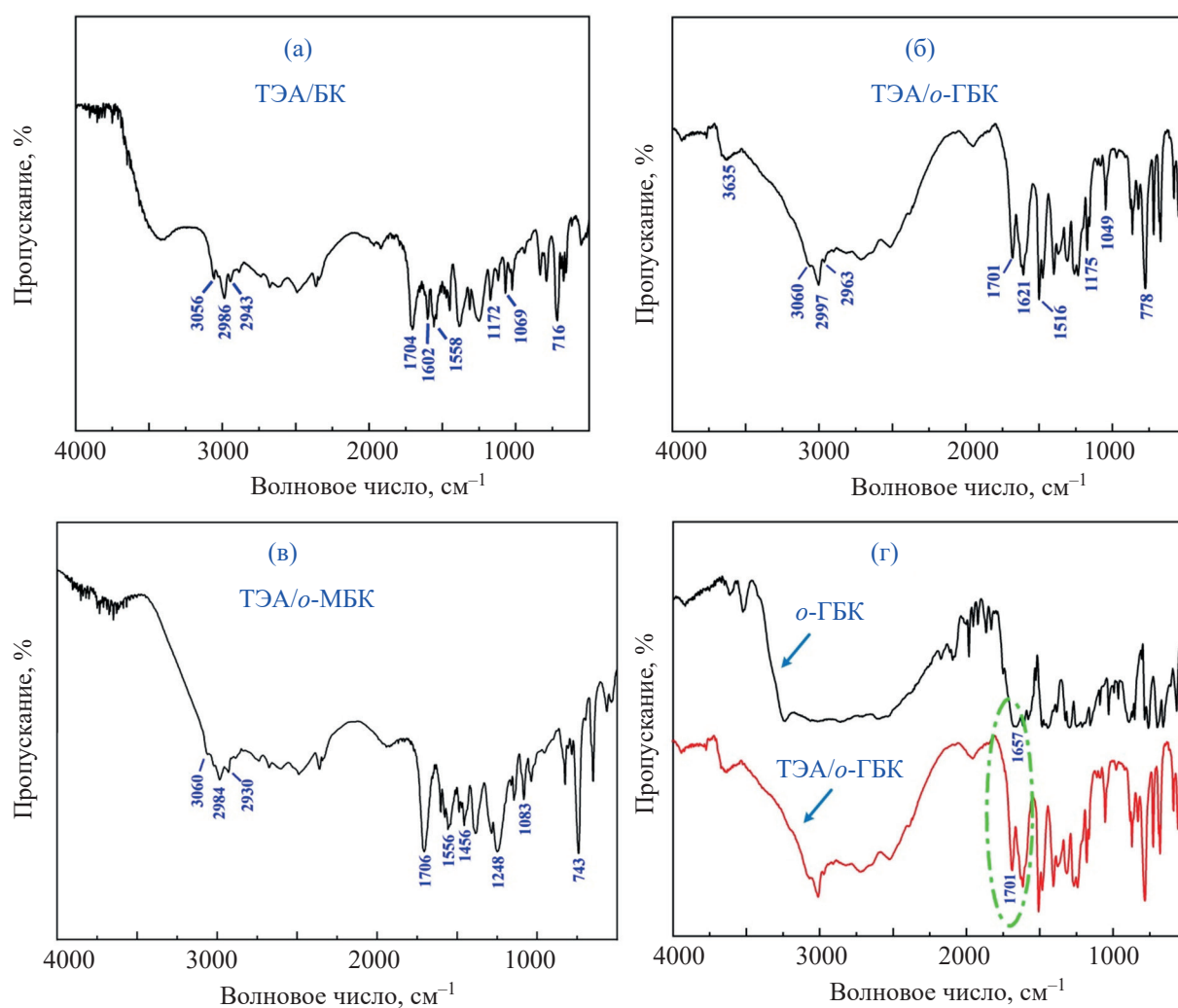


Рис. 2. Спектры Фурье-ИКС образцов ТЭА/БК, ТЭА/о-ГБК, ТЭА/о-МБК и о-ГБК (а-г).

**Влияние типа ГЭР.** Использование различных соединений в качестве доноров и акцепторов водородных связей оказывает влияние на ряд физико-химических свойств ГЭР, таких как плотность, вязкость и растворимость. В табл. 1 приведены характеристики трех полученных растворителей. Фи-

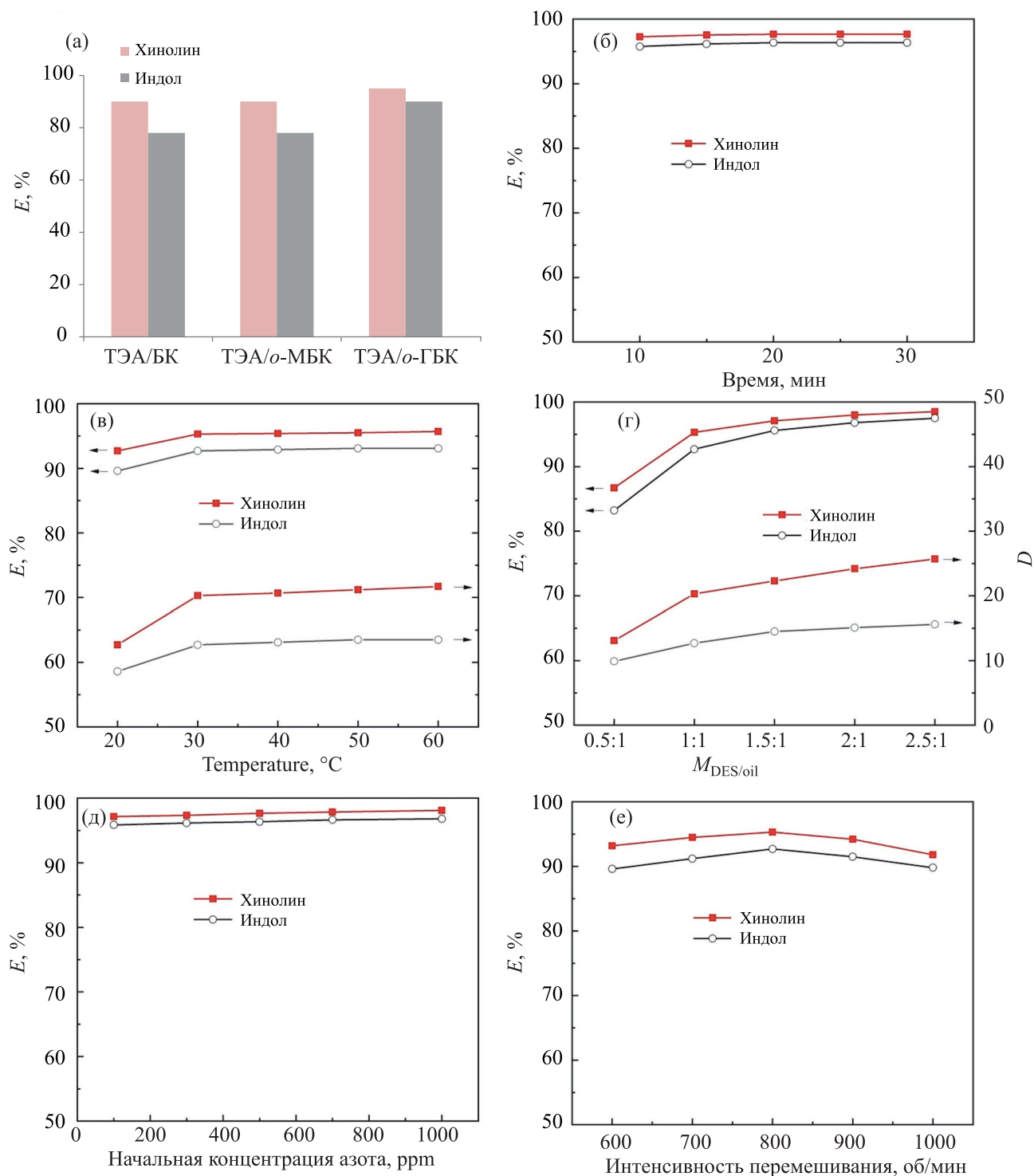
зико-химические свойства ГЭР определяют производительность процесса экстракции.

На рис. 3а показана эффективность экстракции различными растворителями. Наибольшую эффективность в изученной серии ГЭР демонстрирует образец ТЭА/о-ГБК (хинолин 95.3%; индол

Таблица 1. Физико-химические свойства трех ГЭР<sup>а</sup>

ГЭР	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, сПз	Растворимость модельной нефтяной фракции в ГЭР, %	Растворимость ГЭР в модельной нефтяной фракции, %
ТЭА/БК	1.06	269	3.07	0.38
ТЭА/о-ГБК	1.17	731	1.31	0.13
ТЭА/о-МБК	1.08	453	1.76	0.33

<sup>а</sup> Условия: 30°C и атмосферное давление.



**Рис. 3.** Зависимость эффективности экстракции от условий проведения процесса: (а) – тип ГЭР (при 30°C,  $M_{DES/oil} = 1:1$ , 20 мин, 800 об/мин); (б) – время процесса (ТЭА/о-ГБК, 30°C,  $M_{DES/oil} = 1:1$ , 800 об/мин); (в) – температура процесса (ТЭА/о-ГБК,  $M_{DES/oil} = 1:1$ , 20 мин, 800 об/мин); (г) – соотношение  $M_{DES/oil}$  (ТЭА/о-ГБК, 30°C, 20 мин, 800 об/мин); (д) – начальное содержание азота (ТЭА/о-ГБК, 30°C,  $M_{DES/oil} = 1:1$ , 20 мин, 800 об/мин); (е) – скорости перемешивания (ТЭА/о-ГБК, 30°C,  $M_{DES/oil} = 1:1$ , 20 мин).

92.7%), затем идет ТЭА/о-МБК (хинолин 87.7%; индола 79.3%) и ТЭА/БК (хинолин 87.5%; индола 78.6%). Эффективности экстракции системами ТЭА/о-МБК и ТЭА/БК практически не отличаются. Согласно предыдущим исследованиям [18], экстрактивное деазотирование глубокими эвтектическими растворителями происходит именно за счет водородных связей. Гидроксильная группа в о-ГБК способствует образованию водородных связей между ГЭР и соединениями азота, благодаря чему ТЭА/о-ГБК оказывается более эффективным растворителем, чем ТЭА/о-МБК и ТЭА/БК. Кроме того, исходя из данных, приведенных в табл. 1, взаимная растворимость ТЭА/о-ГБК и нефтяной фракции ниже, чем с другими образцами в серии. Все вышеприведенные результаты указывают на то, что ТЭА/о-ГБК является отличным экстрагентом азотсодержащих соединений. Именно поэтому ТЭА/о-ГБК был выбран для нахождения оптимальных условий для выделения соединений азота. Также стоит отметить, что при использовании всех трех растворителей эффективность экстракции хинолина была выше эффективности экстракции индола.

**Влияние времени реакции.** Время достижения равновесия в процессе экстракции является важным показателем для промышленности. На рис. 3б показано изменение эффективности экстракции во времени. Данный показатель практически не изменяется во временном интервале от 10 до 30 мин, что свидетельствует о достижении равновесия в течение 10 мин. Быстрое достижение равновесного состояния необходимо при промышленной реализации процесса. В данной работе для обеспечения полного экстрагирования азотсодержащих соединений процесс осуществляли в течение 30 мин.

**Влияние температуры реакции.** Температура реакции всегда играет важную роль в процессе экстракции. При исследовании влияния температуры на эффективность экстракции и коэффициент распределения температуру изменяли в диапазоне от 20 до 60°C. Из рис. 3в следует, что при относительно низких температурах нагревание реакционной массы приводит к повышению эффективности процесса и коэффициента распределения. Так, при увеличении температуры с 20 до 30°C эффективность экстракции хинолина возрастает с 92.7 до 95.3%, а индола – с 89.6 до 92.7%, при этом коэф-

фициент распределения повышается с 12.7 до 20.3 и с 8.6 до 12.5 для хинолина и индола соответственно. Возможная причина заключается в уменьшении вязкости ГЭР с увеличением температуры реакции, благодаря чему увеличивается скорость массопереноса и повышается как эффективность экстракции, так и коэффициент распределения [19]. При температурах выше 30°C эти параметры практически не меняются. В целом, как эффективность экстракции, так и коэффициент распределения мало зависят от температуры процесса в исследуемом интервале, поэтому ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот можно использовать в широком диапазоне температур.

**Влияние массового отношения ГЭР и нефти.** Количество используемого ГЭР также оказывает большое влияние на эффективность экстракции и коэффициент распределения. На рис. 3г отражено влияние массового отношения ГЭР и нефти ( $M_{DES/oil}$ ) на данные показатели. Эффективность экстракции возрастает при увеличении соотношения  $M_{DES/oil}$ . Например, при повышении  $M_{DES/oil}$  с 0.5:1 до 1:1 эффективность экстракции хинолина и индола возрастают с 86.7 до 95.3% и с 83.2 до 92.7% соответственно. Дальнейшее увеличение количества ГЭР приводит к лишь незначительному повышению эффективности. Так, при возрастании  $M_{DES/oil}$  с 1:1 до 2.5:1 эффективность экстракции хинолина увеличивается с 95.3 до 98.5%, а индола – с 92.7 до 97.5%. Аналогично изменяется и коэффициент распределения при увеличении  $M_{DES/oil}$ . При изменении  $M_{DES/oil}$  с 0.5:1 до 2.5:1 коэффициент распределения хинолина и индола увеличиваются с 13.1 до 25.7 и с 9.9 до 15.6 соответственно. Хотя эффективность извлечения и коэффициент распределения увеличиваются с повышением доли ГЭР, необходимо учитывать затраты процесса. Именно поэтому для проведения остальных экспериментов было выбрано соотношение  $M_{DES/oil} = 1:1$ .

**Влияние исходной концентрации азота.** Содержание азота изменяется в зависимости от типа нефтяной фракции, поэтому для экстрагента важным свойством является применимость в широком диапазоне концентраций соединений азота. В данной работе была исследована зависимость эффективности экстракции от исходного содержания азота. Результаты данного исследования представлены на рис. 3д. Показано, что эффективность

экстракции как хинолина, так и индола остается практически постоянной в исследуемом диапазоне концентраций. То есть, полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность экстракции практически не зависит от исходного содержания азота в веществе. Таким образом, ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот могут быть использованы при деазотировании нефтяных фракций с различным содержанием соединений азота.

**Влияние скорости перемешивания.** Реакционная система представляет собой двухфазную систему нефть/ГЭР, обладающую определенной вязкостью. Скорость перемешивания может влиять на массообмен, протекающий в реакционной массе. Как показано на рис. 3е, эффективность экстракции хинолина и индола с увеличением скорости перемешивания сначала увеличивается, а затем уменьшается. Максимальная эффективность экстракции (хинолин – 95.3%, индол – 92.7%) достигается при скорости перемешивания 800 об/мин. Основным фактором, влияющим на процесс экстракции при низкой частоте вращения мешалки, является скорость массопереноса, которая увеличивается при интенсификации перемешивания. Однако слишком высокая скорость перемешивания, возможно, способствует разрушению агломератов ГЭР и соединений азота в нефтяной фракции и таким образом снижает эффективность экстракции.

**Многоступенчатая экстракция.** Для осуществления глубокого деазотирования в промышленном процессе необходима многоступенчатая экстракция. В этой работе модельный образец нефти многократно обрабатывали свежим ТЭА/*o*-ГБК в течение 20 мин. при температуре 30°C, с соотношением  $M_{DES/oil} = 1:1$  и при скорости перемешивания равной 800 об/мин. На первом этапе эффективность экстракции хинолина и индола составила 95.3 и 92.7% соответственно. На втором этапе эффективность экстракции хинолина и индола достигает 99.1 и 98.3%. Таким образом, остаточное содержание азота в образце оказалось ниже 10 ppm после двух стадий экстракции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот являются отличными экстрагентами для основных и неосновных азотсодержащих соединений.

**Регенерация ГЭР.** В данной части работы был изучен ТЭА/*o*-ГБК как типичный представитель

ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот. Отработанный растворитель регенерировали с помощью обратной экстракции с последующей перегонкой в роторном испарителе. Регенерацию экстрагента производили согласно следующей методике. Сначала к образцу отработанного ГЭР в соотношении 2:1 (об.) добавили смесь воды и этанола (1:1 об.). Затем для обратной экстракции азотсодержащих соединений из ГЭР к смеси добавили равный объем гексана. Процесс обратной экстракции повторяли трижды. Наконец, из регенерированного ГЭР удаляли воду и этанол с помощью роторного испарителя.

Структуры исходного и регенерированного ТЭА/*o*-ГБК исследовали методами Фурье-ИКС и ЯМР. Как видно из рис. 4а, все пики поглощения регенерированного ТЭА/*o*-ГБК практически полностью совпадают с пиками поглощения исходного ГЭР. Также из рис. 4б видно, что химические сдвиги исходного и регенерированного ГЭР согласуются между собой. Все это позволяет сделать вывод о сохранении структуры ГЭР в процессе регенерации. В дополнение была исследована экстрагирующая способность регенерированного ТЭА/*o*-ГБК. Отработанный растворитель регенерировали по приведенной выше методике и повторно использовали для экстрактивного деазотирования свежей порции модельного образца нефти. Всего в работе провели шесть циклов регенерации ГЭР. Как показано на рис. 5, эффективность экстракции хинолина и индола незначительно снижается после шести циклов регенерации: эффективность экстракции хинолина падает с 95.3 до 94.1%, а индола – с 92.7 до 91.5%. Данный результат свидетельствует высокой стабильности при регенерации ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот.

Таким образом, нами синтезирован ряд глубоких эвтектических растворителей при смешении ТЭА, который выступает в качестве акцептора водородной связи, и БК, *o*-ГБК или *o*-МБК – доноров водородной связи. Полученные ГЭР впервые использовали в процессе экстрактивного деазотирования модельной нефтяной фракции. Структура полученных образцов охарактеризована методами ЯМР и Фурье-ИК-спектроскопии. На основании Фурье-ИК-спектров высказано предположение о возможном формировании водородных связей между ТЭА и *o*-ГБК. Способность экстрагировать азотсодержащие соединения у образца ТЭА/*o*-ГБК



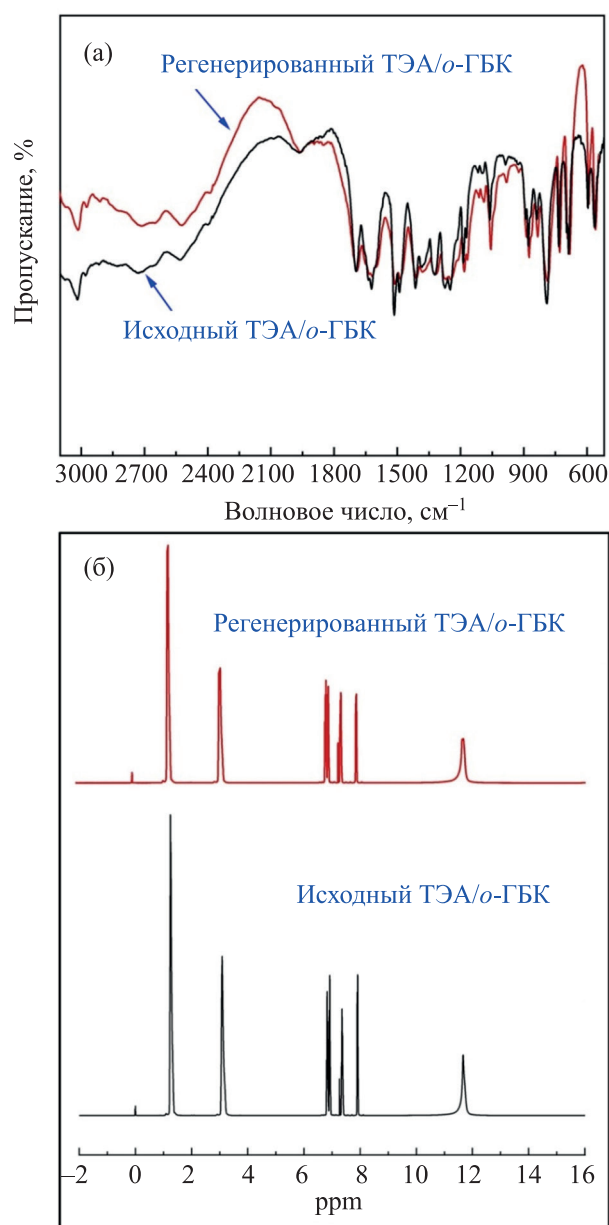


Рис. 4. Спектры исходного и регенерированного ТЭА/o-ГБК: (а) – Фурье-ИК-спектры; (б) – <sup>1</sup>H ЯМР-спектры.

выше по сравнению с образцами ТЭА/БК и ТЭА/o-МБК. При 30°C, соотношении  $M_{DES/oil} = 1:1$ , скорости перемешивания 800 об/мин и при продолжительности процесса 20 мин эффективность экстракции хинолина и индола за две стадии достигает 99.1 и 98.3% соответственно. Эффективность экстракции не зависит от температуры процесса и исходного содержания азота. Отработанный ГЭР может быть регенерирован с помощью обратной

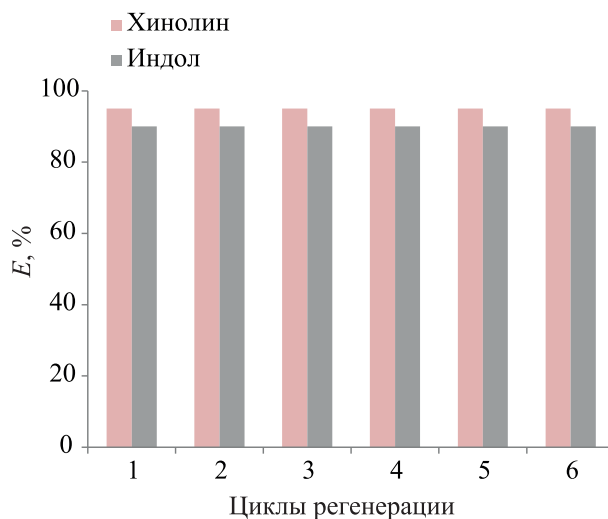


Рис. 5. Влияние числа циклов регенерации на эффективность экстракции ТЭА/o-ГБК (20 мин,  $M_{DES/oil} = 1:1$ , 800 об/мин).

экстракции с последующим выпариванием. Регенерированный ТЭА/o-ГБК сохраняет исходную структуру, а экстракционная способность снижается лишь в незначительной степени после шести циклов регенерации. Все полученные результаты свидетельствуют о том, что ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот являются отличными экстрагентами для основных и нейтральных азотсодержащих соединений и являются перспективными экстрагентами для процесса экстрактивного деазотирования нефтяных фракций. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на изучении механизма деазотирования, а также на деазотировании реальных нефтяных фракций.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Linhai Liu, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3227-9192>

Wenjing Xie, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8541-1703>

Xunzheng Liu, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1554-2833>

Hansun Fang, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6208-4236>

Yangping Wen, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7047-4533>

Chenhua Shu, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1226-0961>

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансируется Национальным фондом естественных наук Китая (№ 21666009), Естественно-научным фондом провинции Цзянси (№ 20171BAB203021), Национальной программой обучения студентов инновациям и предпринимательству (№ 202010416006) и программой обучения студентов инновациям и предпринимательству Педагогического университета Шангао (2020-СХ-01).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhadra B.N., Jhung S.H.* Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 259. UNSP 118021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118021>
2. *Abro R., Abro M., Gao S.R., Bhutto A.W., Ali Z.M., Shah A., Chen X.C., Yu G.R.* Extractive denitrogenation of fuel oils using ionic liquids: A review // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 93932–93946. <https://doi.org/10.1039/C6RA09370A>
3. *Warrag S.E.E., Darwish A.S., Abuhatab F.O.S., Adeyemi I.A., Kroon M.C., Al Nashef I.M.* Combined extractive dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: A parametric study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 11723–11733. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01360>
4. *Li B.L., Song H.Y., Han F.Q., Wei L.S.* Photocatalytic oxidative desulfurization and denitrogenation for fuels in ambient air over  $Ti_3C_2/g-C_3N_4$  composites under visible light irradiation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 269. Article 118845. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118845>
5. *Bhadra B.N., Jhung S.H.* Adsorptive removal of nitrogenous compounds from microalgae-derived bio-oil using metal-organic frameworks with an amino group // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 388. Article 124195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124195>
6. *Todescato D., Maass D., Mayer D., Oliveira J.V., de Oliveira D., de Souza S.M.A.G.U., de Souza A.A.U.* Optimal production of a rhodococcus erythropolis ATCC 4277 biocatalyst for biodesulfurization and biodenitrogenation applications // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2017. V. 183. P. 1375–1389. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2505-5>
7. *Gao S.R., Fang S.F., Song R.Z., Chen X.C., Yu G.R.* Extractive denitrogenation of shale oil using imidazolium ionic liquids // *Green Energy Environ.* 2020. V. 5. P. 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.04.002>
8. *Fan Y.C., Cai D.X., Zhang S.L., Wang H.Y., Guo K.G., Zhang L., Yang L.* Effective removal of nitrogen compounds from model diesel fuel by easy-to-prepare ionic liquids // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 222. P. 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.026>
9. *Chen B., Dong J.W., Li B., Xue C.Y., Tetteh P.A., Li D., Gao K., Deng X.Y.* Using a freshwater green alga *Chlorella pyrenoidosa* to evaluate the biotoxicity of ionic liquids with different cations and anions // *Ecotox. Environ. Safe.* 2020. V. 198. Article 110604. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110604>
10. *Khandelwal S., Tailor Y.K., Kumar M.* Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 215. P. 345–386. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.015>
11. *Zhang Q.H., Vigier K.D., Royer S., Jerome F.* Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/C2CS35178A>
12. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
13. *Liu B., Fu W.Z., Lu X.M., Zhou Q., Zhang S.J.* Lewis acid-base synergistic catalysis for polyethylene terephthalate degradation by 1,3-dimethylurea/ $Zn(OAc)_2$  deep eutectic solvent // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 3292–3300. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05324>
14. *Qin H., Hu X.T., Wang J.W., Cheng H.Y., Chen L.F., Qi Z.W.* Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications // *Green Energy Environ.* 2020. V. 5. P. 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.03.002>

15. Zurob E., Cabezas R., Villarroel E., Rosas N., Merlet G., Quijada-Maldonado E., Romero J., Plaza A. Design of natural deep eutectic solvents for the ultrasound-assisted extraction of hydroxytyrosol from olive leaves supported by COSMO-RS // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 248. Article 117054. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117054>
16. Bu X.D., Zhang Y.R., Sun Y.L., Su L.J., Meng J.N., Lu X.G., Yan X.B. All-climate aqueous supercapacitor enabled by a deep eutectic solvent electrolyte based on salt hydrate // *J. Energy Chem.* 2020. V. 49. P. 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.02.042>
17. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S. Ionic liquids as extractants of diesel sulfur compounds // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. P. 762–767. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070063>
18. Ali M.C., Yang Q.W., Fine A.A., Jin W.B., Zhang Z.G., Xing H.B., Ren Q.L. Efficient removal of both basic and non-basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 157–164. <https://doi.org/10.1039/C5GC01823D>
19. 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. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 312–322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.051>