

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ И СУДОВЫХ ТОПЛИВ ЭКСТРАКЦИОННЫМИ И КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ

Часть 1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ (Обзор)

©А. А. Гайле¹, А. В. Верещагин², В. Н. Клементьев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

² ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», г. Кириши Ленинградской обл.

E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 декабря 2018 г.

После доработки 29 января 2019 г.

Принята к публикации 4 февраля 2019 г.

В обзоре рассмотрены современные и перспективные экологические требования к качеству дизельных и судовых топлив. Обсуждены результаты исследований селективности и растворяющей способности ионных жидкостей по отношению к ароматическим углеводородам и гетероциклическим серо- и азотсодержащим соединениям, полученные с использованием газохроматографических данных о предельных коэффициентах активности компонентов модельных разделяемых систем в ионных жидкостях. Приведены экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в модельных системах насыщенный углеводород–серо- или азотсодержащее соединение ароматического характера–ионная жидкость, коэффициентах распределения и коэффициентах разделения компонентов. Рассмотрены преимущества и недостатки ионных жидкостей как экстрагентов при селективной очистке дизельных фракций и вакуумных газойлей с получением рафинатов, удовлетворяющих перспективным экологическим требованиям к дизельным и судовым топливам.

Ключевые слова: дизельная фракция; вакуумные газойли; экстракционная очистка; ионные жидкости; селективность; судовые топлива

DOI: 10.1134/S0044461819040017

Введение

Для производства автомобильных моторных топлив, к которым в настоящее время предъявляются жесткие экологические требования по содержанию серы и полициклоаренов, в промышленности применяются каталитические гидрогенизационные технологии. Получение компонентов судовых топлив с использованием в качестве сырья прямогонных дизельных фракций, газойлей вторичных процессов нефтепереработки (замедленного коксования, висбрекинга, каталитического крекинга) и вакуумных газойлей также возможно методом гидрооблагораживания.

Однако из-за низкого качества газойлей вторичных процессов нефтепереработки, повышенного содержания в них азотсодержащих соединений и смол, отравляющих и закоксовывающих катализаторы, а также гомологов бензотиофена и дибензотиофена с алкильными группами, экранирующими атом серы и создающими стерические препятствия при подходе молекул к активным центрам катализаторов, для протекания реакций гидрогенолиза требуются высокие давления и температуры, большой расход водорода, низкие объемные скорости подачи сырья и как следствие повышенные капитальные и эксплуатационные затраты.

В то же время если для автомобильных бензинов и дизельных топлив требования по содержанию общей серы очень жесткие (не более $10 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$) и их трудно выполнить альтернативными энергосберегающими методами, то даже перспективные экологические требования к судовым топливам значительно менее строгие, и их достижение реально с помощью экстракции.

Поэтому актуален поиск высокоселективных органических растворителей и ионных жидкостей для экстракционного удаления гетероатомных соединений и полициклоаренов из нефтепродуктов и разработка эффективных экстракционных технологий производства судовых топлив, удовлетворяющих перспективным экологическим требованиям.

Цель данной работы – обсуждение эффективности ионных жидкостей при экстракционном облагораживании дизельных фракций и вакуумных газойлей для производства судовых топлив. При этом не рассматривались многочисленные работы по экстракции бензола, толуола и ксилолов ионными жидкостями из катализаторов риформинга или экстрактивной ректификацией из пироконденсатов.

Современные и перспективные экологические требования к качеству дизельных и судовых топлив

В соответствии с экологическими требованиями Всемирной топливной хартии* установлены четыре категории качества автомобильных топлив:

категория 1 — рынки, на которых отсутствуют или минимальны требования к контролю характеристик выхлопных газов;

категория 2 — рынки со строгими требованиями к контролю характеристик выхлопных газов (требования Евро-1, Евро-2 или эквивалентные им требования);

категория 3 — рынки с повышенными требованиями к контролю характеристик выхлопных газов (Евро-3, Евро-4, US California LEV или эквивалентные им требования);

категория 4 — рынки с высочайшими требованиями к контролю характеристик выхлопных газов, с контролем оксидов азота NO_x и размера частиц на входе в системы очистки выхлопа (требования

Евро-4, Евро-5 US California LEV-II, US EPA Tier 2 или эквивалентные им).

В соответствии с требованиями Евро-5 содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 10 ppm , а содержание полициклоаренов — $2 \text{ мас}\%$. Еще более жесткие ограничения установлены в Швеции в дизельных топливах класса 1 для городских условий: содержание серы $1 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$, общее содержание аренов не более $5 \text{ мас}\%$, в том числе полициклоаренов $0.02 \text{ мас}\%$.

При сгорании топлив, содержащих сераорганические соединения, образуется токсичный диоксид серы (ПДК $0.5 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$). Кроме того, образующиеся оксиды серы отравляют катализаторы нейтрализаторов отработавших газов на основе благородных металлов, обеспечивающих восстановление еще более токсичных оксидов азота (ПДК $0.04 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$) до азота. Снижение содержания серы в дизельном топливе с 49 до $6 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ приводит к повышению конверсии NO_x почти в 2 раза. Срок эффективного действия каталитической системы по очистке отработавших газов должен соответствовать сроку службы автомобилей, т. е. обеспечивать пробег $250\text{--}300$ тыс. км [1, 2].

Повышенное содержание ароматических углеводородов в моторных топливах, в особенности полициклоаренов, нежелательно по нескольким причинам [3]: во-первых, увеличивается канцерогенная опасность отработавших газов из-за образования канцерогенных и мутагенных химических соединений [бенз(а)пирена, дибенз(а, h)антрацена, нитро- и N-нитрозопроизводных аренов]; во-вторых, повышенное содержание аренов приводит при сгорании топлива к усиленному образованию оксида углерода и сажи (так, добавление к дизельному топливу $2 \text{ мас}\%$ фенантрена повышает содержание твердых частиц в выхлопных газах на 30% [4]); в-третьих, из-за усиленного нагарообразования, ухудшения отвода тепла через стенку двигателя и повышения максимальной температуры во фронте пламени увеличивается содержание NO_x в выхлопных газах, например, при добавлении $2 \text{ мас}\%$ фенантрена к дизельному топливу на 19% [5]; в-четвертых, из-за низких и даже отрицательных значений цетановых чисел полициклоаренов снижаются цетановые индексы и цетановые числа дизельных топлив, что приводит к трудностям запуска двигателя, к износу его деталей, повышенному расходу топлива, к необходимости использования дорогостоящих цетаноповышающих присадок [6].

Экологические требования к судовым топливам менее жесткие, чем к дизельным топливам. Около 90% продаваемого судового топлива содержит

* URL: https://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide_Fuel_Charter_5ed_2013.pdf/ Сайт ACEA — European Automobile Manufacturers' Association, 2013 (дата обращения: 16.02.2019).

3.5 мас% серы при мировом объеме потребления 3–4 млн баррелей в сутки высокосернистого мазута, что составляет около половины объема его производства [7]. На судовые топлива приходится около 40% выбросов оксидов серы от общего объема при использовании нефтепродуктов. Морской транспорт обеспечивает около 80% мировых перевозок товаров [8]. Потребность мирового торгового флота в бункерных топливах быстро возрастает с 180–210 в 2006 г. до 382–405 в 2020 г., а к 2050 г. может увеличиться до 543 млн т [9]. В России объем производства судового топлива в 2017 г. составил 10.8 млн т, или на 9.8% больше по сравнению с 2016 г. [10].

В соответствии с Правилами предотвращения загрязнения атмосферы с судов,* принятыми Международной конвенцией, содержание серы в судовых топливах должно быть снижено с 3.5 до 0.5 мас% к началу 2020 г. В зонах особого контроля за выбросами серы, к которым относятся Балтийское и Северное моря, побережье США и Канады, допустимое содержание серы в судовом топливе снижено до 0.1 мас% с 2015 г. По Техническому регламенту Таможенного союза ТР ТС 013/2011** судовое топливо должно содержать не более 1.5 мас% с 01.01.2013 и не более 0.5 мас% серы с 01.01.2020. Судовые маловязкие топлива выпускаются в России по ТУ 38.101567 трех видов: с массовой долей серы не более 0.5, 1.0 и 1.5 мас%.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 54299–2010 «Топлива судовые. Технические условия» выпускается четыре марки судовых маловязких топлив с кинематической вязкостью при 40°C, мм²·с⁻¹, и содержанием серы, мас%: DMX 1.4 — 5.5 и 1.0; DMA 2.0 — 6.0 и 1.5; DMZ 3.0 — 6.0 и 1.5; DMB 2.0 — 11.0 и 2.0.

Содержание ароматических углеводородов в судовых топливах не регламентируется, однако оно ограничено в связи с требованиями по значениям цетанового индекса, которые должны составлять для топлив марки DMX 45, DMA и DMZ-40, DMB не менее 35. Повышенное содержание аренов может также привести к завышенной плотности топлив и увеличению выбросов вредных веществ в отработавших

газах судовых двигателей, в том числе оксидов азота. В соответствии с Положением VI Международной конвенции МАРПОЛ 73/78*** с 01.01.2016 для двигателей новых судов норма составляет 3.4 г NO_x/кВт·ч в районах контроля выбросов; по сравнению с 2010 г. действующие нормы ужесточены на 80%.

По ГОСТ 10585–2013 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия», вступившему в силу с 2015 г., устанавливаются три марки мазута с различной вязкостью: флотский Ф5, топочный 40 и топочный 100.

Введение новых требований к судовым топливам с 2020 г. может привести к их дефициту около 48% от общего объема производства [8]. Рассматриваются различные варианты снижения выбросов вредных веществ силовыми энергетическими установками [7–9]:

— использование в качестве топлива сжиженного природного газа (СПГ) может снизить выбросы NO_x на 85–90%, SO₂ — практически полностью, CO₂ — на 15–20%; по пути переоборудования судов на СПГ пошла Южная Корея, однако пока он экономически нецелесообразен из-за более высоких цен на СПГ, необходимости переоборудования судовых двигателей, строительства или расширения терминалов, большего места, занимаемого емкостями с СПГ;

— установка на судах скрубберов для абсорбции оксидов серы и азота щелочной водой, однако пока скрубберы установлены лишь на 1% судов; кроме того ожидается, что Международная морская организация (ИМО) запретит сброс сернистых стоков в океан;

— использование маловязких дистиллятов, однако оно затратно для перевозчиков и потребует капитальных затрат для обеспечения совместимости мазутных двигателей с менее вязкими дистиллятами.

Таким образом, актуальная проблема — разработка эффективных гидрогенизационных и альтернативных технологий повышения качества судовых топлив, прежде всего снижения содержания в них серы.

В промышленности для производства дизельных и судовых топлив получили применение гидрогенизационные процессы обессеривания и деароматизации, однако они имеют следующие недостатки [3]: использование дорогих катализаторов и водорода, который становится все более дефицитным на НПЗ; необходимость блоков очистки углеводородных и водородсодержащих газов от сероводорода и установок для переработки H₂S до серы или серной кислоты; удаление практически всех гетероатомных соединений, способных образовывать на металлических поверхностях защитные пленки, что приводит к ухудшению

* Приложение VI к конвенции МАРПОЛ-73/78 «Правила предотвращения загрязнения атмосферы с судов» («ANNEX VI OF MARPOL-73/78 «REGULATIONS FOR THE PREVENTION OF AIR POLLUTION FROM SHIPS»).

** Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС-013–2011).

*** International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL-73/78 — Marine Pollution).

противоизносных свойств топлив; очень жесткие условия процесса: высокое парциальное давление и расход водорода, низкая объемная скорость подачи сырья, повышенная температура, что приводит к большим капиталовложениям и удельным энергозатратам; желательность снижения конца кипения дизельной фракции для уменьшения концентрации гомологов дибензотиофена и как следствие сокращение ресурсов дизельного топлива; недостаточно эффективное удаление азотистых соединений, снижающих активность катализаторов; сокращение срока службы катализаторов при ужесточении условий процесса гидроочистки; часто недостаточное снижение содержания аренов в гидрогенизате; незначительное повышение или даже сохранение на прежнем уровне цетанового числа, что обусловлено частичной изомеризацией *n*-алканов, а также тем, что при гидрировании аренов цетановые числа повышаются не очень значительно.

В том же обзоре [3] рассмотрены альтернативные методы повышения качества дизельных топлив, которые могут быть использованы и при производстве судовых топлив: сернокислотная очистка, адсорбционные, окислительные методы с последующей экстракцией или адсорбцией образующихся сульфоксидов или сульфонов. Отмечена перспективность экстракционной технологии очистки нефтяных фракций от смол, полициклоаренов и гетероатомных соединений с использованием селективных органических растворителей, однако применение ионных жидкостей для этой цели в работе [3] не рассматривалось.

Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов

Селективность ионных жидкостей по отношению к ароматическим углеводородам и гетероатомным компонентам нефтяных фракций. Ионные жидкости — органические соли, находящиеся в жидком состоянии, известны с 1914 г. [11]. Однако бум публикаций, связанных с исследованием физико-химических свойств и направлениями использования ионных жидкостей, начался около 20 лет назад — число публикаций по этой тематике к концу 2014 г. превысило 46 тыс. [12]. Большая часть исследований связана с использованием ионных жидкостей в катализе и с определением физико-химических характеристик, в частности коэффициентов активности углеводородов и других органических веществ при бесконечном разбавлении в ионных жидкостях методом газожидкостной хроматографии.

Интерес к ионным жидкостям обусловлен их ценными свойствами: низким давлением насыщенного пара, поэтому их называют «зелеными» растворителями в отличие от традиционных летучих растворителей, достаточно высокой термической стабильностью, невоспламеняемостью [13]. Недавно опубликован обзор, касающийся воздействия ионных жидкостей на окружающую среду, их токсичности и биоразлагаемости [14].

Сведения о предельных коэффициентах активности веществ (γ_i^0) в растворителях, в том числе в 25 ионных жидкостях, опубликованные до 2007 г., приведены в справочнике*.

Предельные коэффициенты активности веществ в селективных растворителях давно предложено использовать для характеристики их экстракционной способности [15]:

— групповую селективность растворителей по отношению к аренам — по отношению коэффициентов активности гексана и бензола при бесконечном разбавлении $\gamma_{\text{Г}}^0/\gamma_{\text{Б}}^0$;

— растворяющую способность — величиной, обратной предельному коэффициенту активности бензола в растворителе $1/\gamma_{\text{Б}}^0$;

— селективность по молекулярным массам — по отношению предельных коэффициентов активности углеводородов-гомологов, например, гептана и гексана $\gamma_{\text{ГП}}^0/\gamma_{\text{Г}}^0$.

Предложенные критерии применимы не только для характеристики эффективности (максимальной групповой селективности и растворяющей способности, или «емкости») экстрагентов при выделении бензола и его гомологов из катализаторов риформинга и пироконденсатов в процессах экстракции и экстрактивной ректификации, но и при селективной очистке при производстве смазочных масел, а также при экстракционной очистке нефтяных фракций от полициклоаренов и гетероатомных соединений. Чем более селективен растворитель по отношению к бензолу при выделении его из смесей с насыщенными углеводородами, тем более селективен он к полициклоаренам и гетероциклическим соединениям ароматического характера, проявляющим более сильные электронодонорные свойства и образующим более стабильные π -комплексы с электроноакцепторными растворителями [16].

В отличие от групповой селективности желательное, чтобы селективность растворителей по молекулярным массам была низкой, в особенности при

* *Gmehling J., Menke J. Activity coefficients at infinite dilution: C₁–C₁₆. Chemistry Data Series. V. 9. Part 5. Oldenburg: DECHEMA, 2007. P. 1846–2447.*

очистке нефтяных фракций с широкими пределами кипения. В связи с возрастанием коэффициентов активности в гомологических рядах углеводородов при высокой селективности растворителей по молекулярным массам снижается селективность по отношению к ключевой, наиболее трудно разделяемой паре компонентов — низкокипящий циклоалкан–высококипящий ароматический углеводород (или алкилпроизводное гетероциклического соединения), и эффективность экстракционной очистки нефтепродуктов резко ухудшается.

При небольших различиях молекулярных масс селективных растворителей в качестве безразмерного критерия их эффективности при экстракции предложено использовать произведение групповой селективности на критерий растворяющей способности $\gamma_r^0/\gamma_b^0 \cdot 1/\gamma_b^0 = \gamma_r^0/(\gamma_b^0)^2$ [17]. Установлено, что между этим критерием и значениями энергетических затрат в процессе экстракции аренов из фракции катализата риформинга 62–140°C существует обратная пропорциональная зависимость [18, 19].

Методика определения и расчета удельных удерживаемых объемов и коэффициентов активности веществ при бесконечном разбавлении в растворителях приведена в трудах 3-го Международного симпозиума по газовой хроматографии, состоявшегося в Эдинбурге в 1960 г. [20]. Коэффициенты активности веществ при бесконечном разбавлении (или предельные коэффициенты активности) рассчитываются по формуле

$$\gamma_i^0 = \frac{RT}{M_s P_i^0 V_{gi}}, \quad (1)$$

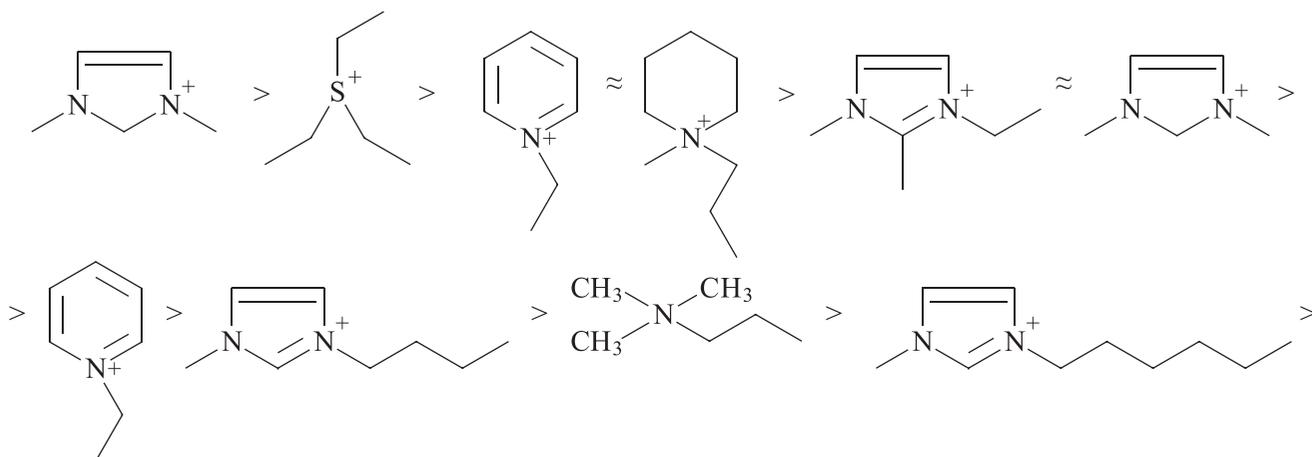
где R — универсальная газовая постоянная; T — температура колонки (K); M_s — молекулярная масса

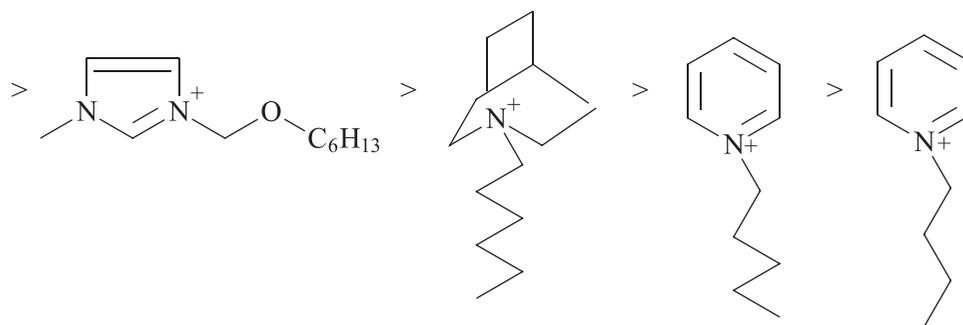
растворителя в составе неподвижной фазы; P_i^0 — давление насыщенного пара вещества при температуре колонки; V_{gi} — удельный удерживаемый объем растворенного вещества, т. е. истинный объем удерживания на 1 г растворителя, выражаемый в миллилитрах газа-носителя при 0°C и среднем давлении колонки.

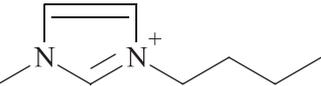
В табл. 1 приведены предельные коэффициенты активности гексана (γ_r^0), гептана ($\gamma_{гп}^0$), циклогексана ($\gamma_{цг}^0$), бензола (γ_b^0), рассчитанные значения селективности ионных жидкостей по отношению к системам гексан–бензол и циклогексан–бензол, а также критерии растворяющей способности и селективности по молекулярным массам. При отсутствии данных о предельных коэффициентах активности гексана и гептана групповую селективность ионных жидкостей характеризовали близкими по величине критериями — отношениями предельных коэффициентов активности n -алкана и арена с одинаковым числом углеродных атомов — гептана и толуола ($\gamma_{гп}^0/\gamma_{тол}^0$) или октана и этилбензола ($\gamma_{окт}^0/\gamma_{эб}^0$), а селективность по молекулярным массам — отношением предельных коэффициентов активности октана и гептана ($\gamma_{окт}^0/\gamma_{гп}^0$) или нонана и октана ($\gamma_{нон}^0/\gamma_{окт}^0$).

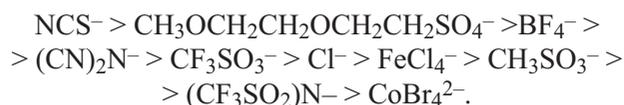
Экспериментальные данные о коэффициентах активности, полученные различными авторами, иногда не очень хорошо согласуются, например, результаты работ, относящиеся к ионным жидкостям № 18 и 31.

Влияние строения катионов на селективные свойства ионных жидкостей можно проследить по нескольким сериям с одним и тем же анионом. Так, в случае аниона $((CF_3SO_2)_2N)^-$ ионные жидкости по селективности к системе гексан–бензол с учетом температурной зависимости групповой селективности можно расположить в следующий ряд по характеру катиона:





При одинаковом катионе  ионные жидкости по селективности располагаются в следующий ряд в зависимости от характера аниона:



Как следует из данных табл. 1, по крайней мере первые 22 ионные жидкости более селективны по отношению к системе гексан–бензол по сравнению с сульфоланом — наиболее селективным органическим растворителем из применяющихся в промышленности. По значению комплексного критерия эффективности, учитывающего как групповую селективность, так и растворяющую способность, наиболее эффективны из промышленных селективных растворителей сульфолан и N-метилпирролидон. По критерию растворяющей способности некоторые ионные жидкости не уступают N-метилпирролидону, например № 30. Однако необходимо учитывать, что молярная масса бис(трифторметилсульфонил)имида триэтилсульфония выше, чем N-метилпирролидона, более чем в 4 раза. При больших различиях в молярных массах растворителей в качестве критерия растворяющей способности корректнее использовать величину удельного удерживаемого объема бензола, который для N-метилпирролидона выше в 4 раза, чем для ионной жидкости № 30, в соответствии с формулой (1).

В табл. 2 приведены предельные коэффициенты активности тиофена в ионных жидкостях, их селективность по отношению к системам гексан–тиофен ($\gamma_{\text{T}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$), циклогексан–тиофен ($\gamma_{\text{ЦГ}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$), бензол–тиофен ($\gamma_{\text{Б}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$) и критерии растворяющей способности ионных жидкостей по отношению к тиофену ($1/\gamma_{\text{T}}^0$). Предельные коэффициенты активности тиофена в ионных жидкостях, как правило, ниже, чем бензола. Это можно объяснить более высокой электронодонорной способностью молекулы тиофена из-за

сопряжения неподеленных электронных пар атома серы с двойными связями цикла и как следствие образованием более стабильных π -комплексов с электроноакцепторными растворителями. Кроме того, из-за наличия дипольного момента тиофен способен к ориентационному взаимодействию с полярными растворителями [75].

В связи с более сильным взаимодействием с полярными растворителями тиофен и бензолаги тиофена (бензотиофен, дибензотиофен) должны экстрагироваться эффективнее, чем соответствующие арены с тем же числом ароматических циклов. Чем более селективны ионные жидкости по отношению к аренам, тем селективнее они по отношению к тиофену.

Фазовые равновесия жидкость–жидкость в модельных системах насыщенный углеводород–гетероциклическое соединение–ионная жидкость. Наиболее жесткие требования к дизельным и судовым топливам предъявляются по содержанию серы, поэтому представляют интерес работы, в которых приведены экспериментальные данные о равновесии жидкость–жидкость в системах с ионными жидкостями и гетероциклическими сераорганическими соединениями, плохо подвергающимися гидрогенолизу при гидроочистке (табл. 3).

В табл. 3 приведены максимальные коэффициенты распределения гетероциклических сераорганических соединений и коэффициентов разделения при экстракции из смесей с алканами и циклоалканами ионными жидкостями. Высокие значения этих экстракционных характеристик при использовании большинства ионных жидкостей, в особенности при экстракции бензотиофена и дибензотиофена, свидетельствуют об их высокой эффективности при удалении гетероциклических соединений ароматического характера из нефтяных фракций.

При использовании одной и той же ионной жидкости, например тетрафторбората 1-метил-3-октил-имидазолия, максимальные коэффициенты разделения β_{max} при экстракции тиофена из смесей с алканами (опыты № 12, 14, 15, 20) выше, чем из сме-

Таблица 1
 Селективность и растворяющая способность ионных жидкостей по отношению к аренам

№ ионной жидкости	Ионная жидкость	T, °C	γ_{Γ}^0	$\gamma_{\text{ип}}^0$	$\gamma_{\text{с}}^0$	$\gamma_{\text{ип}}^0/\gamma_{\text{с}}^0$	$1/\gamma_{\text{с}}^0$	$\gamma_{\text{ип}}^0/\gamma_{\Gamma}^0$	$1/\gamma_{\text{с}}^0$	$\gamma_{\text{ип}}^0/\gamma_{\Gamma}^0$	Литературный источник
1	Тиоцианат 1-бутил-3-метилимидазолия	25	226	281	62.3	2.13	106.1	29.2	0.469	1.243	[21]
2	Тиоцианат 1-этил-3-метилимидазолия	25	327	475	113.9	3.43	95.3	33.2	0.292	1.453	[22]
3	Дицианамид 1-бутиронитрил-3-метилимидазолия	30	212.9	231.3	81.7	2.3	92.6	35.5	0.435	1.086	[23]
		50	144.7	196.7	58.9	2.2	65.8	26.8	0.455	1.359	[23]
4	Тетрафторборат 1-пропил-2,3-диметилимидазолия	30	364.4	644.7	149.2	4.24	85.9	35.2	0.236	1.769	[24]
5	Диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия	40	259.6	296.9	58.37	3.637	71.4	16.0	0.275	1.144	[25]
6	бис(Триформетилсульфонил)имидаг 1-бутиронитрил-3-метилимидазолия	30	126	134.1	55.4	1.8	70.0	30.8	0.556	1.064	[23]
		50	112.8	126.5	45.9	1.7	66.4	27.0	0.588	1.121	[23]
7	Тиоцианат 1-бутил-1-метилпиперидиния	45	124	170	39.9	1.9	65.3	21.0	0.526	1.371	[26]
8	Бромид 1-метакрилоилоксигексил-3-метилимидазолия	40	123	143.5	62.1	2.44	50.4	25.5	0.410	1.167	[27]
9	Дицианамид 2,3-диметилимидазолия	50	136.7	123	61.3	2.8	48.8	21.9	0.357	0.900	[23]
10	Нитрат 1-этил-3-метилимидазолия	50	—	433	116	4.88	48.5*	23.8	0.205	1.453**	[28]
11	Тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия	30	124.88	201.52	53.72	2.42	51.6	22.2	0.413	1.614	[29]
		30	101.4	153.5	70.55	2.127	47.7	33.2	0.470	1.514	[30]
12	Трифтортрис(перфторэтил)фосфат 1-(3-гидроксипропил)пиперидиния	35	37.9	57.6	22.3	0.903	42.0	24.7	1.107	1.520	[31]
13	Метоксигилсульфат 1,3-диметилимидазолия	50	170	377	106	4.3	39.5	24.7	0.233	2.218	[32]
14	Диметилфосфат 1-этил-3-метилимидазолия	40	138.7	162.5	53.9	3.51	39.5	15.4	0.285	1.172	[25]
15	2-(2-Метоксизетокси)этилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия	25	80.9	111	34.4	2.04	39.7	16.9	0.490	1.372	[33]
16	Триформетансульфонат 1-бутил-1-метилпиперидиния	25	55.8	71.5	25.7	1.41	39.6	18.2	0.709	1.281	[34]
17	Этилсульфат 1-этилметилимидазолия	30	106	227	56.7	2.73	38.8	20.8	0.366	2.142	[35]
		30	93.41	134.05	44.94	2.39	39.1	18.8	0.418	1.435	[29]

Таблица 1 (продолжение)

№ ионной жидкости	Ионная жидкость	T, °C	γ_{Γ}^0	$\gamma_{\text{ГП}}^0$	$\gamma_{\text{ДП}}^0$	γ_{E}^0	$\gamma_{\Gamma}^0/\gamma_{\text{E}}^0$	$\gamma_{\text{ДП}}^0/\gamma_{\text{E}}^0$	$1/\gamma_{\text{E}}^0$	$\gamma_{\text{ГП}}^0/\gamma_{\Gamma}^0$	Литературный источник
18	Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия	30	60.8	92.45	32.41	1.74	34.9	18.6	0.575	1.521	[36]
		30.2	132.86	259.08	62.53	2.2	60.4	28.4	0.455	1.950	[37]
19	Тетрафторборат 1-бутил-3-метилпиридиния	50	57	82.8	26.72	1.64	34.8	16.3	0.610	1.453	[38]
20	бис(Трифторметилсульфонил)-имид 1-бутиронитрил-2,3-диметилимидазолия	30	66.3	88.5	36.7	1.9	34.9	19.3	0.526	1.335	[23]
		50	54.3	67	28.3	1.71	31.8	16.5	0.585	1.234	[23]
21	Тетрафторборат 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолия	30	—	620.379	339.159	9.132	—	37.1	0.110	—	[39]
22	Дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия	45	61.6	91	25.8	1.87	32.9	13.8	0.535	1.477	[40]
23	Тозилат триэтилоксифосфония	25	48.8	35.2	22.5	1.53	31.9	14.7	0.654	0.721	[41]
24	Бромид 1-акрилоилоксипропил-3-метилимидазолия	50	163.29	168.15	141.32	5.51	29.6	25.6	0.181	1.030	[27]
25	Трифторацетат 1-этил-3-метилимидазолия	25	84.2	132.8	39.6	2.747	30.7	14.4	0.364	1.577	[42]
		50	81.5	—	46.1	2.8	29.1	16.5	0.357	—	[42]
26	Тиоцианат 1-гексил-3-метилимидазолия	25	—	81.4	28.2	1.91	—	14.8	0.524	—	[43]
27	Трифторметансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия	50	64.6	97.2	31.7	2.24	28.8	14.2	0.446	1.505	[44]
28	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1,3-диметилимидазолия ¹	30	39.9	66.3	22.5	1.34	29.8	16.8	0.746	1.662	
29	Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	25	41.6	55.9	20.6	1.55	26.8	13.3	0.645	1.344	[45]
		30	37.76	56.69	21.79	1.812	20.8	12.0	0.552	1.501	[46]
30	бис(Трифторметилсульфонил)имид триэтилсульфония	25	28.6	40.4	16.1	1.08	26.5	14.9	0.926	1.413	[47]
31	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-этилпиридиния	30	33.5	52.4	18.5	1.26	26.6	14.7	0.794	1.564	[32]
		30	13.82	29.34	11.45	1.5	9.2	7.6	0.667	2.123	[48]
32	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пропил-1-метилпиридиния	35	23.2	29.5	12.9	0.92	25.2	14.0	1.087	1.272	[49]
33	Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия	85	—	—	54.69	4.51	25.1***	12.1	0.222	1.439****	[50]

¹ Gmehling J., Menke J. Activity coefficients at infinite dilution: C₁-C₁₆ / Chemistry Data Series. V. 9. P. 5. Oldenburg: DECHEMA, 2007. P. 1846-2447.

Таблица 1 (продолжение)

№ ионной жидкости	Ионная жидкость	T, °C	γ_{Γ}^0	γ_{Π}^0	$\gamma_{\text{ИГ}}^0$	$\gamma_{\text{Б}}^0$	$\gamma_{\Gamma}^0/\gamma_{\text{Б}}^0$	$\gamma_{\text{ИГ}}^0/\gamma_{\text{Б}}^0$	1/ $\gamma_{\text{Б}}^0$	$\gamma_{\Pi}^0/\gamma_{\Gamma}^0$	Литературный источник
34	Тиоцианат N-гекселизоинолина	55	35.6	42.5	13.3	1.47	24.2	9.0	0.680	1.194	[51]
35	Тетрахлорферрат 1-бутил-3-метилимидазолия	25	—	—	—	0.77	23.6***	—	1.299	1.485****	[52]
36	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия	30	27.9	43.8	15.6	1.19	23.4	13.1	0.840	1.570	[35]
		50	24.9	37.1	13.5	1.21	20.6	11.2	0.826	1.490	[35]
37	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1,2-диметил-3-этилимидазолия	40.5	25.27	37.4	14.86	1.1	23.0	13.5	0.909	1.480	[53]
38	Тетрафторборат 1-гексил-3-метилимидазолия	25	22.1	31.2	12.9	0.96	23.0	13.4	1.042	1.412	[54]
		50	29.62	39.87	16.51	1.65	18.0	10.0	0.606	1.346	[29]
39	Метансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	85	—	—	35.18	3.08	20.2***	11.4	0.325	1.466****	[50]
40	бис(Трифторметилсульфонил)имид 4-метил-1-бутилпиридиния	25	15.4	20.4	8.93	0.683	22.5	13.1	1.464	1.325	[29]
41	Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилпиридиния	45	23.2	32.7	12.4	1.23	18.9	10.1	0.813	1.409	[55]
42	Гексафторфосфат 1-гексил-3-метилимидазолия	40	19.2	25.7	10.6	1.04	18.5	10.2	0.962	1.339	[56]
43	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-метил-3-бутилимидазолия	30 ¹	14	20.6	8.56	0.89	15.7	9.6	1.124	1.471	
		25	15.4	23	9.32	0.88	17.5	10.6	1.136	1.494	[57]
		50	12.8	15.5	6.7	0.8	16.0	8.4	1.250	1.211	[23]
44	Тетрацианоборат 1-этил-3-метилимидазолия	30	20.97	37.62	13.82	1.31	16.0	10.5	0.763	1.794	[58]
45	Метилсульфат 1,3-диметилимидазолия	30	113	301	140	7.27	15.5	19.3	0.138	2.664	[32]
46	Трифторметансульфонат 1-гексил-3-метилимидазолия	30	21.33	26.91	10.98	1.433	14.9	7.7	0.698	1.262	[59]
47	бис(Трифторметилсульфонил)имид триметилбутиламмония	25	19.85	31.23	5.76	1.37	14.5	4.2	0.730	1.573	[60]
48	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия	25	8.2	11.4	5.8	0.78	10.5	7.4	1.282	1.390	[61]
		25	8.33	10.3	5.5	0.674	12.4	8.2	1.484	1.236	[62]
		30	8.23	11.2	5.48	0.75	11.0	7.3	1.333	1.361	[63]

¹ Gmehling J., Menke J. Activity coefficients at infinite dilution: C₁-C₁₆ / Chemistry Data Series. V. 9. P. 5. Oldenburg: DECHEMA, 2007. P. 1846-2447.

Таблица 1 (продолжение)

№ ионной жидкости	Ионная жидкость	T, °C	γ_r^0	$\gamma_{\text{ГП}}^0$	$\gamma_{\text{С}}^0$	$\gamma_r^0/\gamma_{\text{С}}^0$	$\gamma_{\text{ГП}}^0/\gamma_{\text{С}}^0$	$1/\gamma_{\text{С}}^0$	$\gamma_{\text{ГП}}^0/\gamma_r^0$	Литературный источник
49	Этоксипилсульфат пиридиния	30	45.2	111	3.81	11.9	9.6	0.262	2.456	[32]
50	Гексафторфосфат 1-октил-3-метилимидазолия	50	10.6	13.7	0.99	10.7	6.7	1.010	1.292	[64]
51	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-оксиметил-3-метилимидазолия	25	8.36	10.6	0.802	10.4	6.8	1.247	1.268	[65]
52	Метилсульфат трибутилметилфосфония	35	10.3	13.5	1	10.3	5.5	1.000	1.311	[66]
53	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-хинуклидиния	50	6.714	8,908	0.66	10.2	7.2	1.515	1.327	[67]
54	Тетрафторборат 1-октил-3-метилимидазолия	30	13.24	16.69	1.28	10.3	6.7	0.781	1.261	[29]
55	бис(Трифторметилсульфонил)имид N-амил-пиридиния	30	9.78	16.5	0.98	10.0	7.5	1.020	1.687	[48]
56	Тозилат N-бутил-4-метилпиридиния	55	38.9	55	4.01	9.7	5.1	0.249	1.414	[68]
57	Диэтиленгликольмоноэтиловый эфир сульфат 1-метил-3-октилимидазолия	25	12.8	16.4	1.33	9.6	—	0.752	1.281	[69]
58	Тетрабромидкобальтат 1-бутил-3-метилимидазолия	25	—	—	1.44	9.29***	—	0.694	1.322****	[70]
59	бис(Трифторметилсульфонил)имид N-бутил-пиридиния	30	11.93	21.81	1.33	9.0	7.3	0.752	1.828	[48]
60	N-метилпириридон	30	14.2	17.7	1.08	13.1	7.9	0.926	1.246	[71, 72]
61	Сульфолан	30	72	99	2.43	29.6	13.9	0.412	1.375	[71, 73]

* $\gamma_{\text{ГП}}^0/\gamma_{\text{Тол}}^0$.** $\gamma_{\text{Окт}}^0/\gamma_{\text{ГП}}^0$.*** $\gamma_{\text{Окт}}^0/\gamma_{\text{Эб}}^0$.**** $\gamma_{\text{Нон}}^0/\gamma_{\text{Окт}}^0$.

Таблица 2
 Селективность ионных жидкостей по отношению к системам углеводород–тиофен ($\gamma_t^0/\gamma_{т^0}$)

Ионная жидкость	T, °C	$\gamma_{т^0}$	$\gamma_{т^0}/\gamma_{т^0}$	$\gamma_{нр^0}/\gamma_{т^0}$	$\gamma_{т^0}/\gamma_{т^0}$	$1/\gamma_{т^0}$	Литературный источник
Нитрат 1-этил-3-метилимидазолия	50	1.41	307.0	82.3	3.46	0.709	[28]
Тиоцианат 1-бутил-3-метилимидазолия	25	1.214	186	51.3	1.75	0.824	[21]
Тиоцианат 1-бутил-3-метилпиперидиния	45	1.10	112.7	36.3	1.73	0.909	[26]
Дцианамид 1-бутиронитрил-3-метилимидазолия	50	1.6	90.4	36.8	1.375	0.625	[23]
Бромид 1-метакрилоилоксигексил-3-метилимидазолия	50	1.50	82.0	41.4	1.627	0.667	[27]
бис(Трифторметилсульфонил)имидат 1-бутиронитрил-3-метилимидазолия	50	1.4	80.6	32.8	2.214	0.714	[23]
Бромид 1-акрилоилоксипропил-3-метилимидазолия	50	2.68	60.9	52.7	2.056	0.373	[27]
Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия	85	2.04	—	26.75	2.211	0.490	[50]
Дцианамид 1-бутил-3-метилимидазолия	45	1.14	54	22.6	1.64	0.877	[40]
Дцианамид 1-бутиронитрил-2,3-диметилимидазолия	50	2.3	59.4	26.7	1.217	0.435	[23]
Тозилаг триизобутилметилфосфония	25	0.901	54.2	25.0	1.698	1.110	[41]
Трифторметансульфонат 1-бутил-1-метилпиперидиния	25	1.02	54.7	25.2	1.382	0.980	[34]
Тиоцианат 1-гексил-3-метилимидазолия	25	1.24	65.6*	22.7	1.540	0.806	[43]
Трифтортрис(перфторэтил)фосфат 1-(3-гидроксипропил)-пиперидиния	35	0.888	42.7	25.1	1.02	1.126	[31]
Метансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	85	1.72	—	20.41	1.791	0.581	[50]
бис(Трифторсульфонил)имид 1-бутиронитрил-2,3-диметилимидазолия	50	1.4	38.8	20.2	1.221	0.714	[23]
Тиоцианат N-гексилизохинолиния	55	0.921	38.7	14.4	1.596	1.086	[52]
Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия	50	1.5	37.5	16.5	1.0	0.667	[23]
Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	25	1.14	36.5	18.1	1.36	0.877	[45]
бис(Трифторметилсульфонил)имид триэтилсульфония	25	0.926	30.9	17.4	1.166	1.080	[47]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пропил-1-метилпиперидиния	35	0.809	28.7	15.9	1.137	1.236	[49]
Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилпиперидиния	45	0.898	25.8	13.8	1.370	1.114	[55]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 4-метил-1-бутилпиперидиния	25	0.609	25.3	14.7	1.122	1.642	[74]

Таблица 2 (продолжение)

Ионная жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	γ_{T}^0	$\gamma_{\text{T}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$	$\gamma_{\text{HT}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$	$\gamma_{\text{HT}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$	$\gamma_{\text{E}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$	$1/\gamma_{\text{T}}^0$	Литературный источник
Диметилфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия	85	1.24	—	9.91	1.879	0.806	[50]	
бис(Трифторметилсульфонил)-имид 1-бутил-3-метилимидазолия	50	0.7	18.3	9.57	1.143	1.429	[22]	
бис(Трифторметилсульфонил)-имид 1-гексилхиноклидиния	50	0.597	11.3	7.92	1.106	1.675	[67]	
бис(Трифторметилсульфонил)-имид 1-гексилоксиметил-3-метилимидазолия	25	0.743	11.3	7.32	1.079	1.346	[65]	
Тетрафторборат 1-октил-3-метилимидазолия	50	0.8	8.38	4.88	0.75	1.250	[23]	
бис(Трифторметилсульфонил)-имид 1-октилхиноклидиния	50	0.518	8.08	5.55	1.066	1.931	[67]	

* $\gamma_{\text{HT}}^0/\gamma_{\text{T}}^0$.

Таблица 3
 Экспериментальные данные о равновесии жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах, включающих ионные жидкости и гетероциклические сераорганические соединения

№ опыта	Ионная жидкость	Разделяемая система	T, °C	K _{2max}	β _{max}	Литературный источник
1	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпиперидиния	Гептан–тиофен	25	2.64	62.9	[76]
2	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-4-цианопиридиния	Гептан–тиофен	35	1.93	62.2	[77]
3	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пропил-1-метилпиперидиния	Гептан–тиофен	25	2.50	60.3	[78]
4	Трифтортрис(перфторэтил)-фосфат 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпиперидиния	Гептан–тиофен	25	4.00	56.8	[79]
5	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-1-метилпиперидиния	Гептан–тиофен	25	3.08	49.9	[78]
6	Диэтилфосфат 1-этил-3-метилимидазолия	Гексан–тиофен	25	2.88	48.8	[80]
7	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия	Гексан–тиофен	25	1.80	43.8	[81]
8	Этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия	Гексадекан–тиофен	25	0.805	34.2	[82]
9	Метилсульфонат 1-этил-3-метилимидазолия	Гексадекан–тиофен	25	1.299	33.6	[82]
10	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-1-метилпиперидиния	Гептан–тиофен	25	3.28	29.6	[78]
11	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пентил-1-метилпиперидиния	Гептан–тиофен	25	2.49	26.7	[83]
12	Тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия	Гексадекан–тиофен	25	0.64	26.11	[84]
13	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-2,4-диметилпиридиния	Гексан–тиофен	25	3.59	22.1	[85]
14	Тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия	Гексан–тиофен	25	2.80	18.69	[86]
15	Тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия	Додекан–тиофен	25	1.00	17.62	[84]
16	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3,5-диметилпиридиния	2,2,4-Триметилпентан–тиофен	25	2.63	16.32	[87]
17	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3,5-диметилпиридиния	Гептан–тиофен	25	2.57	15.77	[87]
18	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-метил-3-октилимидазолия	Додекан–тиофен	25	1.39	14.23	[88]
19	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-метил-3-октилимидазолия	2,2,4-Триметилпентан–тиофен	25	3.04	14.17	[89]
20	Тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия	Гептан–тиофен	25	1.61	10.48	[84]
21	Тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия	Циклогексан–тиофен	25	1.90	8.50	[90]
22	Тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия	Метилциклогексан–тиофен	25	1.63	7.91	[90]

Таблица 3 (продолжение)

№ опыта	Ионная жидкость	Разделяемая система	T, °C	K _{2max}	β _{max}	Литературный источник
23	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-метил-3-октилимидазолия	Метилциклогексан-тиофен	25	2.16	7.00	[90]
24	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-метил-3-октилимидазолия	Циклогексан-тиофен	25	2.24	6.44	[88]
25	Диэтилфосфат трибутилэтилфосфония	Гептан-тиофен	35	2.69	6.0	[83]
26	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-1-метилпирролидиния	Гексадекан-бензотиофен	30	2.86	1892	[91]
27	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-1-метилпирролидиния	Гексадекан-бензотиофен	30	3.55	249.7	[91]
28	Тозилаг триизобутил(метил)фосфония	Гексадекан-бензотиофен	30	2.21	134.7	[91]
29	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-4-цианопиридиния	Гептан-бензотиофен	35	3.50	117.1	[77]
30	Этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия	Гексадекан-бензотиофен	25	0.634	95.0	[82]
31	Метилсульфонат 1-этилметилимидазолия	Гексадекан-бензотиофен	25	0.939	94.0	[82]
32	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пропил-1-метилпиперидиния	Гептан-бензотиофен	35	5.36	93.0	[78]
33	Метансульфонат тетрабутилфосфония	Гексадекан-бензотиофен	60	3.06	62	[91]
34	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пентил-1-метилпиперидиния	Гептан-бензотиофен	35	4.36	48.3	[82]
35	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-1-метилпирролидиния	Гексадекан-дибензотиофен	30	2.83	75.9	[91]
36	Метансульфонат тетрабутилфосфония	Гексадекан-дибензотиофен	60	3.96	59.7	[91]
37	Тозилаг триизобутил(метил)фосфония	Гексадекан-дибензотиофен	30	2.65	48.5	[91]
38	бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-1-метилпирролидиния	Гексадекан-дибензотиофен	30	1.88	36.4	[91]

сей с циклоалканами (№ 21, 22), что обусловлено более сильными индукционными взаимодействиями циклоалканов с ионными жидкостями и соответственно меньшими коэффициентами активности по сравнению с алканами. Удлинение алкильных заместителей в катионах ионных жидкостей при одинаковом анионе (опыты № 3, 5, 10) приводит к повышению растворяющей способности и $K_{2\max}$, но к снижению селективности к системе гептан–тиофен, характеризующейся значениями β_{\max} , по крайней мере в работе одних и тех же авторов [78].

Фазовые равновесия жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах *n*-гексадекан–азотсодержащее гетероциклическое соединение–ионная жидкость при 25°C исследованы в работе [92] (табл. 4).

Коэффициенты распределения азотсодержащих соединений ароматического характера и коэффициенты разделения при экстракции из смесей с алканами ионными жидкостями выше, чем для сераорганических гетероциклических соединений. Особенно высокая селективность ионных жидкостей по отношению к пирролу и индолину может быть объяснена образованием водородных связей.

Как известно, азотсодержащие соединения, в особенности азотистые основания, отравляют катализаторы гидроочистки, поэтому их удаление повышает эффективность процесса гидрообессеривания [93]. Так, хинолин, индол ингибируют гидродесульфуриза-

цию дибензотиофена даже при низкой концентрации в сырье [94, 95]. Кроме того, азотистые основания значительно ухудшают термическую стабильность топлив [96]. В связи с этим лимит по содержанию азота в дизельном топливе предлагается снизить с более чем 70 ppm до 0.1 ppm [97, 98].

Результаты экстракции пиридина из смеси с алканами или толуолом с использованием различных ионных жидкостей по литературным данным обсуждены в работе [92] (табл. 5).

Азотсодержащие соединения — сильнейшие ингибиторы гидрообессеривания, особенно 4,6-диалкилдибензотиофенов, для которых сначала протекает гидрогенизация ароматического кольца с последующим гидрогенолизом связи C–S в отличие от дибензотиофена, при гидроочистке которого доминирует прямой гидрогенолиз [105, 106]. Установлено, что азотистые соединения сильнее блокируют активные центры реакции гидрогенизации ароматических колец. Так, при содержании хинолина и карбазола 50 ppm конверсия дибензотиофена оставалась достаточно высокой, а конверсия 4,6-диметилдибензотиофена резко снижается даже при следовых количествах не только хинолина, но и 3-этилкарбазола с невысокой основностью [107, 108].

Экстракция пиридина из смесей с толуолом, например бис(трифторметилсульфонил)имидом 1-пентил-3-метилимидазолия, менее селективна, чем из

Таблица 4

Коэффициенты распределения азотсодержащих гетероциклических соединений K_2 и коэффициенты разделения β при их экстракции из смеси с *n*-гексадеканом ионными жидкостями при 25°C [92]

Ионная жидкость	Азотсодержащее соединение	K_2	β
Этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия	Пиррол	80.24–385.75	43146–481995
	Пиридин	2.26–3.17	571–3381
	Индолин	6.57–14.62	1664–10138
	Хинолин	2.21–2.70	353–1599
Этилсульфат 1-этил-3-метилпиридиния	Пиррол	100.52–430.67	14990–97820
	Пиридин	2.16–3.52	327–722
	Индолин	9.79–24.98	1867–6205
	Хинолин	3.25–4.42	491–2046
Метансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия	Пиррол	148.8–472.2	45808–286757
	Пиридин	1.64–6.46	897–1989
	Индолин	15.68–24.03	1736–16179
	Хинолин	2.84–4.2	685–3051

Таблица 5
 Экспериментальные данные по экстракции пиридина (2) из смесей с алканами (1) ионными жидкостями (3) при 25°C [92]

Ионная жидкость	Алкан	K_2	β	Литературный источник
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3,5-диметилпиридиния	Гексан	2.08–19	6.34–100.15	[99]
Тетрафторборат 1-октил-3-метилимидазолия	Гексан	1.35–6.46	3.3–53.65	[100]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-октил-3,5-диметилпиридиния	Гексан	1.51–9.14	2.97–36.77	[100]
Этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия	Гексан	1.02–3.02	5.17–316.25	[100]
Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	Гептан	1.52–7.38	4.0–61.0	[101]
Тиоцианат 1-этил-3-метилимидазолия	Гептан	1.12–4.82	6.8–1208.9	[102]
Метилфосфонат 1,3-диметилимидазолия	Гептан	0.61–1.19	6.3–49.6	[102]
Метансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия	Пентан	0.2–0.78	2.9–10.7	[103]
Этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия	Пентан	0.21–0.9	1.4–66.5	[103]
Этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия	Изооктан	0.48–0.95	5.9–40.8	[103]
Ацетат 1-этил-3-метилимидазолия	Пентан	0.76–1.64	2.6–6.4	[103]
Ацетат 1-этил-3-метилимидазолия	Изооктан	0.14–0.92	0.7–5.2	[103]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия	Гексан	1.81–6.2	7.39–157	[81]
Ацетат 1-этил-3-метилимидазолия	Гексан	0.89–2.12	5.16–670	[85]
Диэтилфосфат 1-этил-3-метилимидазолия	Гексан	1.27–5.13	6.66–103	[85]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пентил-3-метилимидазолия	Гексан	1.59–2.38	5.77–57.86	[104]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пентил-3-метилимидазолия	Гептан	1.44–2.37	5.49–65.79	[104]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пентил-3-метилимидазолия	Изооктан	1.7–2.9	7.98–63.89	[104]
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-пентил-3-метилимидазолия	Толуол	1.66–3.32	3.48–5.81	[104]

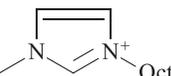
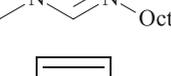
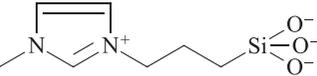
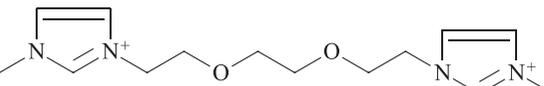
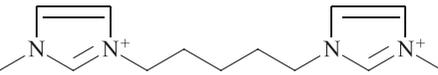
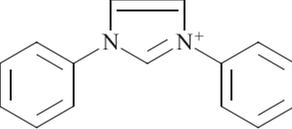
смесей с алканами, что обусловлено меньшими различиями коэффициентов активности компонентов системы толуол–пиридин в ионной жидкости.

Исследована эффективность 17 ионных жидкостей при экстракции азотсодержащих гетероциклических соединений из модельных смесей с гексадеканом–толуолом в массовом соотношении последних 1:1. Модельная смесь содержала в пересчете на азот, ppm: хинолин — 84, индол — 67, карбазол — 184 [109]

(табл. 6). Массовое соотношение сырье:ионная жидкость = 20:1, температура 30°C.

Степень извлечения индола и карбазола, образующих водородные связи с ионными жидкостями, значительно выше, чем хинолина. Ионные жидкости № 8 и 14 (табл. 6) оказались неселективными при экстракции азотсодержащих гетероциклических соединений.

Таблица 6
Степень извлечения азотсодержащих соединений при одноступенчатой экстракции ионными жидкостями [109]

№ ионной жидкости	Ионная жидкость		Степень извлечения, %			
	катион	анион	хинолин	индол	карбазол	суммарно по азоту
1		Cl	8.5	92.4	92.7	69.9
2		N(CN) ₂	11.4	72.7	77.2	58.5
3		Cl	0	86.5	83.3	61.5
4		2Cl	6.9	47.6	38.6	32
5		2Br	3	25.7	16.8	15
6		Br	13.9	70.8	72.8	56.5
7		Br	12.2	55.7	51.2	41.6
8	(Et) ₃ N ⁺ -Me	CH ₃ OCOO	0	0	0	0
9	(Et) ₃ N ⁺	CH ₃ COO	3.9	65.8	41.3	36.5
10	(Et) ₃ N ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO	12.5	99.2	76.3	64
11	(Et) ₃ N ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₄ COO	13	98	76.7	64.1
12	(Et) ₃ N ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₆ COO	8.1	94.4	93.4	70.6
13	(Oct) ₃ N ⁺ -Me	CH ₃ OCOO	13.3	76.9	73.7	58.1
14	(Me) ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₂ OH	HCO ₃	0	0	0	0
15	(Me) ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₂ OH	CH ₃ COO	2.9	62.4	38.8	4.2
16	(Me) ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₂ OH	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO	0	74.3	56	44.8
17	(Me) ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₂ OH	CH ₃ (CH ₂) ₄ COO	1	73.3	60.4	47.1

В той же работе [109] исследована экстракция азотсодержащих соединений еще из двух модельных смесей, включающих гексадекан-толуол (1:1 мас.), азотсодержащие соединения и бензотиофен (указано содержание в пересчете на азот и серу, ppm):

в смеси II: хинолин — 83, индол — 68, карбазол — 160, бензотиофен — 10 428;

в смеси III: анилин — 51, хинолин — 82, индол — 72, карбазол — 155, бензотиофен — 10 451.

Степень извлечения азотсодержащих соединений из модельных смесей II и III девятью ионными жидкостями при тех же условиях (массовое соотношение сырье:экстрагент = 20:1, 30°C) приведена в табл. 7.

Степень извлечения анилина, также способного к образованию водородных связей с ионными жидкостями, близка к степени извлечения индола, карбазола и значительно выше, чем хинолина.

Таблица 7

Степень извлечения азотсодержащих соединений при одноступенчатой экстракции из смесей II и III ионными жидкостями [109]

№ ионной жидкости*	Степень извлечения из смеси II, %				Степень извлечения из смеси III, %				
	хинолин	индол	карбазол	сумма по азоту	анилин	хинолин	индол	карбазол	сумма по азоту
1	2.0	94.1	85.1	64.9	87.7	5.6	92.3	81.5	67.2
3	0	87.1	84.6	62.6	82.2	0	81.0	77.6	61.3
9	3.7	62.4	40.5	35.5	70.4	3.0	63.4	38.9	40.1
10	12.5	98.5	72.5	62.2	91.1	11.3	99.2	73.8	67.1
11	12.8	97.3	71.3	61.4	91.9	12.5	99.1	73.7	67.5
12	7.9	94.2	90.5	69.2	88.7	8.0	92.7	92.0	72.6
15	2.2	63.2	37.2	33.6	34.9	1.2	63.6	37.2	34.0
16	0	72.6	52.5	42.9	47.0	0	82.8	42.4	41.8
17	2.0	66.1	61.1	46.2	39.5	2.6	78.0	48.1	42.5

* Нумерация ионных жидкостей соответствуют данной в табл. 6.

Коэффициенты распределения серо- и азотсодержащих соединений при экстракции из смесей с углеводородами октилсульфатом 1-бутил-3-метилимидазолия при массовом отношении к сырью 1:1 и комнатной температуре приведены в табл. 8 [110].

Как следует из данных табл. 8, насыщенные гетероатомные соединения экстрагируются ионной жидкостью из смесей с углеводородами труднее, чем

гетероциклические компоненты ароматического характера.

Сераорганические соединения с различным числом ароматических циклов и с алкильными заместителями при экстракции различными ионными жидкостями располагаются по величинам коэффициентов распределения и степени извлечения в аналогичный ряд [111–115].

Таблица 8

Коэффициенты распределения гетероатомных соединений при экстракции октилсульфатом 1-бутил-3-метилимидазолия [110]

Гетероатомное соединение	Углеводородные компоненты	Коэффициент распределения
Додекантиол	Изооктан/1-октен	0.1
Тетрагидротиофен	Изооктан/1-октен	0.4
Тиофен	Изооктан/1-октен	0.7
Бензотиофен	Додекан	1.6
Дибензотиофен	Додекан	1.9
4-Метилдобензотиофен	Додекан	1.3
4,6-Диметилдобензотиофен	Додекан	0.9
Пиперидин	Додекан	0.7
Пиридин	Додекан	2.9
Индол	Додекан	340

Так, в результате одноступенчатой экстракции бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом тригексилтетрадецилфосфония при 30°C и массовом отношении к сырью (додекану с содержанием серы 500 ppm) 1:3 степень извлечения сераорганических соединений следующая, мас%: дибензотиофен — 74.5, 4-метилдибензотиофен — 72, 4,6-диметилдибензотиофен — 70.9, бензотиофен — 69.3, тиофен — 66, 3-метилтиофен — 62.1 [114]. Однако при четырехступенчатой экстракционной очистке дизельного топлива с содержанием серы 600 ppm той же ионной жидкостью при аналогичных параметрах степень удаления серы составляет лишь 61%. Пониженные показатели очистки дизельного топлива можно, по-видимому, объяснить наличием в нем гомологов и бензологов тиофена с более длинными алкильными заместителями, а также насыщенных сераорганических соединений, которые хуже удаляются при экстракции.

Более селективная ионная жидкость — тиоцианат 3-бутил-4-метилтиазолия обеспечивает более высокую степень извлечения сераорганических соединений из модельных смесей с н-октаном, например, для дибензотиофена 77% при тех же условиях экстракции, что и в предыдущей статье. Однако при четырехступенчатой экстракции из дизельного топлива содержание серы снижается с 600 до 220 ppm, степень удаления серы 63.3% [113].

Одноступенчатая экстракция дибензотиофена из смесей с додеканом восемнадцатью ионными жидкостями исследована в работе [116]. В табл. 9 приведены значения коэффициентов распределения и степень извлечения дибензотиофена при использовании восьми наиболее эффективных из этих растворителей

при массовом соотношении к сырью 1:1 и температуре 30°C.

Зависимость степени извлечения дибензотиофена из смесей с додеканом при экстракции ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия [BMIM]⁺ с различными анионами исследована в [117]. При массовом отношении ионных жидкостей к сырью (додекану с содержанием серы 500 ppm) 1:5 и температуре 60°C остаточное содержание серы в рафинате в зависимости от аниона, ppm: [PF₆]⁻ — 440, [CF₃SO₃]⁻ — 430, [BF₄]⁻ — 420, [Cl]⁻ — 410 (80°C), [MeSO₄]⁻ — 410, [MeSO₃]⁻ — 410, [OcSO₄]⁻ — 350. В той же работе приведены результаты многоступенчатой экстракционной очистки дизельного топлива с содержанием серы 375 ppm при тех же условиях октилсульфатом 1-бутил-3-метилимидазолия [BMIM][OcSO₄] и для сравнения кислотой Льюиса [BMIM][Cl]/AlCl₃ (0.35/0.65) (табл. 10).

Как следует из данных табл. 10, кислота Льюиса [BMIM][Cl]/AlCl₃ (0.35/0.65) более эффективна, чем [BMIM][OcSO₄].

Экстракционная очистка дизельных фракций и вакуумных газойлей ионными жидкостями. Степень извлечения сераорганических соединений из дизельного топлива недостаточно высока даже при экстракции ионной жидкостью типа кислоты Льюиса. Например, при использовании тетрахлорферрата 1-бутил-3-метилимидазолия [BMIM][Cl]/FeCl₃ при массовом отношении к дизельному топливу с содержанием серы 128.8 ppm 1:3 и комнатной температуре в результате трехступенчатой экстракции содержание серы в рафинате снижается лишь до 73.6 ppm при степени извлечения 40.1 мас% [118].

Таблица 9

Результаты одноступенчатой экстракции дибензотиофена ионными жидкостями [116]

Ионная жидкость	К _{ДБТ}	Степень извлечения ДБТ, %
Тиоцианат 1-бутил-3-метилимидазолия	2.01	66.1
Дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия	1.9	66.1
Октилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия	1.64	63.6
Метилкарбонат трибутилметиламмония	—	61.9
Ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия	1.3	56.5
Диэтилфосфат 1-этил-3-метилимидазолия	1.24	53.9
Тетрафторборат 1-гексил-3-метилимидазолия	1.24	53.5
бис(Трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия	1.09	51.6
Метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия	1.06	50.2
Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	0.81	44.8

Таблица 10

Влияние числа ступеней экстракции на обессеривание ионными жидкостями [117]

Число ступеней экстракции	Содержание серы в рафинате, ppm	
	[BMIM][OсSO ₄]	[BMIM]Cl/AlCl ₃
1	320	220
2	280	160
3	260	130
4	235	75

Дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия более эффективен, чем дицианамид 1-этил-3-метилимидазолия, при экстракционном обессеривании дизельного топлива, несмотря на меньшую селективность, благодаря более высокой растворяющей способности. При массовом соотношении дицианамида 1-бутил-3-метилимидазолия и дизельного топлива 1:1 и температуре 25°C степень обессеривания составляет около 30% [119].

Исследована одноступенчатая экстракционная десульфуризация коммерческого дизельного топлива с содержанием серы 286 и 255 ppm эвтектическими растворителями, содержащими бромид тетраэтилфосфония и FeCl₃ в мольном соотношении 2:1 и 1.5:1. Степень обессеривания первого образца дизельного топлива при мольной доле экстрагента 0.54 составляет 33.0 и 22.8% соответственно, второго образца при мольной доле экстрагента 0.53 — 30.8 и 23.4% [120]. Меньшая степень извлечения сераорганических соединений из дизельного топлива по сравнению с дибензотиофеном и тиофеном (64 и 44% соответственно) объясняется наличием в реальном топливе алкилпроизводных тиофена, бензотиофена и дибензотиофена, имеющих более высокие коэффициенты активности в ионных жидкостях, в связи с чем они труднее экстрагируются.

В Институте нефтехимических процессов НАН Азербайджана морфолинформиатная ионная жидкость исследована в качестве экстрагента для селек-

тивной очистки масляной фракции 335–504°C. При соотношении экстрагента и сырья 3:1 и температуре 80°C получен рафинат с выходом 87%, имеющий индекс вязкости на 20–22 пункта выше, чем сырье, однако он возрастает лишь до 84 [121, 122]. Невысокие индексы вязкости рафината (около 76) достигаются и при селективной очистке масляных дистиллятов ионными жидкостями на основе N-метилпирролидона и муравьиной или уксусной кислотами [123].

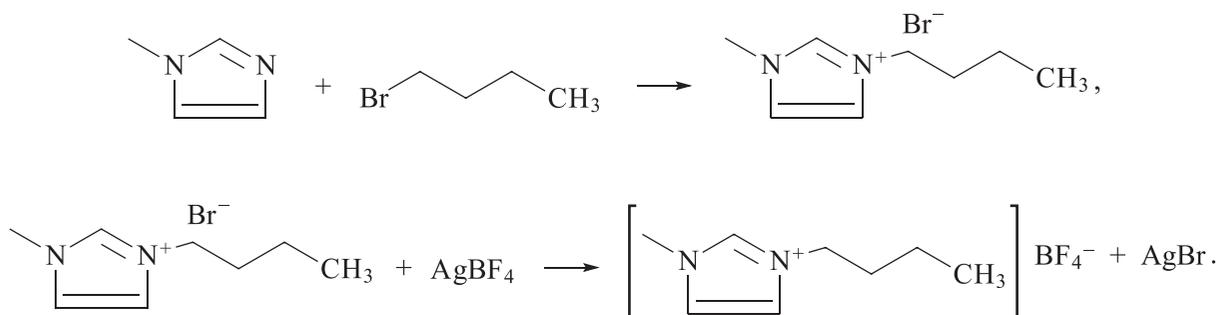
Ионные жидкости на основе муравьиной кислоты и диметиламина (или триэтиламина, морфолина, N-метилпирролидона, анилина), а также уксусной кислоты и морфолина (или N-метилпирролидона) исследованы теми же авторами для снижения количества аренов во фракции 234–306°C с целью получения основы гидравлического масла АМГ-10. Содержание аренов снижено с 17 до 2–4 об% при двухступенчатой экстракции в перекрестном токе [124].

Повышение эффективности обессеривания жидких топлив может быть достигнуто в результате предварительного окисления сераорганических соединений до сульфоксидов или сульфонов с их последующей экстракцией ионными жидкостями. Однако в связи с тем, что по вопросу окислительного обессеривания углеводородного сырья, в том числе с использованием ионных жидкостей в качестве экстрагентов образующихся сульфоксидов и сульфонов, опубликован ряд обзоров [125, библиография 202 источника; 126, библиография 194 источника], в данном обзоре окислительно-экстракционные методы повышения качества судовых и дизельных топлив не рассматриваются.

Направлениям использования ионных жидкостей, в том числе в качестве экстрагентов, посвящен ряд монографий и обзоров [11,13,14,127–131].

Недостатки ионных жидкостей как экстрагентов. Основной недостаток ионных жидкостей — сложность их получения и очистки, отсутствие производства в промышленном масштабе, а цены на них как на реактивы составляют 100–500 евро за 50 г [132].

Так, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия получают следующим образом с использованием малодоступных дорогих реагентов:



Другие недостатки ионных жидкостей рассмотрены в монографии [19]: низкая растворяющая способность высокоселективных ионных жидкостей, высокая селективность по молекулярным массам, высокая вязкость, снижающая КПД экстракторов [133–135]; недостаточно высокая термическая стабильность некоторых ионных жидкостей [136–138]. Физико-химические свойства ионных жидкостей рассмотрены в обзоре [139] и справочной литературе*.

Методы регенерации ионных жидкостей. Регенерация ионных жидкостей может быть проведена различными методами: водной экстракцией водорастворимых ионных жидкостей (например, формиата морфолина [140] или ацетата N-метилпирролидина [141]) из экстракционной фазы; реэкстракцией аренов и гетероатомных соединений из экстракционной фазы низкокипящими насыщенными углеводородами, например гексаном, при использовании в качестве экстрагентов бис(трифторметилсульфонил)имида 1-алкил-3-метилимидазолия [142]; при значительных различиях в температуре кипения компонентов экстракта и ионных жидкостей и при условии высокой термической стабильности экстрагентов — ректификацией экстракционной фазы.

Заключение

Ряд ионных жидкостей проявляют более высокую селективность по отношению к аренам и гетероатомным соединениям при экстракционном выделении их из смесей с насыщенными углеводородами, чем наиболее селективный промышленный экстрагент — сульфолан. Однако эффективность экстракционной очистки дизельных фракций и вакуумных газойлей, степень извлечения нежелательных компонентов зависит также от растворяющей способности ионных жидкостей, которую с учетом их повышенной молекулярной массы корректнее оценивать с использованием метода ГЖХ по величине удельного удерживаемого объема бензола при фиксированной температуре, а не по величине, обратной предельному коэффициенту активности бензола.

Необходимо продолжение исследований эффективности ионных жидкостей при экстракционной очистке дизельных фракций и вакуумных газойлей по следующим направлениям:

— определение селективности ионных жидкостей по отношению к насыщенным сераорганическим соединениям — диалкилсульфидам и тиацикланам;

* *Решетов С. А., Фролова А. К., Крутинова О. Н.* Банк данных по физико-химическим свойствам ионных жидкостей и их смесей: Учеб. пособие. М.: МИТХТ, 2011. 40 с.

— исследование возможности получения судовых топлив с содержанием серы не более 0.5 и 0.1 мас% экстракционной очисткой прямогонных нефтяных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки (висбрекинга, замедленного коксования, каталитического крекинга) без их предварительной гидроочистки;

— исследование процесса многоступенчатой противоточной экстракции, так как эффективность очистки зависит и от обычно высокой вязкости ионных жидкостей, влияющей на КПД контактных устройств;

— разработка процессов производства и очистки селективных ионных жидкостей в промышленных масштабах.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Гайле Александр Александрович, д.х.н., профессор, профессор кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

Верецагин Андрей Витальевич, зам. технического директора, ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7666-8013>

Клементьев Василий Николаевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9246-298X>; Researcher ID: <http://www.researcherid.com/rid/I-1610-2016>; SCIENCE INDEX SPIN-код: 4761-5087

Список литературы

- [1] *Донченко В. В., Кунин Ю. И., Кузьмин Д. М.* // Мир нефтепродуктов. 2006. № 1. С. 3–5.
- [2] *Vinper A. B.* // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2005. № 3. С. 33–34.
- [3] *Гайле А. А., Сайфидинов Б. М.* Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива. СПб: СПбГТИ(ТУ), 2009. 112 с.
- [4] *Vinper A. B.* // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2005. № 4. С. 28–29.
- [5] *Магарил Е. Р.* Экологические свойства моторных топлив. Тюмень: Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т, 2000. 171 с.

- [6] Лахова А. И., Петрова А. Н., Петров С. М., Баранов Д. М. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 14. С. 99–103.
- [7] Руис-Кабреро Х., Говиндахари Х., Морено Р. // ТЭК России. 2017. № 7. С. 8–12.
- [8] Титов А. // Нефтегаз. вертикаль. 2017. № 9. С. 20–22.
- [9] Андрианов В. // Нефтегаз. вертикаль. 2014. № 4. С. 60–64.
- [10] Нефтеперерабатывающие предприятия // ТЭК России. 2018. № 1. С. 13–17.
- [11] Plechkova N. V., Seddon K. R. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 123–150.
- [12] Deetlefs M., Fanselow M., Seddon K. R. // RSC Adv. 2016. V. 6. N 6. P. 4280–4288.
- [13] Zhao H., Xia S., Ma P. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. V. 80. N 10. P. 1089–1096.
- [14] Costa S. P. F., Azevedo A. M. O., Pinto P. C. A. G., Saraiva M. L. M. F. S. // Chem. Sus. Chem. 2017. V. 10. N 11 P. 2321–2347.
- [15] Феттер Г., Костерс В. К. // Тр. VI Междунар. нефт. конгресса. Вып. 2–4. М. ЦНИИТЭнефтегаз, 1965. С. 223.
- [16] Гайле А. А., Сомов В. Е., Камешков А. В. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: Учеб. пособие. 2-е изд., испр. и доп. СПб: Химиздат, 2018. 432 с.
- [17] Пульцин М. Н., Гайле А. А., Проскуряков В. А. // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 3. С. 751–752.
- [18] Павлова О. П., Гайле А. А., Проскуряков В. А., Клименко В. Л. // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 8. С. 2146–2147.
- [19] Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. СПб: Химиздат, 2008. 736 с.
- [20] Адлард Э., Кан М., Уитхем Б. // Газовая хроматография. Тр. III Междунар. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964. С. 334–361.
- [21] Domanska U., Laskowska M. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. N 5. P. 645–650.
- [22] Domanska U., Marciniak A. // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. N 5. P. 860–866.
- [23] Zhang J., Zhang Q., Qiao B., Deng Y. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. N 6. P. 2277–2283.
- [24] Wang M.-H., Wu J.-S., Wang L.S., Li M.-Y. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. N 4. P. 1488–1491.
- [25] Ge M.-L., Lu C.-Y., Liu X.-Y., Li X.-B., Chen J.-Y., Xiong J.-M. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 91. P. 279–285.
- [26] Domanska U., Krolikowska M. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. N 1. P. 124–129.
- [27] Mutelet F., Jaubert J.-N., Rogalski M., Harmand J., Sindt M., Mieloszynski J.-L. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. N 12. P. 3773–3785.
- [28] Sobota M., Dohnal V., Vrbka P. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. N 13. P. 4323–4332.
- [29] Foco G. M., Bottini S. B., Quezada N., Fuente J. C., Peterset C. J. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. N 3. P. 1088–1091.
- [30] Ge M.-L., Wang L.-S., Wu J.-S., Zhou Q. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. N 8. P. 1970–1974.
- [31] Marciniak A., Wlazlo M. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. N 20. P. 6990–6994.
- [32] Kato R., Gmehling J. // Fluid Phase Equilib. 2004. V. 226. N 1. P 37–44.
- [33] Letcher T.M., Domanska U., Marciniak V., Marciniak A. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. N 6. P. 587–593.
- [34] Domanska U., Redhi G. G., Marciniak A. // Fluid Phase Equil. 2009. V. 278. N 1–2. P. 97–102.
- [35] Krummen M., Wasserscheid P., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 1411–1417.
- [36] Zhou Q., Wang L.-S. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. N 5. P. 1698–1701.
- [37] Revelli A.-L., Mutelet F., Turmine M., Solimando R., Jaubert J.-N. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. N 1. P. 90–101.
- [38] Heintz A., Kulikov D. V., Verevkin S. P. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. N 6. P. 1526–1529.
- [39] Zhang Y., Wang L.-S., Li Y. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. N 10. P. 2887–2890.
- [40] Domanska U., Wlazlo M., Kaprinska M. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 417. P. 50–61.
- [41] Domanska U., Paduszynski K. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. N 6. P. 707–711.
- [42] Domanska U., Marciniak A. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. N 41. P.11984–11988.
- [43] Domanska U., Marciniak A., Krolikowska M., Arasimowicz M. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. N 7. P. 2532–2536.
- [44] Oliver E., Letcher T.M., Naidoo P., Ramjugernath D. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. N 1. P. 78–83.
- [45] Domanska U., Marciniak A. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. N 35. P.11100–11105.
- [46] Ge M. L., Wang L.-S., Li M., Wu J.-S. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. N 6. P. 2257–2260.
- [47] Domanska U., Marciniak A. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. N 6. P. 754–758.
- [48] Yan P.-F., Liu Q.-S., Yang M., Liu X.-M., Tan Z.-C., Welz-Biermann U. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. N 12. P. 1415–1422.
- [49] Domanska U., Paduszynski K. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. N 1. P. 1361–1366.
- [50] Martins M. A. R., Coutinho J. A. P., Pinho S. P., Domanska U. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 91. P. 191–203.
- [51] Krolikowska M., Karpinska M., Krolikowski M. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 62. P. 1–7.
- [52] Kozlova S. A., Verevkin S. P., Heintz A., Peppel T., Kockerling M. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. N 3. P. 330–333.

- [53] Heintz A., Kulikov D. V., Verevkin S. P. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. N 4. P. 894–899.
- [54] Letcher T. M., Soko B., Reddy P., Deenadayalu N. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. N 6. P. 1587–1590.
- [55] Marciniak A., Wlazlo M. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. N 9. P. 3208–3211.
- [56] Letcher T. M., Soko B., Remjugernath D., Deenadayalu N., Nevines A., Naicker P. K. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. N 3. P. 708–711.
- [57] Heintz A., Casas L. M., Nesterov I. A., Emelyanenko V. N., Verevkin S. P. // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. N 5. P. 1510–1514.
- [58] Yan P.-F., Yang M., Liu X.-M., Tan Z.-C., Welz-Biermann U. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. N 6. P. 817–822.
- [59] Yang X.-J., Wu J.-S., Ge M.-L., Wang L.-S., Li M.-Y. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. N 5. P. 1220–1222.
- [60] Heintz A., Vasiltsova T.V., Safarov J., Bich E., Verevkin S. P. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. N 2. P. 648–655.
- [61] Heintz A., Verevkin S. P., Ondo D. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. N 2. P. 434–437.
- [62] Letcher T.M., Marciniak A., Marciniak M., Domanska U. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. N 12. P. 1327–1331.
- [63] Kato R., Gmehling J. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. N 6. P. 603–619.
- [64] Olivier E., Letcher T. M., Naidoo P., Ramjugernath D. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. N 5. P. 646–650.
- [65] Domanska U., Marciniak A. // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 286. N 2. P. 154–161.
- [66] Letcher T. M., Reddy P. // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 260. N 1. P. 23–28.
- [67] Ayad A., Mutelet F., Negadi A., Acree Jr. W. E., Jiang B., Lu A., Wagle D. V., Baker G. A. // J. Mol. Liq. 2016. V. 215. P. 176–184.
- [68] Letcher T. M., Ramjugernath D., Krolikowski M., Laskowska M., Naidoo P., Domanska U. // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 276. N 1. P. 31–36.
- [69] Deenadayalu N., Thango S.H., Letcher T.M., Ramjugernath D. // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. N 5. P. 542–546.
- [70] Kozlova S. A., Verevkin S. P., Heintz A., Peppel T., Kockerling M. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. N 5. P. 1524–1528.
- [71] Гайле А. А., Парижева Н. В., Проскураков В. А. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 1. С. 191–194.
- [72] Гайле А. А., Залищевский Г. Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб: Химиздат, 2005. 704 с.
- [73] Гайле А. А., Сомов В. Е. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб: Химиздат, 2014. 392 с.
- [74] Domanska U., Marciniak A. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. N 12. P.1350–1355.
- [75] Блохин А. И., Зарецкий М. И., Стельмах Г. П., Эйвазов Т. С. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Светлый СТАН, 2001. 192 с.
- [76] Marciniak A., Krolikowski M. // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 321. P. 59–63.
- [77] Domanska U., Walczak K., Zawadzki M. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 69. P. 27–53.
- [78] Wlazlo M., Ramjugernath D., Naidoo P., Domanska U. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 72. P. 31–36.
- [79] Marciniak A., Krolikowski M. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 49. P. 154–158.
- [80] Rodriguez-Cabo B., Arce A., Soto A. // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 356. P. 126–135.
- [81] Rodriguez-Cabo B., Soto A., Arce A. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 57. P. 248–255.
- [82] Ramalingam A., Balaji A. // J. Mol. Liquids. 2015. V. 212. P.372–381.
- [83] Domanska U., Walczak K. // J. Solution Chem. 2015. V. 44. P. 382–394.
- [84] Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 966–972.
- [85] Rodriguez-Cabo B., Francisco M., Soto A., Arce A. // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 314. P. 107–112.
- [86] Alonso L., Arce A., Francisco M., Rodriguez O., Soto A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. N 5. P. 1729–1732.
- [87] Arce A., Francisco M., Soto A. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. P. 712–718.
- [88] Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 265–270.
- [89] Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. N 8. P. 1750–1755.
- [90] Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. N 6. P. 2409–2412.
- [91] Ahmed O. U., Mjalli F. S., Hadji-Kali M. K., Al-Wahabi T., Al-Wahaibi Y. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 421. P. 16–23.
- [92] Hizaddin H. F., Hadji-Kali M. K., Ramalingam A., Hashim M. A. // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 405. P. 55–67.
- [93] Almarri M., Ma X., Song C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V 48. P. 951–960.
- [94] Xiang C., Chai Y., Xing J., Liu Y.-Q. // Shiyou xuebao. Shiyou jiaogong = Acta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec. 2008. V. 24. N 2. P. 151–157.
- [95] Минаев П. П., Коклюхин А. С., Маслаков К. И., Никольшин П. А. // Катализ в пр-сти. 2017. Т. 17. № 1. С. 37–45.
- [96] Исаев А. Я., Аллахвердиев З. С., Тагиев В. И., Мамедова Г. Ф., Исмаилова М.М. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2015. № 2. С. 10–12.
- [97] Turaga U. T., Ma X., Song C. // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 265–275.
- [98] Anantharaj R., Banerjee T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 8705–8725.

- [99] *Francisco M., Arce A., Soto A.* // *Fluid Phase Equilib.* 2010. V. 294. P. 39–48.
- [100] *Alonso L., Arce A., Francisco M. A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. P. 3262–3267.
- [101] *Kedra-Krolik K., Mutelet M., Moise J.-C., Jaubert J.-N.* // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. P. 1559–1565.
- [102] *Kedra-Krolik K., Fabrice M., Jaubert J.-N.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 2296–2306.
- [103] *Ravilla U. K., Banerjee T.* // *Fluid Phase Equilib.* 2012. V. 324. P. 17–27.
- [104] *Rogosic M., Sander A., Pantaler M.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 76. P. 1–15.
- [105] *Yang H.* // *Fuel Process. Technol.* 2004. V. 85. N 12. P. 1415–1429.
- [106] *Serban M., Kocal J., Kokayeff P., Gesling C., Achantata S., Banerjee S.* // *Нефтегаз. технологии.* 2012. № 5. С. 78–82.
- [107] *Ho T. C.* // *J. Catal.* 2003. V. 219. N 2. P. 442–451.
- [108] *Ho T. C., Nguyen D.* // *J. Catal.* 2004. V. 222. N 2. P. 450–460.
- [109] *Laredo G. C., Likhanova N. V., Lijanovna J. V., Rodriguez-Heredia B., Castillo J. J., Perez-Romo P.* // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 130. P. 38–45.
- [110] *Ebber J., Wasserscheid P., Jess A.* // *Green Chem.* 2004. V. 6. N 7. P. 316–322.
- [111] *Nie Y., Chun-Xi, Wang Z.-H.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. N 15. P. 5108–5112.
- [112] *Nie Y., Li C., Meng H., Wang Z.* // *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89. N 10. P. 978–983.
- [113] *Dharaskar S. A., Wasewar K. L., Varma M. N., Shende D. Z., Yoo C. K.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 51. P. 19845–19854.
- [114] *Dharaskar S. A., Wasewar K. L., Varma M. N., Shende D. Z., Tadi K., Yoo C. K.* // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 123. P. 1–10.
- [115] *Ahmed O. U., Mjalli F. S., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al-Nashef I. M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 25. P. 6540–6550.
- [116] *Wilfred C. D., Kiat C. F., Man Z., Bustam M. A., Mutalib M. I. M., Phak C. Z.* // *Fuel Process. Technol.* 2012. V. 93. P. 85–89.
- [117] *Bosmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P.* // *Chem. Commun.* 2001. P. 2494–2495.
- [118] *Gao H., Xing J., Li Y., Li W., Liu Q., Liu H.* // *Separ. Sci. Technol.* 2009. V. 44. N 4. P. 971–980.
- [119] *Asumana C., Haque R., Yu L., Wu X., Chen X., Yu G.* // *Separ. Sci. Technol.* 2013. V. 48. N 17. P. 2582–2588.
- [120] *Gano Z. S., Mjalli F. X., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al-Nashef I. M.* // *Chem. Eng. Process.* 2015. V. 93. P. 10–20.
- [121] *Мамедов Р. Б., Самедова Ф. И., Ибрагимова М. Д., Азизов А. Г., Гасанова Р. З., Ахмедбекова С. Ф., Нагиев В. А.* // *Нефтеперераб. и нефтехимия.* 2009. № 6. С. 29–31.
- [122] *Ибрагимова М. Д., Самедова Ф. И., Азизов А. Г., Мамедов Р. Б., Нагиев В. А.* // *Нефтеперераб. и нефтехимия.* 2012. № 1. С. 12–15.
- [123] *Ибрагимова М. Д., Аббасов В. М., Нагиев В. А., Халилов А. Б., Юсифов Ю. Н., Абдуллаева Х. А.* // *Мир нефтепродуктов.* 2017. № 4. С. 21–26.
- [124] *Аббасов В. М., Ибрагимова М. Д., Алиева С. Г., Нагиев В. А.* // *Нефтеперераб. и нефтехимия.* 2016. № 12. С. 36–40.
- [125] *Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A., Koseoglu O. R.* // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 2011. V. 53. N 3. P. 199–255.
- [126] *Акопян А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А.* // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 4. С. 457–471 [*Акоруан А. В., Fedorov R. A., Andreev B. V., Tarakanova A. V., Anisimov A. V., Karakhanov E. A.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 529–542].
- [127] *Rogers R.D., Seddon K.R.* Eds. *Ionic liquids: industrial applications for green chemistry.* Washington: Am. Chem. Soc., 2002. 474 p.
- [128] *Асланов Л. А., Захаров М. А., Абрамычева Н. Л.* *Ионные жидкости в ряду растворителей.* М.: МГУ, 2005. 271 с.
- [129] *Kubota F., Goto M.* // *Solvent Extr. Res. Dev.* 2006. V. 13. P. 23–36.
- [130] *Плешкова Н. В., Седдон К. Р.* // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2005. Т. 19. № 3. С. 7–11.
- [131] *Han X., Armstrong D. W.* // *Accounts Chem. Res.* 2007. V. 40. N 11. P. 1079–1086.
- [132] *Охлобыстина А. В., Стороженко В. Н., Берберова Н. Т., Абдулаева В. Ф.* // *Современные технологии и научно-технические решения в добыче, переработке и транспортировке углеводородного сырья.* Науч.-техн. конф. мол. работников, посвященная 45-летию ООО «Газпром добыча Оренбург». Оренбург, 16–17 окт. 2013 г. М.: ООО Изд. дом Недра, 2013. С. 71–74.
- [133] *Pereiro A. B., Santamarta F., Tojo E., Rodríguez A., Tojo J.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. N 3. P. 952–954.
- [134] *Gomez E., Gonzales B., Calvar N., Tojo E., Dominguez A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. N 6. P. 2096–2102.
- [135] *Pereiro A. B., Verdía P., Tojo E., Rodríguez A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. N 2. P. 377–380.
- [136] *Domanska U.* // *Thermochim. Acta.* 2006. V. 448. N 1. P. 19–30.
- [137] *Domanska U., Laskowska M., Marciniak A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. N 2. P. 498–502.
- [138] *Award W. H., Gilman J. W., Nyden M., Harris R. H. Jr., Sutto T. E., Callahan J., Trulove P. C., DeLong H. C., Fox D. M.* // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 409. N 1. P. 3–11.

- [139] *Valderrama J. O., Sanga W. W., Lazzus J. A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 4. P. 1318–1330.
- [140] *Ибрагимова М. Д., Азизов А. Г., Мамедов Р. Б., Нагиев В. А.* // *Мир нефтепродуктов.* 2012. № 9. С. 18–20.
- [141] *Ибрагимова М. Д., Аббасов В. М., Халилов А. Б., Нагиев В. А., Алиева С. Г., Гусейнов Г. С., Сеидова С.А., Абдуллаева Х. А.* // *Нефтеперераб. и нефтехимия.* 2017. № 12. С. 41–45.
- [142] *Nancarrow P., Mustafa N., Shahid A., Varughese V., Zaffar U., Ahmed R., Akther N., Ahmed H., AlZubaidy I., Hasan S., Elsayed Y., Sara Z.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 43. P. 10843–10853.
-