УДК 665.6/.7:66.061.352

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ (обзор)

© О. Н. Катасонова, Е. Ю. Савонина, Т. А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19
E-mail: katasonova_ol@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2020 г.
После доработки 11 марта 2021 г.
Принята к публикации 26 марта 2021 г.

В нефти и нефтепродуктах сера встречается в виде различных соединений: меркаптанов, сероводорода, сульфидов, дисульфидов, производных тиофена, высокомолекулярных гетероциклических соединений и др. Доля элементной серы в нефтяном сырье весьма незначительна (до 0.1%). Сера оказывает негативное влияние на эксплуатационные и транспортные свойства нефти, поэтому содержание соединений серы в нефтепродуктах и товарной нефти строго регламентировано. В настоящее время для удаления соединений серы из нефтяного сырья применяется ряд методов, таких как гидроочистка, био- и окислительное обессеривание, экстракция, в том числе растворителями в сверхкритическом состоянии, адсорбция, алкилирование и т. д. В обзоре описаны особенности использования экстракционных методов для очистки нефтяного сырья от различных серосодержащих соединений. Особое внимание уделено анализу публикаций, посвященных использованию дешевых и доступных полярных органических растворителей и неорганических реагентов для извлечения серы и ее соединений как из модельных растворов, так и из нефтей и нефтяных фракций. Отмечена перспективность научных разработок в области поиска новых «зеленых» растворителей — ионных жидкостей и эвтектических смесей, позволяющих проводить очистку нефти от соединений серы. Как правило, для полной экстракционной очистки нефтяных образцов от серосодержащих соединений необходимо использовать многоступенчатую экстракцию.

Ключевые слова: *экстракция; полярные органические растворители; ионные жидкости; эвтектические растворители; соединения серы; обессеривание нефтепродуктов*
DOI: 10.31857/S0044461821040010

Введение

Одной из актуальных задач современной нефтяной отрасли является разработка новых технологий обессеривания нефти и нефтепродуктов, а также дальнейшее использование выделенных концентратов соединений серы при производстве различной продукции (кормов и удобрений, растворителей, красок, лекарственных препаратов, фунгицидов, пластмасс, автомобильных шин, моющих средств, присадок и т. д.).

В зависимости от месторождения добываемые нефти различаются содержанием и формами нахождения серы: от долей процента (легкие малосернистые нефти Северо-Западной Сибири, содержание серы менее 0.6%) до 6% (тяжелые высокосернистые нефти Уральских и Поволжских месторождений). Максимальное количество серы (14%) обнаружено

в нефти месторождения Роузл Пойнт (штат Юта, США) [1].

В последнее время в различных нефтедобывающих регионах мира наблюдается рост добычи высокосернистых и высоковязких нефтей. Стоимость высокосернистых нефтей на мировом рынке значительно ниже ее малосернистых аналогов, кроме того, ужесточаются технические требования к качеству нефтепродуктов. Наличие сернистых соединений негативно влияет на экологические, транспортные и эксплуатационные свойства нефти и нефтепродуктов. Агрессивные компоненты серосодержащих соединений нефти, а именно меркаптановая сера и сероводород, вызывают коррозию оборудования, смолообразование при переработке нефти, снижают стабильность топлива, а также обеспечивают специфический запах нефтепродуктов. Сульфиды, дисульфиды, производные тиофена, высокомолекулярные сернистые соединения в отличие от сероводорода и меркаптанов характеризуются более инертными свойствами, их содержание в топливных фракциях может достигать 80% [2, 3].

Горение соединений серы, присутствующих в жидком топливе, приводит к образованию оксида серы, загрязнению атмосферы, снижению эффективности топлива и эксплуатационных свойств двигателей. Поэтому содержание серы во многих нефтепродуктах строго регламентировано. В Европе принят стандарт для дизельного топлива Евро-5, ограничивающий содержание в нем серы до 0.001%.* Содержание и формы нахождения серы в различных фракциях нефти варьируются в зависимости от температуры кипения соответствующих фракций [4]. Алифатическая сера, которая содержится в дистиллятах до 350°C, практически отсутствует во фракциях газойля и гудрона, где преобладает ароматическая сера (тиофен и его производные). Процессы извлечения из нефти соединений серы, содержащих алифатическую серу, протекают легче, чем в случае ароматических соединений серы [5].

В настоящее время выделение серы происходит с использованием процессов гидрообессеривания, экстракции, адсорбции, окислительного обессеривания, алкилирования, выделения соединений серы с помощью биопрепаратов, сверхкритической воды, но ни один из перечисленных методов не является универсальным [5–15].

Экстракционное обессеривание основано на более высокой растворимости в соответствующем полярном растворителе соединений серы по сравнению с другими углеводородными соединениями [16]. Извлечение серы и ее соединений экстракцией представляет собой достаточно привлекательную и дешевую технологию благодаря мягким условиям проведения процесса (в отсутствие высоких значений температуры и давления), исходное сырье не подвергается химическому воздействию. Подбор экстрагента осуществляется в зависимости от типа извлекаемого соединения серы и физико-химических характеристик нефтепродуктов. Эффективность экстракции будет ограничиваться растворимостью сернистых соединений в экстрагенте. Кроме того, две жидкие фазы должны быть несмешивающимися, характеризоваться незначительными величинами вязкости для обеспечения эффективного перемешивания и массообмена. Экстрагент должен быть нетоксичен и экономичен, а также обладать антикоррозионными свойствами, термической и химической стабильностью. Температуры кипения растворителя и сернистых соединений, которые извлекаются из нефтяного сырья в процессе экстракции, должны различаться, что в свою очередь позволит восстановить растворитель дистилляцией и использовать его в последующем цикле очистки [5, 16, 17].

Практическое применение экстракционной технологии выделения серы из нефти затруднено ограниченным выбором селективных экстрагентов или их смесей. Как правило, степень обессеривания реальных нефтяных образцов составляет не более 50%, а для полной очистки нефти требуется несколько циклов экстракции, которые сопровождаются как потерями растворителя, так и низким выходом рафината.

Стоит отметить, что за последние 20 лет возросло количество публикаций, посвященных экстракции не только с использованием «классических» растворителей, но и с применением ионных жидкостей, эвтектических смесей, сверхкритической флюидной экстракции [18–26]. Применение последних трех экстракционных методов для извлечения соединений серы из нефти и нефтепродуктов находится на стадии исследования.

Цель обзора — анализ и обобщение информации о существующих экстракционных методах выделения соединений серы из нефти и нефтепродуктов. Отмечены достижения в области обессеривания нефти и нефтяных фракций полярными органическими растворителями, ионными жидкостями и глубокими эвтектическими растворителями за последние 20 лет.

* Directive 2009/30/EC of the European parliament and of the council of 23 April 2009. http://data.europa.eu/eli/dir/2009/30/2016-06-10

Экстракция соединений серы полярными органическими растворителями

Основная часть опубликованных исследовательских работ посвящена извлечению серы и ее соединений из модельных растворов, а также предварительно выделенных дизельных и газойлевых фракций (табл. 1). Обессеривание тяжелых, сернистых сырых нефтей и их тяжелых фракций является весьма сложной задачей, поскольку они характеризуются высокой вязкостью и температурой кипения, а также наличием большого количества сложных гетероатомных соединений [5].

Для выделения тиофенов и их производных из нефтяного сырья в качестве экстрагентов применяют апротонные растворители, к которым относятся ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид. Данные растворители отличаются низкой селективностью, высокой растворяющей способностью по отношению к ароматическим соединениям серы и способностью образовывать с ними стабильные π-комплексы [27]. В работах наиболее часто применяют N-метилпирролидон, поскольку данный экстрагент превосходит по емкости большинство других растворителей [28–34]. Однако при этом отмечается достаточно низкий выход рафинатной фракции. Так, в работе [28] описано, что в ходе трехступенчатой экстракционной очистки легкого вакуумного газойля с использованием N-метилпирролидона при массовом соотношении 2:1 в перекрестном токе содержание серы в рафинатах снижается с 1.65 до 0.35 мас% при выходе конечного продукта 39.6%.

Опубликован ряд работ, в которых проблему потери углеводородов решают путем добавления к нему со/антирастворителя или изменением температуры экстракции [29, 30]. Добавление воды или неполярного растворителя позволяет увеличить селективность растворителя и повысить выход рафината, но часто негативно влияет на степень извлечения серы из нефтяного сырья.

Добавление 3, 5 и 7% воды как модификатора к N-метилпирролидону при экстракционной очистке бензиновых фракций, полученных в ходе атмосферной перегонки, каталитического крекинга и коксования, позволило повысить выход рафинатов на 17–65%, при этом в рафинатной фракции на 19–42.5% выросло содержание общей серы. Добавление 3% воды к N-метилпирролидону дало возможность разделить фазы при обессеривании легкого газойля каталитического крекинга [29].

В работе [30] для решения проблемы потери углеводородов при очистке атмосферного газойля предложено использовать экстракционные системы, содержащие помимо N-метилпирролидона + 1% воды неполярные растворители, такие как гептан или насыщенный Нефрас 80/120. Неполярные растворители селективны по отношению к насыщенным углеводородам и способствуют их переходу в рафинатную фазу. Однако для улучшения качества рафинатов необходимо увеличить отношение полярного растворителя к сырью.

Во избежание образования гомогенных азеотропов N-метилпирролидона с аренами и гетероатомными компонентами, что впоследствии может затруднить регенерацию растворителя, предварительно нефтепродукты (гидродепарафинированная и прямогонная фракции атмосферного газойля, легкий газойль висбрекинга) разделяли на легкую (160–250°C) и тяжелую (250–340°C) фракции, последнюю экстрагировали с помощью N-метилпирролидона [31, 32].

В результате многоступенчатой противоточной экстракционной очистки легкого вакуумного газойля с использованием N-метилпирролидона и роторно-дискового экстрактора при 40°C и различных массовых соотношениях экстрагент:сырье содержание серы в рафинате составило <0.5 мас%, что соответствует требованию к качеству судовых топлив. При экстракции тяжелого вакуумного газойля N-метилпирролидоном в присутствии неполярного растворителя — рафината бензольного риформинга получен компонент судового топлива с содержанием серы 0.57 мас% [33].

Использование диметилформамида для выделения соединений серы из нефтяного сырья является экономически более обоснованным по сравнению с N-метилпирролидоном. Диметилформамид отличается более низкой температурой кипения, приемлемым соотношением емкости экстрагента и выхода конечного продукта, низкой стоимостью [35–43]. В работах [35–37] проводили сравнительный анализ эффективности применения ряда коммерческих растворителей для выделения соединений серы из модельных растворов, реальных газойлевых фракций и их смесей. Так, в исследовании [35] как для модельных, так и для реальных образцов прослеживается сходная зависимость экстракционной эффективности исследуемых экстрагентов по отношению к сере: N-метилпирролидон > диметилацетамид > диметилформамид > диметилсульфоксид, но при переходе от модельных растворов к реальным величины степени экстракции снижаются. При этом диметилформамид оказался выгодным по соотношению степени экстракции соединений серы из сырья к выходу рафината, а его низкая температура кипения относи-

Таблица 1

Экстракция соединений серы из модельных растворов и реальных образцов нефтяного сырья полярными органическими растворителями и неорганическими реагентами

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Легкий рецикловый газойль (2157 мг·л$^{-1}$)	Ацетонитрил, диметилформамид, N-метилпирролидон + + 5% H_2O для каждого растворителя	50°C, $V_р$:$V_с$ = 2.5:1, 30 мин	Ацетонитрил: 38% (выход рафината 48.5%). Диметилформамид: 60.8% (выход рафината 43.4%). N-Метилпирролидон: 62.6% (выход рафината 41.7%)	[27]
Общая сера	Вакуумный газойль (271.6–458.3°C)	N-Метилпирролидон	40°C, $V_р$:$V_с$ = 2:1, 20 мин	91.61% (выход рафината 39.6%), 3 ступени экстракции	[28]
Общая сера	Газойли (0.268–1360 мг·л$^{-1}$)	N-Метилпирролидон + 3, 5, 7% H_2O	Статическая экстракция: 45°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1 или 1.5:1. Динамическая экстракция: $V_р$:$V_с$ = 1.4:1, содержание H_2O 4%. Скорость потока сырья и растворителя — 5 и 7 мл·мин$^{-1}$	Статическая экстракция: 42.6–67.9% (выход рафината 56–77.5%). Динамическая экстракция: 76.5% (выход рафината 63.3%)	[29]
Общая сера	Атмосферный газойль (299–351°C, 11700 мг·кг$^{-1}$)	Смеси растворителей: N-метилпирролидон + 1% H_2O, фенол + 5% H_2O, N-метилпирролидон + + 1% H_2O + гептан, N-метилпирролидон + + 1% H_2O + Нефрас 80/120, диметилсульфоксид + Нефрас 80/120	40°C, $V_р$:$V_с$ =1:1 и 1.5:1. При массовом отношении неполярного растворителя к сырью 0.3:1	N-Метилпирролидон + + 1% H_2O — 26%, N-метилпирролидон + + 1% H_2O + гептан — 30.7%, N-метилпирролидон + + 1% H_2O + Нефрас 80/120 — 32.3%	[30]

Таблица 1 (*продолжение*)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Гидродепарфириновая фракция атмосферного газойля (240–392°C, 24 мг·кг$^{-1}$), прямогонная фракция атмосферного газойля (205–373°C, 9890 мг·кг$^{-1}$)	Диметилформамид, N-метилпирролидон + 1% H_2O	40°C, $V_р$:$V_с$ = 2:1(N-метилпирролидон)	Гидродепарфириновая фракция атмосферного газойля (N-метилпирролидон): 80.4% (выход рафината 86.2%). Прямогонная фракция атмосферного газойля (диметилформамид): 37.7% (выход рафината 79.5%)	[31]
Общая сера	Газойль висбрекинга (160–340°C, 1.853 мас%)	Фенол + 10% H_2O, N-метилпирролидон + 1% H_2O	Газойль разделили на две фракции: 1) н.к.–234°C, 45°C, $V_р$:$V_с$ = = 2:1 (фенол), 2) 234°C–к.к. 40°C, $V_р$:$V_с$ = = 1:1 (N-метилпирролидон)	1: 72% (выход рафината 80.4%), 2: 76% (выход рафината 64%), 5 ступеней экстракции	[32]
Общая сера	Легкий и тяжелый вакуумный газойль (1.65 и 1.68 мас%)	N-Метилпирролидон, N-метилпирролидон + рафинат бензольного риформинга (как неполярный растворитель), диметилформамид	40°C, $V_р$:$V_с$ = 2.58:1; 2.97:1 для легкого газойля и $V_р$:$V_{н.р}$:$V_с$ = 2.95:0.47:1; 3.28:0.86:1 для тяжелого газойля	Многоступенчатая противоточная экстракция с использованием роторно-дискового экстрактора: 86.3–90.3% (выход рафината 45.9–52.5%) для легкого газойля, 91.8–93.8% при аналогичном выходе рафината для тяжелого газойля	[33]
Тиофены	Модельный раствор в изооктане (500 мг·л$^{-1}$)	Диметилформамид, N-метилпирролидон, этиленгликоль	50°C, $V_р$:$V_с$ = 2:1, 1000 об·мин$^{-1}$, 60 мин	N-Метилпирролидон: 97%	[34]

Таблица 1 (*продолжение*)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Бензотиофен, 3-метилбензотиофен, дибензотиофен, 4-метилдибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен	Модельный раствор I — в гексадекане, II — додекане, бутилбензол, метилнафталин — 66.8, 18.8 и 14.4 мас%. Реальные и смешанные образцы газойля	Диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон	45°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 25 мин	N-Метилпирролидон > диметилацетамид > диметилформамид > диметилсульфоксид. Диметилформамид: бензотиофен ≈ дибензотиофен > > 4-метилдибензотиофен > 3-метил бензотиофен ≈ 4,6-диметилдибензотиофен > 2-н-октилтиофен >> 1-додекантиол. Для модельной смеси II: 12.44–70.34%. Реальные образцы газойля и их смеси: 38.8–54.4%	[35]
Общая сера	Прямогонный газойль (до 221°C, 1.3 мас%)	Ацетонитрил, фурфурол, диметилформамид, диметилсульфоксид, диметилацетамид	55°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 30 мин	Противоточная экстракция: диметилформамид, 71.5% (выход рафината, 74.3%)	[36]
Общая сера	Дизельное топливо (415 мг·л$^{-1}$)	Метанол, этанол, диметилформамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, ацетонитрил, полиэтиленгликоль-400, этиленгликоль	29°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1 (диметилформамид), 30 мин	Диметилформамид: 88%, 2 ступени экстракции	[37]
Общая сера	Дизельная фракция (176–420°C, 2 мас%)	Диметилформамид	120°C, $V_р$:$V_с$ = 3:1, 30 мин	83.5% (выход рафината 41.4%), за 2 ступени экстракции	[38]
Общая сера	Легкий газойль висбрекинга (175–282°C), 0.83 мас%. Легкий газойль замедленного коксования (180–280°C), 0.69 мас%	Диметилформамид	40°C, $V_р$:$V_с$ = 0.5:1 и 0.4:1	Легкий газойль висбрекинга: 19.3% (выход рафината 80.2%), 5 ступеней экстракции. Легкий газойль замедленного коксования: 23.2% (выход рафината 82.6%)	[39]

Таблица 1 (*продолжение*)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Сульфиды, тиофены	Дизельная фракция (0.22 мас%, 200–360°C)	Диметилформамид, диметилсульфоксид + $CdCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $CrCl_3$, $Cu(TFA)_2$, Co(TFA), $Mn(TFA)_2$	25°C, 30 мин	Свыше 90% за две ступени экстракции	[40]
Общая сера, сульфидная, тиофеновая	Нефть Архангельского месторождения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (4.36 мас%)	Диметилформамид	$V_р$:$V_с$ = 1:1	12% общая, 14% сульфидная, 11%, тиофеновая сера	[41]
Общая сера	Атмосферный газойль (299–351°C) и легкий газойль висбрекинга (180–300°C), 70:30, 12700 мг·кг$^{-1}$	Диметилформамид	40°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1	60% (выход рафината 66.5%), за 3 ступени экстракции	[42]
Тиофен, дибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен	Модельный раствор соединений серы в н-октане (50, 150, 300 мг·л$^{-1}$)	Диметилформамид, а также в присутствии KI, KOH, NaOH	29°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 1000 об·мин$^{-1}$, 30 мин	90.2% тиофена, 97.2% дибензотиофена, 77% 4,6-диметилдибензотиофена	[43]
Общая сера	Легкий рецикловый газойль (0.47 мас%, 193–383°C)	Ацетонитрил	25°C, $V_р$:$V_с$ = 2.5:1, 30 мин	Снижение содержания серы с 0.47 до 0.31 мас% (выход рафината 25.6%)	[44]
Общая сера	Легкий рецикловый газойль	Ацетонитрил, диметилформамид	30°C, $V_р$:$V_с$ = 3:1 для диметилформамида и 5:1 для ацетонитрила, 30 мин	Ацетонитрил: 84.1% (выход рафината 19.64%), диметилформамид: 66.65% выход рафината 39.4%)	[45]
Дибензотиофен	Легкий рецикловый газойль (Ural)	Ацетонитрил, в смеси с метанолом и H_2O	40°C, $V_р$:$V_с$ = 1.5:1, 1000 об·мин$^{-1}$, 30 мин	Ацетонитрил: 75.2% (выход рафината 43%), ацетонитрил + 4% метанол: 75.5% (выход рафината 44%), ацетонитрил + 4% H_2O: 57.3% (выход рафината 63%)	[46]

Таблица 1 (*продолжение*)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Легкий вакуумный газойль (1.57 мас%)	Ацетонитрил, ацетонитрил–гексан	25°C, $V_р$:$V_с$ = 2:1 (ацетонитрил) и 2.6:0.56:1 (ацетонитрил:гексан), 15 мин	Ацетонитрил: 56.8% (выход рафината 70%), за 2 ступени экстракции. Ацетонитрил:гексан: 28% (выход рафината 90%)	[47]
Общая сера	Газойль (каталитический крекинг), $T_к$ = 150°C, 800 мг·кг$^{-1}$	Сульфолан	50°C, $V_р$:$V_с$ = 3:1 при перемешивании 700 об·мин$^{-1}$, 15 мин	65.43%	[48]
Общая сера	Газойль (каталитический крекинг), 760 мг·кг$^{-1}$, $T_к$ = 155°C	Сульфолан, фурфурол	50°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1 (фурфурол) или 4:1 (сульфолан), 700 об·мин$^{-1}$, 30 мин	Сульфолан: 196 мг·кг$^{-1}$ (74.2%), за 6 стадий — до 83 мг·кг$^{-1}$ (89.1%)	[49]
Сульфиды, тиофены	Дизельная фракция, выделенная из нефтей месторождений Южного Узбекистана (2.02 мас%, сульфидная — 1.42 мас%)	Ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид, метилцеллозольв, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, фенол. Диметилформамид/тетрагидрофурфуриловый спирт (50/50), фурфуриловый спирт/фенол (50/50). В смеси с гексаном (1:1), в присутствии 3% H_2O	40°C, $V_р$:$V_с$ = 2:1, в случае использования гексана 3:1	Фенол + 3% H_2O: 80.2% (выход рафината — 48.3%), фенол + 8% H_2O: 58.9% (выход рафината — 71.6%). Противоточная экстракция: фенол + 3% H_2O: 100%, фенол + 8% H_2O: 97.4% (выход рафината 64.8%). Фенол + 3% H_2O + гексан: 99.8% (выход рафината 72.6%), 7 ступеней экстракции	[50]
Общая сера	Дизельная фракция, выделенная из нефтей месторождений Южного Узбекистана (2.02 мас%, сульфидная — 1.42 мас%)	Система фенол:H_2O:гексан	50°C, фенол с 8 мас% H_2O при массовом отношении к сырью 3:1 (или объемном 2.35:1) и гексана к сырью 0.5:1	Противоточная экстракция: снижение содержание серы с 2.02 до 0.38 мас% (выход рафината около 73%), 7 ступеней экстракции	[51, 52]
Общая сера	Нефть сверхвязкая (СВН) Ашальчинского месторождения (4.29 мас%) и девонская нефть Ромашкинского месторождения (1.50 мас%)	Тетрагидрофуран, диметилформамид, пиридин, ацетонитрил и их водные и спиртовые растворы, метанол, этанол, ацетон, NaOH, минеральные кислоты	25°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1 1500 об·мин$^{-1}$, 30 мин	СВН: диметилформамид:H_2O (10:1) 18.6%. Девонская нефть: метанол 13.3%	[53]

Таблица 1 (*продолжение*)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Бензотиофен, дибензотиофен, диметилдибензотиофен	Модельный раствор в гептане (500 мг·л$^{-1}$)	Полиэтиленгликоль-200	$T_{комн}$, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 5 мин	69% бензотиофена, 76% дибензотиофена, 43% диметилдибензотиофена. За 3 ступени экстракции концентрация общей серы снижена с 500 до 10 мг·л$^{-1}$	[54]
Дибензотиофен	Модельный раствор дибензотиофена в октане, 300 мг·кг$^{-1}$	Метанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, этиленгликоль, тетраэтиленгликоль, глицерин и полиэтиленгликоль-400	25°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 30 мин	Полиэтиленгликоль-400: 99.99%	[55]
Тиофен, бензотиофен, дибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен	Модельный раствор соединений серы в октане + толуол (влияние ароматических углеводородов) (1000 мг·л$^{-1}$)	Полиэтиленгликоль-200, 400, 600, метоксиполиэтиленгликоль-500, диметиловый эфир полиэтиленгликоля-500	30°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 15 мин	Метоксиполиэтиленгликоль-500: 59.7% тиофена, 70.7% бензотиофена, 76.1% дибензотиофена, 52.7% 4,6-диметилдибензотиофена. Диметиловый эфир полиэтиленгликоля-500: 64.1% тиофена, 76.4% бензотиофена, 80.6% дибензотиофена, 63.2% 4,6-диметилдибензотиофена	[56]
Бензотиофен, дибензотиофен, диметилдибензотиофен	Модельный раствор в гептане и пентане (500 мг·кг$^{-1}$)	4,7,10-Триоксатридекана-1,13-диамин	25°C, $V_р$:$V_с$ = 0.5, 20 мин	67% бензотиофена, 74% дибензотиофена и 53% диметилдибензотиофена	[57]
Общая сера	Топочный газойль (257–390°C, 0.47 мас%, гидроочищенное дизельное топливо (222–375°C, 0.2 мас%)	Метанол, фурфурол, этиленгликоль, 40% NaOH в метаноле	80°C, $V_р$:$V_с$ = 2:1	Фурфурол. Топочный газойль: 81% (выход рафината — 80.8%). Дизельная фракция: 86% (выход рафината — 86.9%)	[58]

Таблица 1 (*продолжение*)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера (в основном сульфидная)	Нефти Тюменского месторождения, Ханты-Мансийского автономного округа (1.73 мас%) и Демкинского месторождения, Республика Татарстан (3.96 мас%)	Этанол, ацетон	Кипячение в круглодонной колбе с обратным холодильником на водяной бане. Навеску нефти 1 ± 0.2 г с 0.5 л этанола в течение 2 ч, далее 200 мл ацетона в течение 1 ч	Тюменская: этанол до 68%, ацетон — 10.8% серы. Демкинская: этанол — 72%, ацетон — 18.5% серы	[59]
Дибензотиофен	Модельный раствор дибензотиофена и бензотиофена в октане (1000 мг·л$^{-1}$)	Диметилацетамид, диметилформамид, сульфолан	30°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1 100 об·мин$^{-1}$, 15 мин, соотношение смеси диметилацетамид:диметилформамид:сульфолан-3:1:1	92.5% дибензотиофена	[60]
Общая сера	Газойль (548 мг·л$^{-1}$)	Диметилформамид, ацетонитрил, диметилилсульфоксид, N-метилпирролидон, этиленгликоль	30°C, N-метилпирролидон: :диметилформамид: :этиленгликоль (2:1:1), $V_р$:$V_с$ = 1:2, 500 Вт, 5 мин, 200 об·мин$^{-1}$	N-Метилпирролидон: диметилформамид:этиленгликоль: 99.1%, 3 ступени экстракции	[61]
Общая сера	Дизельная фракция (прямогонная) (212–343°C), 1.56 мас%	Диметилсульфоксид, фурфурол, N-метилпирролидон + + 10% этиленгликоль, диметилформамид + 10% этиленгликоль	50°C, $V_р$:$V_с$ = 1.1:1	N-Метилпирролидон + 10% этиленгликоль: 73.7% (выход рафината 68.6%), 6 ступеней экстракции	[62, 63]
Сероводород, легкие меркаптаны	Модельный раствор этилмеркаптана в н-додекане (370 мг·л$^{-1}$). Тенгизская нефть (месторождение Тенгиз, Казахстан, 0.52 мас%)	5% NaOH	65°C, $V_р$:$V_с$ = 20:1, 40 мин, 2 ступени	Очистка до 5 мг·л$^{-1}$, ~100%	[64]
Тиофенол, додекантиол, тиофен, дибензотиофен, метилсульфид	Модельный раствор соединений серы в гептане и октане (по 50 мг·л$^{-1}$ для каждого сернистого соединения)	Метанол, этанол, диметилформамид, ацетонитрил, полиэтиленгликоль, N-метилпирролидон, диметилацетамид, моноэтаноламин, диэтиленгликоль, NaOH	25°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 90 мин	15% NaOH — 100% тиофенол, 50% NaOH + этанол (1:2) — 100% додекантиол	[65]

Таблица 1 (*продолжение*)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Тяжелая нефть (месторождение Аль-Халфайя, Ирак, 5.8 мас%)	NaOH	40°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 500 об·мин$^{-1}$, 60 мин	56.89%	[66]
Сероводород, метил-, этил-, пропилмеркаптаны	Модельный раствор пропилмеркаптана в петролейном эфире (300 мг·л$^{-1}$), бутан-бутиленовая фракция (13 мг·л$^{-1}$), пропан-бутановая фракция (сероводорода 4231 мг·л$^{-1}$ и меркаптановой серы 1064 мг·л$^{-1}$)	25%-ный раствор аммиака в воде, 15%-ный раствор NaOH	40–50°C, $V_р$:$V_с$ = 1:1, 1200 об·мин$^{-1}$, 1 мин	Статическая экстракция: 42% за одну ступень экстракции, 97% ≈ за пять ступеней экстракции. Динамическая экстракция: 87%	[67]
Тиофены, бензотиофены, дибензотиофены	Модельный раствор соединений серы в изооктане (500 мг·л$^{-1}$)	H_2O и водные растворы HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH, NaOH, NH_4OH и NaCl	10% HCl, 50°C, $V_р$:$V_с$ = 2:1, 1000 об·мин$^{-1}$, 60 мин	50% тиофена, 28.2% бензотиофенов, 26.8%, дибензотиофена	[68]

* $V_р$:$V_с$ — соотношение растворитель:сырье.

тельно N-метилпирролидона и диметилацетамида позволяет более экономично восстановить используемый растворитель с помощью дистилляции. Из модельных смесей диметилформамид извлекает соединения серы в следующем порядке: бензотиофен ≈ ≈ дибензотиофен > 4-метилдибензотиофен > 3-метилбензотиофен ≈ 4,6-диметилдибензотиофен > > 2-N-октилтиофен >> 1-додекантиол.

С. Кумар и соавт. [36] ввели понятие коэффициента производительности растворителя и предложили для него расчетную формулу, которая включает в себя два основных параметра: степень извлечения соединений серы и выход рафината. По степени извлечения сернистых соединений из прямогонного газойля экстрагенты распределяются в следующем порядке: фурфурол > диметилформамид > диметилацетамид > > диметилсульфоксид > ацетонитрил. Степень экстракции соединений серы с использованием диметилформамида, диметилацетамида и фурфурола значительно выше (37.7–41.5%), чем при применении ацетонитрила и диметилсульфоксида (9.2–20.8%), при этом фурфурол извлекает максимум серы из нефтепродуктов. Однако значения выхода рафината для диметилформамида, диметилацетамида и фурфурола ниже (72.5–82.5%), чем у диметилсульфоксида и ацетонитрила (87.5–88.5%). Несмотря на то что диметилформамид, фурфурол и диметилацетамид являются сопоставимыми растворителями по коэффициенту производительности, фурфурол отличается низкой окислительной и термической стабильностью, а точка кипения диметилформамида ниже, чем у диметилацетамида. N-Метилпирролидон и диметилсульфоксид, несмотря на высокую экстракционную способность, часто имеют близкие величины точек кипения с извлекаемыми соединениями серы, что приводит к невозможности отделения растворителя и концентратов соединений серы на стадии дистилляции [37].

В работе [38] описано применение сорастворителей — воды и пентана. Добавление 5% воды к диметилформамиду при соотношении легкий газойль:растворитель 1:3 позволило снизить содержание общей серы с 0.63 до 0.21% и повысить выход рафината. Однако А. А. Гайле с соавт. [39] указывают, что присутствие воды способствует гидролизу диметилформамида, что в свою очередь приводит к коррозии оборудования и усложнению технологической схемы. Предложенная ими схема пятиступенчатой противоточной экстракции при 40°C безводным диметилформамидом при массовом соотношении экстрагента к газойлям висбрекинга и замедленного коксования 0.5:1 и 0.4:1 позволила сократить объем требуемого для очистки диметилформамида, получить приемлемый выход конечного продукта — 80.2–82.6%, снизить содержание соединений серы с 0.83 и 0.69 мас% в исходном сырье до 0.67 и 0.53 мас% в рафинате.

Обессеривание нефтяных объектов стало возможным с помощью модифицированных экстрагентов. Работа [40] посвящена удалению сернистых соединений из дизельных топлив экстракцией диметилформамидом и диметилсульфоксидом, содержащими хлориды и трифторацетаты (TFA) металлов (Cd, Co, Mn, Cu. Cr). Авторы предполагают, что катион металла координируется с карбонильной группой диметилформамида через атом кислорода, что приводит к усилению свойств акцепторного центра, локализованного на атоме азота, и способствует более полному экстракционному извлечению соединений серы из образцов дизельного топлива. Эффективность применения диметилформамида и диметилсульфоксида, модифицированных хлоридами и трифторацетатами металлов, может быть объяснена на основе теории Пирсона (принцип жестких и мягких кислот и оснований), согласно которой мягкие кислоты преимущественно взаимодействуют с мягкими основаниями, а жесткие кислоты — с жесткими основаниями. Среди используемых хлоридов металлов $CdCl_2$ можно определить как слабую кислоту Льюиса, $CoCl_2$, $CuCl_2$ — как промежуточные, а $MnCl_2$, $CrCl_3$ идентифицируют как жесткие кислоты. Степень извлечения соединений серы в экстракционных системах на основе диметилформамида как жесткого основания и солей металлов растет в следующем порядке: $CdCl_2 < CuCl_2 < CoCl_2 < MnCl_2 = CrCl_3 < Cu(TFA)_2 <$ $< Co(TFA)_2 < Mn(TFA)_2$. Процесс удаления сернистых соединений из дизельного топлива с содержанием серы 0.22 мас% протекает в мягких условиях, при температуре 25°C и атмосферном давлении в течение 30 мин. После одной-двух ступеней экстракции в дизельном топливе остаются только следовые количества соединений серы.

Применение ацетонитрила характеризуется меньшей селективностью, емкостью и повышенным выходом рафината по сравнению с диметилформамидом и N-метилпирролидоном, что подтверждает ряд опубликованных работ [44–53]. Однако невысокие значения температуры кипения и вязкости ацетонитрила позволяют его использовать в избытке по отношению к нефтепродукту и снижать энергозатраты на его регенерацию [18]. Общее содержание серы при очистке легкого рециклового газойля было снижено с 0.47 до 0.31 мас% при увеличении соотношения экстрагент:сырье до 2.5:1, выход рафината составил 26.5% [44]. В работе [45] при соотношении ацетонитрил: :легкий рецикловый газойль 5:1 степень извлечения

соединений серы из нефтепродукта составила 84.1% при выходе фракции рафината 20%. Добавление 1% воды улучшает выход конечного продукта и способствует эффективному разделению фаз, но степень экстракции сернистых соединений из фракции газойля снижается до 55.6%. В работе [46] добавление даже незначительного количества воды (4%) при соотношении растворитель:легкий рецикловый газойль 1.5:1 при 40°C позволяет увеличить выход рафината с 43 до 63%, при этом и содержание дибензотиофенов в нефтяном сырье повышается на 23.8%.

В работе А. В. Верещагина и соавт. [47] снижение содержания серы в рафинате лѐгкого вакуумного газойля (192–539°C) установки АВТ-6 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» до уровня 1 мас% (в соответствии с современными требованиями к судовым маловязким топливам) стало возможным при массовом соотношении ацетонитрил:сырье 2:1 за две ступени экстракции при выходе рафината до 70%. Однако предварительные эксперименты с добавлением неполярного растворителя в соотношении ацетонитрил:гексан:газойль 2.6:0.56:1 способствовали увеличению выхода рафината и снижению содержания в нѐм серы относительно использования чистого ацетонитрила в соотношении 2:1 и 3:1.

Сульфолан является полярным апротонным растворителем и применяется на некоторых промышленных установках. Сульфолан может смешиваться как с водой, так и с углеводородами, что привело к его широкому использованию в качестве растворителя для очистки углеводородных смесей. В нефтехимии сульфолан применяется как реагент для экстракционного выделения ароматических соединений при получении высокооктановых бензинов. В работах [48, 49] сульфолан предложен в качестве экстрагента для извлечения ароматических соединений серы из бензиновой фракции. Из газойля каталитического крекинга при 50°C в ходе шестиступенчатой экстракции сульфоланом было выделено 89.1 мас% серы при соотношении растворитель:нефтепродукт 4:1.

Протонодонорные растворители, такие как фенол, метилцеллозольв, тетрагидрофурфуриловый спирт, фурфуриловый спирт, этилен- и полиэтиленгликоли, эффективны для экстракционного извлечения сульфидной серы [50–59]. А. А. Гайле и соавторы опубликовали несколько работ, посвященных обессериванию нефтяных фракций (полученных при переработке высокосернистых нефтей Южного Узбекистана с высоким содержанием азота и преобладанием сульфидов) с помощью различных экстрагентов [50–52]. Для повышения выхода рафината использовали фенол, содержащий 8 мас% воды, а также неполярный растворитель — гексан для эффективного разделения фаз. В ходе семиступенчатой противоточной экстракции дизельной фракции, содержащей 2.02 мас% серы, в том числе 1.42 мас% сульфидной, экстрагентом фенолом с 8 мас% воды при массовом соотношении к сырью 3:1 (при 50ºC) получен рафинат с выходом 64.8 мас% и содержанием серы 0.23 мас%. При тех же условиях в присутствии дополнительного неполярного растворителя — гексана при его массовом соотношении к сырью 0.5:1 выход рафината повысился до 72.6 мас%, содержание серы в нем составило 0.38 мас% [51].

В работе [53] экстракционное выделение соединений серы из нефтей проводили в проточном режиме с использованием центробежных экстракторов. Для извлечения серы из сырых нефтей Ашальчинского и Ромашкинского месторождений была оценена эффективность применения различных органических экстрагентов. Показано, что наиболее эффективными для извлечения серы из нефти Ромашкинского месторождения в центробежных экстракторах являются раствор метанола (степень извлечения сернистых соединений из нефти составляет 13.3%), для нефти Ашальчинского месторождения — диметилформамид:вода (18.6%). Применение дополнительной пробоподготовки, заключающейся в ультразвуковой и (или) магнитной обработке нефти в сочетании с ее окислением и нагреванием, повышало эффективность извлечения соединений серы из образцов нефти на 20–40%.

Как правило, органические растворители отличаются токсичностью, летучестью и легковоспламеняемостью, поэтому ряд исследований [54, 55] посвящен поиску «зеленых» растворителей, таких как водорастворимые полиэтиленгликоли, относящиеся к протонодонорным растворителям. Полиэтиленгликоли характеризуются низкой вязкостью (динамическая вязкость 58–85 МПа·с при 20°C), высокой температурой кипения (>150°C). Применение полиэтиленгликоля-200 позволило снизить содержание дибензотиофена в модельном растворе на 98% с 512 до 10 мг·л$^{-1}$ за три цикла экстракции. Эффективность извлечения различных тиофеновых производных при этом меняется в ряду дибензотиофен (76%) > бензотиофен (69%) > диметилдибензотиофен (43%) в зависимости от электронной плотности и пространственной структуры молекулы соединения серы. Установлено, что эффективность экстракции с использованием полиэтиленгликоля не зависит от температуры и исходного содержания серы в нефти. Низкая вязкость полиэтиленгликоля-200 способствует эффективному массообмену, равновесие достигается менее чем за 3 мин во

всех экспериментах. Полиэтиленгликоль повторно использовали пять циклов, а затем регенерировали методом адсорбции с помощью активного углерода [54].

В работе [55] исследован ряд спиртов для извлечения дибензотиофена из н-октана. Авторы показали, что увеличение количества гидроксильных групп в спиртах положительно влияет на эффективность экстракции соединений серы и изменяется в следующей последовательности: полиэтиленгликоль-400 > > 2-фенилэтанол > тетраэтиленгликоль > бензиловый спирт > метанол > этиленгликоль > глицерин. 99.99% дибензотиофена было выделено за одну стадию экстракции при соотношении модельный раствор:экстрагент 1:1 и 25°C в течение 30 мин.

В работе [56] описываются преимущества применения модифицированных полиэтиленгликолей по сравнению с их классическими аналогами. Использование метоксиполиэтиленгликоля-500 и диметилового эфира полиэтиленгликоля-500 позволило повысить селективность и эффективность экстракции тиофеновых соединений из модельных растворов в октане (содержащих до 25% толуола в качестве ароматического углеводорода) по сравнению с полиэтиленгликолями-200, 400 и 600. Экстракционную активность модифицированных полиэтиленгликолей определяет наличие связи между атомом активного кислорода и ароматическим атомом водорода тиофеновых соединений серы, с одной стороны, и групповое сходство C—O—C в модифицированных полиэтиленгликолях и C—S—C в тиофеновых производных — с другой. Степень извлечения тиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена из октана при использовании модифицированных полиэтиленгликолей составила 64.1, 76.4, 80.6, 63.2% соответственно. 4,7,10-Триоксатридекан-1,13-диамин — растворитель на основе полиэтиленгликоля и диаминовой группы позволяет извлекать бензотиофен, дибензотиофен и диметилдибензотиофен из гептана с эффективностью 67, 74 и 53% соответственно. Значение коэффициента распределения дибензотиофена в случае применения 4,7,10-триоксатридекан-1,13-диамина было на 3.66 выше, чем у полиэтиленгликолей, и аналогично значениям для диметилового эфира полиэтиленгликоля и кислотосодержащих ионных жидкостей. Снижение концентрации дибензотиофена в октане с 500 до 20 мг·л$^{-1}$ стало возможным после трех ступеней экстракции [57].

Ряд авторов утверждают, что при смешивании органических растворителей разной природы селективность и растворяющая способность экстракционной смеси могут быть доведены до оптимальных значений. Смесь диметилацетамид–диметилформамид–тетраметилсульфон (3:1:1) при объемном соотношении экстрагента к модельному бензину 1:1 при 30°C выделяет до 92.5% дибензотиофенов за одну ступень экстракции и 99.1% общей серы за пять ступеней. Растворители после трех экстракционных циклов были восстановлены адсорбционным методом [60]. 99.1% серы было извлечено из бензиновой фракции смесью N-метилпирролидон–диметилформамид–этиленгликоль (2:1:1) при соотношении экстрагент:топливо 1:2 при 30°C за 5 мин при наличии микроволнового излучения мощностью 500 Вт [61].

Применение диметилформамид + этиленгликоль (10 мас%) по выходу рафината (69.8%) и чистоте прямогонной фракции дизельного топлива (степень извлечения соединений серы составляет 79.5%) превосходит систему N-метилпирролидон + этиленгликоль, но требует в 2 раза больше экстракционных ступеней при одинаковом объемном соотношении растворителя к нефтяному сырью [62, 63].

В работе [37] исследовано влияние некоторых сорастворителей, таких как этиленгликоль, полиэтиленгликоль, ацетонитрил и N-метилпирролидон, на селективность и емкость диметилформамида при экстракции соединений серы из дизельного топлива. Результаты показывают, что по мере увеличения концентрации этилен- и полиэтиленгликолей (до 2000 мг·л$^{-1}$) в диметилформамиде степень извлечения сернистых соединений уменьшалась с 67.1 до 56.7%. Близкие степени экстракции соединений серы из нефтяного сырья — 58.6 и 51.9% были достигнуты при использовании смесей N-метилпирролидон–ацетонитрил и диметилформамид–ацетонитрил. По сравнению с чистым диметилформамидом использование смеси диметилформамид–N-метилпирролидон (1:1) позволило добиться повышения степени выделения серы из дизельной фракции до 70%. Однако добавление N-метилпирролидона в диметилформамид привело к усложнению процесса восстановления растворителя и высоким потерям дизельного топлива.

Экстракция водными растворами кислот и щелочей

Щелочная очистка является привлекательным методом обессеривания из-за экономичности реагентов и простоты исполнения. Гидроксид натрия эффективно извлекает из нефтепродуктов сероводород, легкие меркаптаны и тиолы, но практически непригоден для выделения тяжелых меркаптанов и полициклических соединений серы, которые характеризуются слабыми кислотными свойствами и низкой

растворимостью в воде. Сотрудниками Волжского научно-исследовательского института углеводородного сырья (ВНИИУС) разработана двустадийная схема щелочной демеркаптизации тенгизской нефти [64]. Применение 5%-ного раствора NaOH при соотношении экстрагент:нефть 20:1 и температуре 65°C позволяет получить на выходе углеводородное сырье с содержанием этил- и метилмеркаптанов не более 5 мг·л$^{-1}$ с последующей каталитической регенерацией щелочного раствора путем окисления меркаптидов кислородом воздуха до дисульфидов. Регенерированная щелочь возвращается в производственный цикл, а смесь побочных продуктов — диалкилдисульфидов предложено использовать для получения диметилдисульфида — ингибитора коксообразования при пиролизе газового сырья, тиофена и элементной серы на установке Клауса.

Результаты работы [65] подтверждают селективность щелочного и щелочно-спиртового растворов для выделения меркаптанов. Так, 15%-ный раствор NaOH количественно извлекает тиофенол из модельной смеси, состоящей из различных соединений серы (тиофенол, додекантиол, тиофен, дибензотиофен, метилсульфид) в гептане и октане. Последующая экстракция 50%-ным раствором NaOH в этаноле выделяет 100% додекантиола. С использованием щелочной очистки также было извлечено до 56.7% соединений серы из тяжелой нефти месторождения Аль-Халфайя на юге Ирака с содержанием серы 5.8 мас% [66].

При использовании в процессе щелочной демеркаптанизации в качестве экстрагента водного раствора аммиака концентрацией не менее 25 мас% отпадает необходимость в стадии окислительной каталитической регенерации отработанной щелочи [67]. Аммиак, взаимодействуя с сероводородом и легкими меркаптанами, образует соли аммония (сульфиды, гидросульфиды и меркаптиды), которые легко разлагаются до исходного аммиака, сероводорода и меркаптанов в результате гидролиза при нагревании (кипячении) отработанных водно-аммиачных растворов. В этом может заключаться одно из конкурентных преимуществ предлагаемой технологии очистки перед применением NaOH. 42% меркаптанов было извлечено из модельного раствора аммиачной водой за один цикл статической экстракции и количественно за пять циклов. Использование динамической экстракции в противоточном режиме дает возможность выделить 87% меркаптанов.

В исследовании [68] извлечение тиофена, бензотиофена и дибензотиофена из модельного топлива проводили с использованием водных растворов HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH, NH_4OH, NaOH и NaCl в различных концентрациях. Среди всех вышеуказанных веществ 10%-ный раствор HCl при соотношении экстрагент:модельное топливо 2:1 при 50°C обладает наибольшей эффективностью в случае выделения тиофенов (50%). При этом степень очистки модельного топлива от бензотиофена и дибензотиофена довольно низкая и составляет 28.2 и 26.8% соответственно. Из двух образцов бензина при равных условиях экстракции раствором HCl было извлечено 89.2 и 29.17% соединений серы.

Очистка нефтяного сырья серной кислотой заключается в преобразовании сернистых соединений — меркаптанов в дисульфиды и сернистый ангидрид, тиофены — в тиофенсульфокислоты и оксид серы. Дисульфиды, сульфиды, тетрагидротиофены и сульфоны хорошо растворяются в серной кислоте. Сероводород перед кислотной очисткой удаляют промывкой раствором щелочи или окислением кислородом до элементарной серы. Применение сернокислотного метода очистки сопровождается потерями продуктов, реакцией полимеризации, образованием кислых гудронов [69].

Экстракция ионными жидкостями

Ионные жидкости были использованы в качестве альтернативы органическим растворителям для десульфурации нефтяных фракций. Ионные жидкости — это соли, температура плавления которых ниже температуры кипения воды, т. е. ниже 100°C [11].

Ионные жидкости состоят из органических катионов (имидазол, пиридин, изохинолон, аммоний, фосфоний и сульфоний) и неорганических/органических анионов ($[Cl]^-$, $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[CH_3COO]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[Me_2PO_4]^-$, $[(CN)_2N]^-$). Физико-химические свойства ионных жидкостей зависят от сочетания катиона и аниона, соответственно варьированием двух составляющих ионных жидкостей можно добиться получения оптимальных свойств экстрагента. Межмолекулярные взаимодействия ионных жидкостей, которые включают в себя водородные связи, ван-дер-ваальсово, π–π и ионные парные взаимодействия, значительно сложнее по сравнению с классическими растворителями, что влияет на их селективность и емкость [70]. В настоящее время известно более тысячи различных ионных жидкостей, большое число работ опубликовано по экстракции соединений серы из модельных растворов и сравнительно небольшое — из реальных дизельных и бензиновых фракций с помощью ионных жидкостей [19–22, 70–92].

Большое внимание уделяется ионным жидкостям с температурой плавления ниже комнатной. Идеальные ионные жидкости характеризуются высокой емкостью и селективностью по отношению к соединениям серы, низкими величинами перекрестной растворимости, вязкости, давления пара, хорошей термостабильностью, электропроводностью, высокой скоростью разделения фаз после смешивания, большинство известных ионных жидкостей, как правило, не воспламеняются и малотоксичны [20, 22, 71]. Следует отметить, что использование ионных жидкостей в промышленных масштабах ограничивается их высокой стоимостью, наличием примесей в синтезированных образцах ионных жидкостей, низкими коэффициентами распределения сернистых соединений. Кроме того, галоген-анионсодержащие ионные жидкости токсичны и легко гидролизуются, характеризуются высокой вязкостью, что существенно ограничивает их промышленное применение [21].

В 2001 г. А. Босман и соавт. [72] впервые применили ионные жидкости для удаления соединений серы из топливных фракций. В работе Н. С. Коботаевой и Т. С. Скороходовой [73] выделение соединений серы из прямогонной дизельной фракции Омского НПЗ (200–360°C, общее содержание серы 0.349 мас%) проводили экстракцией на основе имидазолсодержащих ионных жидкостей, а также галогенидов и трифторацетатов переходных металлов. Экстракционное выделение соединений серы из дизельного топлива с применением ионных жидкостей в отсутствие солей металлов позволило снизить содержание общей серы в дизельном топливе с 0.34 до 0.2–0.14 мас%, а добавление трифторацетатов металлов к ионным жидкостям на основе бутилимидазола — до 0.06–0.05 мас%.

Авторы [74] предполагают, что соли металлов, обладающие электроноакцепторными свойствами, обеспечивают дополнительное комплексообразование с сернистыми соединениями за счет пары электронов на атомах серы и незанятых орбиталей иона переходного металла, при этом трифторацетаты переходных металлов обладают более сильными электроноакцепторными свойствами, чем галогениды. Степень извлечения соединений серы из бензиновой фракции (общее содержание серы 740 мг·мл$^{-1}$) при экстракции ионной жидкостью типа кислоты Льюиса, состоящей из 1-гидрид-3-метилимидазолий хлорида и хлорида меди(I) [HMIM]Cl/[CuCl] составила 23.2% при соотношении экстрагент:топливо 1:1. Использование ионной жидкости на основе 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и хлорида меди [BMIM][Cu_2Cl_3] при соотношении экстрагент:топливо 1:5 позволило выделить 23.4 и 21.6% тиофенов из модельного раствора и бензиновой фракции с содержанием серы 680 мг·л$^{-1}$ соответственно [75].

В работе Х. Чу и соавт. [76] на примере сероочистки двух образцов дизельной фракции проводили сравнительный анализ эффективности ионных жидкостей, синтезированных на основе тетрафторбората, в качестве аниона и катионов — алкилимидазола и пиридина (алкилзамещенные группы — C_4 и C_8, C_6H_5). Было показано, что увеличение длины алкилзамещенной группы положительно влияет на экстракционную способность ионной жидкости. При этом ионные жидкости на основе имидазола демонстрируют более высокую степень экстракции, чем ионные жидкости на основе пиридина, предположительно вследствие схожести строения кольца извлекаемых соединений серы и имидазола. Степень извлечения серы из дизельного топлива недостаточно высока и составляет 29.96 и 39.76% при использовании 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторбората [C_8MIM][BF_4] при соотношении экстрагент:топливо 1:1.

Экстракцию бензиновой фракции проводили с использованием дикатионных ионных жидкостей на основе имидазола и пиридина [77]. Наиболее эффективным экстрагентом для выделения соединений серы является ионная жидкость на основе гидросульфата 1-этил-3-метилимидазолия [C_2(MIM)$_2$][(HSO$_4$)$_2$]. Степень извлечения серы из фракции бензина может достигать 79.72% при температуре 30°C и массовом соотношении экстрагент:бензин 2:1 за одну стадию экстракции в течение 30 мин. После пяти циклов экстракции содержание серы в образцах бензина было снижено до менее чем 10 мкг·г$^{-1}$. Дикатионные ионные жидкости по сравнению с монокатионными имеют более высокую π-электронную плотность в ароматическом кольце, что приводит к более сильному π–π-взаимодействию катионов с ароматическими соединениями серы и соответственно более эффективному выделению серы из нефтяного сырья.

В исследовании [78] прослеживается иная зависимость: применение пиридинсодержащих ионных жидкостей в качестве экстрагентов позволило выделить до 94.3% дибензотиофенов из полиальфаолефина (Synfluid PAO 6) по сравнению с имидазольными ионными жидкостями, при использовании которых степень извлечения сернистых соединений из модельного раствора составляет 90.2%. Аналогичные результаты описаны и в работе [79]. Авторы статьи связывают рост степени экстракции тиофена и дибензотиофена из модельного раствора с увеличением размера ионов в ионной жидкости: катионов в ряду пиридин > имидазол > пирролидин и анионов — бис-три(фторметансульфон)имид [NTf_2]$^-$ >

> трифторметансульфонат $[OTf]^-$ > гексафторфосфат $[PF_6]^-$ > тетрафторборат $[BF_4]^-$. Положительная корреляция между объемом ионов и эффективностью экстракции позволяет предположить, что последнее обусловлено увеличением площади поверхности контакта между компонентами ионной жидкости и соединением серы посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Исследование влияния размера катиона в ионной жидкости на эффективность экстракции соединений серы также отображено в работах [80, 81]. Авторы утверждают, что с увеличением размера катиона (увеличение длины алкильной группировки) кулоновское взаимодействие катиона с анионом ионной жидкости уменьшается, а π–π-взаимодействие ненасыщенных связей соединений серы с имидазольным кольцом ионной жидкости увеличивается. Алкильная группа является электронодонорной группой, увеличение длины алкилзамещенной группы способствует увеличению электронной плотности в ароматическом кольце экстрагента и вносит положительный вклад в экстракционный механизм. Так, применение 1-гексил-3-(2-метоксикарбонилэтил)-3-имидазолий дицианамида $[C_2COOCH_3IMC_6H_{13}][N(CN)_2]$ позволило выделить до 62% дибензотиофена из н-додекана по сравнению с ионной жидкостью, содержащей более короткое алкильное звено — 1-этил-3-(2-метоксикарбонилэтил)-3-имидазолий дицианамид $[C_2COOCH_3IMC_2H_5][N(CN)_2]$ (34%). Увеличение размера аниона вызывает дополнительное увеличение коэффициента распределения серы.

В работе [82] рассмотрена селективность ионной жидкости на примере 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата $[BMIM][PF_6]$ и 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората $[BMIM][BF_4]$ по отношению к основным соединениям серы, содержащимся в топливных фракциях. Показано, что для тиолов и сульфидов характерны низкие степени извлечения, в то время как для ароматических соединений прослеживается зависимость дибензотиофен > бензотиофен > тиофен > 3-метилтиофен в соответствии с уменьшением электронной плотности на атоме серы. Вероятный механизм экстракции сернистых соединений данными ионными жидкостями сводится к образованию жидких клатратов и π–π-взаимодействию имидазольного кольца экстрагента с ароматическим соединением серы. Выделение сернистых соединений из образцов дизельного топлива и бензина осложнено наличием в них различных гомологов, степень извлечения которых снижается из-за стерического эффекта алкильной группы в ароматических кольцах и других примесей, которые способны ингибировать процесс обессеривания. Кроме того, алифатические и алициклические соединения серы, присутствующие в реальных образцах, не обладают ароматическим свойствами и полярностью и не могут образовывать π–π-связи с ионными жидкостями, поэтому не экстрагируются. Содержание серы в бензиновой фракции снижается на 80 и 72.2%, в дизельной фракции — 57.1 и 53.6% при экстракции $[BMIM][BF_4]$ и $[BMIM][PF_6]$ соответственно за четыре цикла при соотношении топливо:экстрагент 5:1 в течение 30 мин при 30°C.

Имидазольные и бензимидазольные ионные жидкости с полиэтиленгликолем и аллил- или бензил- двойными функциональными группами были предложены для выделения дибензо- и 4,6-диметилдибензотиофенов из додекана [83]. Исследования показали, что эффективность экстракции соединений серы в основном зависит от катиона ионной жидкости, в то время как анионы (дицианамид $[N(CN)_2]$ > > три(фторметансульфон)имид $[NTf_2]$ > тиоцианат $[SCN]$ > тетрафторборат $[BF_4]$) оказывают лишь незначительное влияние на степень извлечения соединений серы из модельного раствора. Чем больше длина эфирной цепи в имидазольном катионе, тем ниже вязкость ионной жидкости, тем выше эффективность экстракционного выделения сернистых соединений. Электростатические взаимодействия атомов кислорода эфирной группы с ароматическими соединениями серы также будут способствовать эффективности очистки. Результаты, полученные для н-бензилимидазольных ионных жидкостей, сопоставимы с результатами для ионных жидкостей на основе н-аллила. Экстрагенты на основе н-аллилбензимидазола показали более высокие степени экстракции соединений серы из додекана, чем соответствующие ионные жидкости на основе имидазола (69 против 59% для дибензотиофена; 52 против 29% для 4,6-диметилдибензотиофена). Бензимидазольные ионные жидкости обеспечивают повышенные π–π-взаимодействия с гетероциклическими соединениями за счет более крупных планарных ароматических π-электронных систем. При этом увеличение числа н-эфирных групп бензимидазола оказывает негативное влияние на эффективность выделения дибензотиофена и не связано с извлечением 4,6-диметилдибензотиофена.

В исследованиях [84, 85] изучалось поведение ионных жидкостей, включающих разные комбинации катионов и анионов. Авторы утверждают, что оба компонента вносят вклад в емкость и селективность ионной жидкости, в то время как анион отвечает за гидрофобность и гидрофильность экстрагента, температуру плавления, термическую и электрохими-

ческую стабильность и вязкость. В работе [84] экстракцию модельного раствора и реального топлива проводили ионными жидкостями, синтезированными на основе N-бутилпиридина [BPy] и N-этилпиридина [EPy] в качестве катионов и нитрат-, тетрафторборат-, ацетат-анионов. Показано, что степень извлечения соединений серы снижается в ряду N-бутилпиридин тетрафторборат [BPy][BF_4] > N-бутилпиридин нитрат [BPy][NO_3] > N-бутилпиридин ацетат [BPy][Ac] > > N-этилпиридин тетрафторборат [EPy][BF_4] > > N-этилпиридин нитрат [EPy][NO_3] > N-этилпиридин ацетат [EPy][Ac] в соответствии с уменьшением длины алкильной группировки пиридинового кольца, а также при переходе от модельной смеси тиофенов (45.5%) к реальным образцам (38.1%). В работе [85] для экстракции дибензотиофена из модельных растворов и дизельной фракции из восьми комбинаций кислотных ионных жидкостей наиболее эффективным был выбран экстрагент на основе имидазольного кольца и *п*-толуолсульфонат-аниона. При этом реакционная способность дибензотиофена снижалась с увеличением метильных групп в его гомологах. Применение 1-(4-сульфокислота)бутил-3-метилимидазолий *п*-толуолсульфоната [$(CH_2)_4SO_3$HMIM][Tos] позволило снизить за 25 мин содержание общей серы в образце дизельного топлива с 438 до 45 мг·л$^{-1}$ за пять стадий экстракции при 80°C и соотношении топливо:экстрагент 4:1.

Дицианамид 1-бутил-3-метилимидазол превосходит по экстракционной способности дицианамид 1-этил-3-метилимидазол и позволяет извлекать из бензиновой и дизельной фракций до 18.63 и 32.82% серы за одну стадию экстракции и до 56.51 и 69.54% за шесть стадий при соотношении экстрагент:топливо 1:1. Обессеривание фракций топлива авторы объясняют образованием двойной π–π-связи между ароматическим кольцом соединений серы с кольцом катиона имидазола и анионом дицианамида [86].

Преимущество двойной π–π-связи на примере ионных жидкостей, состоящих из одного катиона 3-бутил-4-метилтиазола и разных анионов — дицианамида [DCA], тиоцианата [SCN], гексафторфосфата [PF_6], тетрафторбората [BF_4], показал Х. Чен [87]. 64% дибензотиофенов и 45% тиофенов было удалено из модельного топлива 3-бутил-4-метилтиазол дицианамидом [BMTH][DCA] при соотношении экстрагент:модельный раствор 1:1, при 25°C в течение 20 мин. Содержание серы в бензине и дизельном топливе сократилось с 558 до 20 мг·л$^{-1}$ за пять циклов экстракции и от 547 до 8 мг·л$^{-1}$ после четырех циклов соответственно. 1-Бутил-3-метилимидазол ацетат ([BMIM][Ac]) выбран в качестве наиболее эффективного экстрагента для извлечения н-бутилмеркаптана из н-гексана. 95.8% (с 200 до 8.34 мг·л$^{-1}$) меркаптана было удалено при комнатной температуре при массовом соотношении ионной жидкости к модельному раствору 1:20 после одного цикла экстракции в течение 11 ч [88].

Протонные ионные жидкости — новый тип экстрагентов, которые могут быть легко синтезированы с помощью обмена протонов между кислотой и основанием Бренстеда. Они характеризуются простым синтезом, экономичностью, низкой вязкостью, экологичностью, высокой растворимостью в воде и полярных соединениях. В работе [89] были синтезированы и изучены ионные жидкости на основе аминов в качестве катионов: трис(3,6-диоксагептил)-амин [TDA], триэтиламин [TEA], трипропиламин [TPA], трипентиламин [TPEA], а также жирных и ароматических кислот в качестве анионов: муравьиная [Fo], уксусная [Ac], пропионовая [Pr], бензойная [BA], салициловая [SA], молочная [LA] и гликолевая [GA] кислоты. Показано, что эффективность экстрагентов увеличивается в ряду триэтилформиат аммония [TEA][Fo] < трипропилформиат аммония [TPA][Fo] < < трипентилформиат аммония [TPEA][Fo], однако по мере роста алкильной цепи растет и взаимная растворимость компонентов экстракционной системы. Высокая степень извлечения серы из додекана трис-(3,6-диоксагептил)формиатом аммония [TDA][Fo], вероятно, обусловлена взаимодействием активного атома кислорода звеньев этиленгликоля с атомом водорода ароматического кольца соединений серы. Стоит отметить, что растворимость ионных жидкостей на основе TDA в модельном растворе значительно ниже по сравнению с другими аминами, что можно объяснить сильными гидрофильными свойствами этиленгликолевых звеньев в TDA. Ионные жидкости на основе TDA, состоящие из жирных кислот, имеют более высокие коэффициенты распределения по сравнению с ароматическими, но и значительные потери из-за высокой растворимости в модельном топливе, которая возрастает в ряду трис(3,6-диоксагептил)пропионат аммония [TDA][Pr] > трис(3,6-диоксагептил)-ацетат аммония [TDA][Ac] > трис(3,6-диоксагептил)-формиат аммония [TDA][Fo]. Степень экстракции соединений серы из додекана ионными жидкостями на основе TDA и гидроксикислот (LA, GA) ниже, чем у других ионных жидкостей. 72.68% тиофена, 76.31% бензотиофена и 83.94% дибензотиофена было извлечено при соотношении топливо:экстрагент 1:1 экстрагентом трис(3,6-диоксагептил)салицилатом аммония [TDA][Sa] при 25°C за 5 мин. Восстановление ионных жидкостей достигалось методом реэкстракции

петролейным эфиром. Эффективность экстракции бензо- и дибензотиофенов из октана была изучена для девяти протонных ионных жидкостей, синтезированных на основе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ена[DBU], N,N-диметилэтаноламина [DMEOA], N-метилимидазола [MIM], N-метилморфолина [NMM], N-формилморфолина [NFM] и муравьиной [Fo], уксусной [Ac], пропионовой [Pr], н-масляной кислот [Bu], фенола [Ph] [90]. Зависимость степени экстракции соединений серы от природы катиона при одном анионе (Fo) распределялась в следующем порядке: [DBU] (82.55%) > [NFM] (61.03%) > [HMIM] (43.95%) > [NMM] (32.95%). Близкие значения степеней извлечения бензо- (84–81%) и дибензотиофена (85–81%) в зависимости от природы аниона авторы объясняют сравнительно небольшим размером аниона по сравнению с катионом. Степень извлечения дибензотиофена уменьшается в ряду 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ена ацетат [DBU][Ac] > 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ена пропионат [DBU][Pr] > > 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ена бутират [DBU][Bu] > 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ена формиат[DBU][Fo] > 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ена фенолят [DBU][Ph], для бензотиофена — [DBU][Pr] > [DBU][Ac] > [DBU][Bu] > [DBU][Fo] > > [DBU][Ph]. Для 4,6-диметилдибензотиофена вследствие стерического эффекта характерны более низкие величины степени экстракции из модельного раствора — 67.62% до 53.57%, которые уменьшаются в следующем порядке: [DBU][Ph] > [DBU][Pr] > > [DBU][Bu] > [DBU][Ac] > [DBU][Fo]. После трех циклов экстракции при [DBU][Pr]:модельное топливо 1:1 степень извлечения для дибензотиофена, бензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена составила 98.33, 98.67 и 94.26% соответственно. Регенерация экстрагента осуществлялась методом реэкстракции с использованием циклогексана.

В исследовании [91] бис-(2-этилгексил)-фосфорную кислоту использовали в качестве экстракционного агента для выделения тиофеновых соединений из пяти образцов нефтей. Максимальная степень извлечения составила 53%, экстракционную смесь нагревали примерно 1 ч при температуре до 250°C при постоянном перемешивании (700 об·мин$^{-1}$) и концентрации ионной жидкости 2 об%.

Описывается, что эффективность процесса экстракции ионными жидкостями возрастает, если соединения серы предварительно окисляют до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, так как окисленные соединения серы имеют значительно более высокий коэффициент распределения [92].

Для регенерации ионных жидкостей, как правило, используется ректификация в пределах диапазона температурной стабильности экстрагента, а также водная экстракция водорастворимых ионных жидкостей [19, 20].

Глубокие эвтектические растворители

Глубокие эвтектические растворители являются новым классом растворителей и активно изучаются в настоящее время. Глубокие эвтектические растворители обладают сходными с ионными жидкостями свойствами, однако отличаются еще более низкой токсичностью и стоимостью, биоразлагаемы. Глубокие эвтектические растворители состоят из двух и более компонентов, способных формировать эвтектическую смесь с точкой плавления значительно ниже, чем у каждого отдельного компонента [93].

Открытие глубоких эвтектических растворителей, которые были синтезированы из смеси четвертичных солей аммония и хлорида цинка, принадлежит А. П. Аббот и соавт. [94, 95]. Известно четыре вида глубоких эвтектических растворителей (табл. 2) [23, 95].

Глубокие эвтектические растворители III типа являются наиболее изученными и включают в себя два основных компонента: акцептор водородных связей

Таблица 2

Классификация эвтектических растворителей [23, 24, 95]

Тип	Формула	M; Z
I	$Cat^+ X^- \cdot zMCl_x$ (соль четвертичного аммония + хлорид металла)	M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In, Cu, Ag, Cd, La, Y
II	$Cat^+ X^- \cdot zMCl_x \cdot yH_2O$ (соль четвертичного аммония + гидрат хлорида металла)	M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe, La, Ca, Mg
III	$Cat^+ X^- \cdot zRZ$ (соль четвертичного аммония + донор водородной связи)	Z: $CONH_2$, COOH, OH
IV	$MCl_x^+ RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}$ (хлорид металла + донор водородной связи)	M: Al, Zn; Z: $CONH_2$, OH

и донор водородных связей. В качестве акцепторов водородных связей используются холиновая соль и четвертичные соли аммония, фосфония и сульфония. Донором водородной связи могут выступать многоосновные спирты (глицерол, этиленгликоль, полиэтиленгликоль), ароматические соединения (бензойная кислота), органические кислоты (лимонная, щавелевая, малоновая и т. д.), амиды (мочевина) [23, 24, 95].

Физико-химические свойства глубоких эвтектических растворителей могут варьироваться в зависимости от состава эвтектической смеси. Применение эвтектического растворителя на основе холин хлорида и фенола (1:4) при объемном соотношении экстрагент: :модельный раствор 2.5:1 и 40°C позволило извлечь до 91.5, 95.4 и 99.2% тиофенов, бензо- и дибензотиофенов из гептана соответственно. Описана возможность восстановления глубоких эвтектических растворителей экстракцией диэтиловым эфиром, показано, что даже через пятнадцать циклов его применения не наблюдалось снижение экстракционной емкости [96]. 90% тиофена было выделено из раствора, моделирующего бензиновую фракцию с использованием системы холин хлорид–глицерол (1:3) при объемном соотношении экстрагента к топливу 1:1 за пять стадий экстракции [97]. В работе [98] был синтезирован и исследован ряд металлокомплексных эвтектических растворителей на основе хлорида холина и различных хлоридов металлов ($FeCl_3$, $FeCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$ и $ZnCl_2$) с использованием дифенилгуанидина и 1,5-дифенилкарбазида в качестве комплексообразователей. 95.2% дибензотиофена, 94.5% 3-метилтиофена, 92.1% тиофена из октана были выделены при массовом соотношении экстрагента (холин хлорида на основе Sn-дифенилкарбазида) к модельному топливу 1:25 в течение 10 мин при 35°C за один цикл экстракции. Авторы утверждают, что механизм экстракции связан как с π–π-взаимодействием фенольных колец комплексообразователя и тиофеновых компонентов, так и с π-комплексообразованием олова(II) с электронной парой сернистых соединений. Экстрагент на основе холин хлорида и пропионовой кислоты (1:3) был предложен для выделения бензотиофена из октана [99]. 64.9% серы было удалено при температуре 37°C и ультразвуковой обработке за 10 мин при соотношении экстрагент:модельный раствор 1:3 в одну стадию экстракции.

В работе [100] были синтезированы и исследованы три эвтектических растворителя на основе диэтиленгликоля в качестве донора водородной связи и тетрабутиламмоний бромида, холин хлорида, метилтрифенилфосфоний бромида как акцепторов. Все три эвтектических растворителя характеризуются близкими величинами степени извлечения тиофена (68%) из гептана. Это говорит о том, что сера, присутствующая в тиофене, взаимодействует только с кислородом диэтиленгликоля. Для 2-метилтиофена и дибензотиофена степень извлечения из модельного топлива зависит больше от природы акцептора водородной связи и изменяется в ряду тетрабутиламмоний бромид > метилтрифенилфосфоний бромид > холин хлорид. При отношении экстрагент:модельный раствор, равном 0.1, и 30°C тетрабутиламмоний хлорид:диэтиленгликоль (1:4) извлекает до 91.77% дибензотиофена и 86.24% 2-метилтиофена из гептана за 60 мин.

В исследовании [101] на примере 28 различных эвтектических растворителей, состоящих из семи солей бромида тетраалкиламмония (от C_2 до C_8) и четырех алкилдиолов (C_2–C_5), изучали взаимосвязь между составляющими экстрагента и его физико-химическими свойствами: температурой плавления, вязкостью, плотностью и полярностью, экстракционной способностью, растворимостью и селективностью по отношению к тиофенам, бензо- и дибензотиофенам. Среди акцепторов водородной связи с $C < 4$ эффективность удаления соединений серы из модельных смесей увеличивалась по мере сокращения длины алкильных цепей акцептора и ее удлинения у донора. Однако противоположная тенденция наблюдалась при $C > 4$. Степень извлечения бензо- и дибензотиофенов повышалась при использовании более длинноцепочечных акцепторов и короткоцепочечных доноров. Природа акцептора водородной связи наиболее сильно влияет на эффективность удаления бензо- и дибензотиофенов по сравнению с тиофенами. Несмотря на то что максимальное извлечение серы стало возможным при использовании тетрагептил- и тетраоктиламмония хлорида с этиленгликолем (1:4), оптимальным был выбран экстрагент на основе тетраэтиламмоний бромида и 1,4-бутандиола (1:4) с учетом его низкой растворимости в модельном растворе, возможности регенерации водой и стоимости. Данный экстрагент позволил снизить содержание серы в модельном растворе от 1500 до <10 мг·л$^{-1}$ за пять стадий.

В работе [102] синтезированы 16 эвтектических растворителей на основе четвертичных аммониевых и фосфониевых солей с различными полиэтиленгликолями. Показано, что экстракционная эффективность тиофенов и бензотиофенов зависит не только от длины алкильной цепи соли четвертичного аммония, но и молекулярной массы полиэтиленгликоля и изменяется в следующем порядке: этиленгликоль < < тетраэтиленгликоль < полиэтиленгликоль-200 < < полиэтиленгликоль-300 < полиэтиленгликоль-400 ≈ ≈ полиэтиленгликоль-600. До 65% тиофена и 85%

бензотиофена может быть извлечено из модельного раствора экстрагентом на основе тетрабутиламмония хлорида и полиэтиленгликоля-400 (1:2). Экстрагент регенерировали путем промывания водой, при этом бензотиофен выпадал в осадок, а тиофен переходил в водную фазу. При объемном соотношении тетрабутиламмония бромида и полиэтиленгликоля к раствору, моделирующему бензиновую фракцию, 1:1 и комнатной температуре степень извлечения дибензотиофена и тиофена достигала 82.40 и 62.16% соответственно, при этом в качестве донора водородной связи применяли полиэтиленгликоль-600 [103]. Добавление 10% эмульгаторов (Тритон X-100 и додецилсульфат натрия), способствующих увеличению площади контакта, доступной для массопереноса к эвтектическому растворителю, позволило лишь незначительно увеличить степень извлечения дибензотиофена и тиофена — на 2 и 8% соответственно. Было также исследовано влияние различных типов гликолей на экстракцию соединений серы. Максимальное извлечение серы из модельного топлива было достигнуто при введении 50% полиэтиленгликоля-400 и составило 91.47 и 80.89% для дибензотиофена и тиофена соответственно. Проточная экстракция в боросиликатном канале с внутренним диаметром 0.5 мм и длиной 600 мм позволила добиться выделения до 95.65% тиофена и 98.78% дибензотиофена из раствора, моделирующего дизельное топливо, экстрагентом полиэтиленгликоль-200:тетрабутиламмоний бромид (1:2) за четыре цикла, при этом время установления равновесия в экстракционной системе составило всего 40 с [104]. 88% дибензотиофена было удалено из модельного раствора за 4 цикла экстракции при использовании метилтрифенилфосфоний бромида и тетраэтиленгликоля (1:4) при объемном соотношении экстрагента к модельному раствору 1:1 и 20°C [105]. Использование системы тетрабутилфосфоний бромид:сульфолан (1:4) в качестве экстрагента дало возможность снизить содержание тиофена и дибензотиофена из их индивидуальных растворов в гептане до 67 и 86% соответственно и количественно извлечь из смешанного раствора, моделирующего бензиновую фракцию с концентрацией серы 4599 мг·л$^{-1}$, за четыре стадии экстракции при соотношении экстрагента к топливу 1:1 и 25°C в течение 15 мин [106].

В работе [107] тригексил(тетрадецил)фосфоний тетрафторборат ([HTTP][BF_4]) был использован в качестве экстракционного реагента для выделения дибензотиофена, тиофена, бензотиофена и их гомологов из образцов дизельной и бензиновой фракций. Содержание серы в дизельном топливе было снижено с 180 до 40.5 мг·л$^{-1}$ (77.5%), в бензине — с 75 до 12.5 мг·л$^{-1}$ (83.33%) после пяти стадий экстракции с массовым соотношением [THTDP][BF_4]:топливо 1:1 при 30°C. Авторы утверждают, что экстрагенты на основе катиона фосфония являются наиболее эффективными реагентами для извлечения дибензотиофена из жидких топлив, степень экстракции серы может достигать 92.6%. Тригексил(тетрадецил)фосфоний бис-(трифторметилсульфонил)амид (CyphosIL-109) отличается меньшей эффективностью при аналогичных условиях многостадийной экстракции: степень извлечения соединений серы для дизельного топлива составила 69.44%, для фракции бензина — 78.67% [108].

Экстракцию тиофена и его производных из модельного раствора и образца нефти проводили эвтектическими растворителями, состоящими из соли $AlCl_3$, хлорпарафина-52 и шести ароматических соединений (бензол, толуол, *орто*-ксилол, *пара*-ксилол, этилбензол, хлорбензол). Степень извлечения серы уменьшалась в ряду толуол > *пара*-ксилол > > *орто*-ксилол > этилбензол > бензол > хлорбензол в зависимости от электронодонорной способности бензольного кольца. 6%-ный эвтектический растворитель на основе толуола позволил выделить из гептана до 99.81% тиофена, 99.65% бензотиофена и 89.64% дибензотиофена соответственно. Авторы утверждают, что механизм процесса обессеривания определяется, с одной стороны, π–π-взаимодействием тиофеновой серы с ароматическим кольцом экстрагента, с другой — образованием комплекса между соединением серы и анионом экстрагента. Содержание серы в образце нефти было снижено с 682 до 48.4 мг·л$^{-1}$ [109].

Изучена экстракция тиофена и бензотиофена из двух образцов коммерческого дизельного топлива с использованием эвтектического растворителя, содержащего бромид тетраэтилфосфония и $FeCl_3$ в мольном соотношении 2:1 и 1.5:1. Степень обессеривания дизельного топлива не превышала 33% за одну стадию экстракции, за шесть ступеней содержание серы было снижено с 286 до 40 мг·л$^{-1}$ [110].

В исследовании [111] были предложены трехкомпонентные экстрагенты на основе тетрабутиламмоний хлорида, полиэтиленгликоля-200 и $FeCl_3$ (4:1:0.05). По сравнению с существующими традиционными двухкомпонентными эвтектическими растворителями трехкомпонентные системы показали себя более эффективными экстрагентами; помимо взаимодействия водородных связей ионы металлов в экстрагенте действовали как координационные соединения. Степень извлечения бензотиофенов из октана за один цикл составила 89.5%.

В работе [112] были синтезированы эвтектические растворители на основе тетрабутиламмония бромида и карбоновых кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, щавелевой, малоновой, адипиновой) в качестве доноров водородной связи. В зависимости от типа извлекаемого соединения серы из модельного раствора экстракционная способность эвтектических растворителей изменяется в следующем порядке: муравьиная ≈ уксусная > пропионовая > щавелевая > > малоновая > адипиновая кислоты для тиофенов; муравьиная > пропионовая > уксусная > щавелевая > > малоновая > адипиновая кислоты для бензотиофенов; пропионовая > уксусная > щавелевая > муравьиная > малоновая > адипиновая кислоты для дибензотиофенов. Экстрагент на основе муравьиной кислоты превосходит остальные смеси не только по экстракционной емкости, но и по низким значениям перекрестной растворимости. За одну стадию экстракции из бензиновой и дизельной фракций было удалено 40.94 и 35.27% соединений серы соответственно при соотношении экстрагент:топливо 2:1. В течение четырех циклов экстракции из бензина и дизельного топлива было выделено 83.61 и 70.21% серы. Авторы предполагают, что основным механизмом экстракции является образование водородной связи между соединениями серы и эвтектическим растворителем.

Экстрагент на основе триэтиламина, безойной кислоты и ее аналогов использовали для извлечения серы из н-октана [113]. Физико-химические свойства и растворимость эвтектического растворителя контролировали введением различных функциональных групп в ароматическую кислоту. Степень извлечения соединений серы из октана изменяется в ряду дибензотиофен (81%) > бензотиофен (76.5%) > > тиофен (59%) в соответствии с уменьшением их электронной плотности. Концентрация серы была снижена за 10 мин с 500 до <10 мг·л$^{-1}$ в процессе экстракции триэтиламин:*о*-гидроксибензойной кислотой после трех циклов при массовом соотношении экстрагента к модельному раствору 1.5:1 и температуре 25°C. Следует отметить, что степень извлечения для бензотиофена была стабильной после десяти циклов экстракции.

Смесь полиэфирамина и муравьиной кислоты (1:10) дает возможность удалить до 72.16% дибензотиофена, 63.96% бензотиофена и 53.01% тиофена из октана при соотношении экстрагент:модельный раствор 1:1 при 30°C в течение 15 мин [114]. При сохранении условий очистки содержание серы в реальном образце топлива было снижено с 3205 до 1010 мг·л$^{-1}$ за пять стадий экстракции.

Природный эвтектический растворитель на основе бетаина в качестве акцептора водородных связей и левулиновой кислоты как донора (1:7) позволяет выделять до 27% тиофена из н-декана при комнатной температуре и соотношении экстрагент:модельный раствор 1:1 за 4 ч [115]. Применение бинарных реагентов, состоящих из ионных жидкостей — гидросульфата и дигидрофосфата N-метилпироллидина [Hnmp][HSO_4], [Hnmp][H_2PO_4] и органического растворителя — диметилформамида (1:1), способствует не только увеличению экстракционной эффективности, но и снижению себестоимости экстрагента [116]. До 95% серы было извлечено из модельного раствора и до 69–71% из реальных образцов бензиновых фракций за пять стадий экстракции при соотношении экстрагент:реальный образец 2:1 и 40°C.

Сверхкритическая флюидная экстракция

Вода в сверхкритическом состоянии ($T_{кр}$ = 374°C, $P_{кр}$ = 22.1 МПа) обладает уникальными свойствами: низкой вязкостью и диэлектрической проницаемостью, высокой плотностью, способностью растворять газы и неполярные органические вещества и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях [117].

В исследованиях [25, 117, 118] на примере конверсии соединений серы показано, что обессеривание нефти и нефтяных фракций осуществляется в результате термолиза алифатических C—S-связей по свободнорадикальному механизму. Сероводород является конечным продуктом очистки нефтяного сырья. Вода в сверхкритическом состоянии неэффективна для разрушения стабильных тиофеновых ароматических колец. Преобразование соединений серы в сверхкритических условиях осуществляется в следующем порядке: алкилсульфиды ~ ароматические сульфиды >> 3-метилтиофен > тиофен > > бензо- и дибензотиофен. Присутствие катализатора положительно влияет на скорость и степень очистки нефтяного сырья от ароматических соединений серы.

Обессеривание тяжелой нефти (компании Saudi Aramco) и двух модельных смесей — гексилсульфида и дибензотиофена в гексадекане в среде сверхкритической воды проводили в присутствии катализаторов — наночастиц ZnO, MoO_3 и MoS_2 [119]. В отсутствие катализаторов степень извлечения сернистых соединений из нефти составляет всего 6–7%, а добавление наночастиц MoS_2 позволяет увеличить данный параметр в 2 раза — до 12%. Конверсия гексилсульфида в гексадекане составила ~85% и слабо зависела от добавления катализаторов. 25% дибен-

зотиофена было выделено из модельного раствора в присутствии катализатора ZnO.

Применение сверхкритической воды позволяет проводить обессеривание тяжелых нефтей и битумов, способствует снижению их вязкости [26, 119]. В работе [120] для преобразования 3-метилтиофена, дифенил-, дибензил- и н-гексилсульфидов применяли метанол в сверхкритическом состоянии при температуре 350°C и 13 МПа в атмосфере Ar. Конверсия дибензил- и н-гексилсульфида составила 100 и 65% соответственно, превращение дифенилсульфида составило 12%, что эквивалентно результатам, полученным при использовании воды в сверхкритическом состоянии + муравьиной кислоты. Для 3-метилтиофена наблюдались одиночные случаи реакции элиминирования или замещения метильных групп. Процесс сверхкритической экстракции требует высокой температуры и давления, что делает его неэкономичным, требует тщательного контроля технологического процесса. В настоящее время использование только сверхкритической флюидной экстракции не позволяет достигнуть уровня содержания серы в нефтяном сырье, указанных в ряде современных требований и стандартов качества топлива. Будущее сверхкритической флюидной экстракции скорее всего связано с развитием метода не как самостоятельной технологии, а как составляющей других методов обессеривания: гидродесульфурации, окислительного обессеривания.

Заключение

В настоящем обзоре систематизированы результаты экстракционного выделения серосодержащих соединений из нефтяного сырья с использованием различных экстракционных систем. Показано, что эффективность экстракционной очистки нефти и нефтепродуктов от серосодержащих компонентов зависит от состава используемой экстракционной системы, формы нахождения соединений серы, физико-химических особенностей нефтяного сырья и условий проведения процесса. Полярные органические растворители и щелочные водные растворы имеют приоритет при промышленной реализации процесса обессеривания нефти и ее фракций. Как правило, для полной очистки нефтяного сырья требуется несколько циклов экстракции.

За последние годы опубликовано значительное число исследовательских работ, посвященных синтезу и изучению свойств новых типов экстрагентов — ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей. Большинство изученных ионных жидкостей и эвтектических растворителей имеют преимущества перед классическими растворителями: экологичность, стабильность, высокую емкость и селективность по отношению к соединениям серы при низких значениях давления пара, вязкости, растворимости, многообразие, простоту синтеза. В настоящее время практическое применение новых растворителей для очистки нефти и нефтепродуктов от сернистых соединений ограничено их высокой стоимостью, необходимостью расширения экспериментальной базы на реальных образцах.

Отмечено использование метода сверхкритической флюидной экстракции для обессеривания нефти и нефтяных фракций.

Применение экстракционных технологий очистки нефти от серосодержащих соединений может быть дополнено другими методами обессеривания, например гидродесульфурацией или окислительным обессериванием.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00904). Обзор литературных данных, опубликованных в разделах «Экстракция ионными жидкостями», «Глубокие эвтектические растворители», выполнен в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН 0137-2019-0020.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Катасонова Олеся Николаевна, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4220-8830
Савонина Елена Юрьевна, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7570-4764
Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5591-2133

Список литературы

[1] *Большаков Г. Ф.* Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. 243 с.
[2] *Шмаль Г., Замрий А., Викторова Р., Алиева Л.* Нефть без серы — это реальность // Нефтегаз. вертикаль. 2020. № 3–4. С. 102–108. http://www.ngv.ru/magazines/article/neft-bez-sery-eto-realnost/

[3] *Saleh T. A*. Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment // Trends Environ. Anal. Chem. 2020. V. 25. ID e00080. https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00080

[4] *Song C., Ma X.* New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization // Appl. Catal. B. 2003. V. 41. N 1–2. P. 207–238. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6

[5] *Javadli R., Klerk A*. Desulfurization of heavy oil // Appl. Petrochem. Res. 2012. V. 1. P. 3–19. https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6

[6] *Pawelec B., Navarro R. N., Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G*. Towards near zero-sulfur liquid fuels: A perspective review // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 23–42. https://doi.org/10.1039/C0CY00049C

[7] *Aitani A. M., Ali M. F. AI-Ali H. H.* A review of non-conventional methods for the desulfurization of residual fuel // Pet. Sci. Technol. 2000. V. 18. N 5–6. P. 537–553. https://doi.org/10.1080/10916460008949859

[8] *Babich I. V., Moulijn J. A.* Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review // Fuel. 2003. V. 82. P. 607–631. http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1

[9] *Srivastava V. C*. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 759–783. https://doi.org/10.1039/C1RA00309G

[10] *Song C*. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catal. Today. 2003. V. 86. N 1–4. P. 211–263. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7

[11] *Al-Degs Y. S., El-Sheikh A. H., Al Bakain R. Z., Newman A. P., Al-Ghouti M. A*. Conventional and upcoming sulfur-cleaning technologies for petroleum fuel: A review // Energy Technol. 2016. V. 4. N 6. P. 679–699. https://doi.org/10.1002/ente.201500475

[12] *Rang H., Kann J., Oja V.* Advances in desulfurization research of liquid fuel // Oil Shale. 2006. V. 23. N 2. P. 164–176. https://kirj.ee/public/oilshale/oil-2006-2-9.pdf

[13] *Song C., Ma X.* Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process // Int. J. Green Energy. 2004. V. 1. N 2. P. 167–191. https://doi.org/10.1081/GE-120038751

[14] *Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S*. Recent advances in the science and technology of ultralow sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153. N 1–2. P. 1–68. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011

[15] *Федяева О. Н., Востриков А. А.* Перспективы использования сверхкритической воды в качестве химически активной и экологически безопасной среды для переработки тяжелого углеводородного сырья // Вестн. РФФИ. 2017. № 1 (93). С. 114–122. https://www.rfbr.ru/rffi/ru/bulletin/o_2039792#114

[16] *Kumar S., Srivastava V. C., Nanoti S. M.* Extractive desulfurization of gas oils: A perspective review for use in petroleum refineries // Sep. Purif. Rev. 2017. V. 46. N 4. P. 319–347. https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1288633

[17] *Cusack R. W., Fremeaux P., Otto Y. N. V.* A fresh look at liquid-liquid extraction, part 1: Extraction systems // Chem. Eng. 1991. V. 98. N 2. P. 66–76.

[18] *Гайле А. А., Клементьев В. Н.* Перспективные методы разделения и очистки нефтепродуктов с использованием селективных растворителей (обзор) // Химия и хим. технология. 2018. № 46. С. 39–45.

[19] *Abro R., Abdeltawa A. A., Al-Deyab S. S., Yu G., Qaz A. Q., Gaoa S., Chen X.* A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // RSC Adv. 2014. N 4. P. 35302–35317. https://doi.org/10.1039/C4RA03478C

[20] *Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A.* The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 76. P. 1534–1549. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.194

[21] *Swapnil D*. Ionic Liquids (A Review): The green solvents for petroleum and hydrocarbon industries // Res. J. Chem. Sci. 2012. V. 2. N 8. P. 80–85. http://isca.me/rjcs/Archives/v2/i8/15.ISCA-RJCS-2012-110.pdf

[22] *Гайле А. А., Верещагин А. В., Клементьев В. Н.* Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (обзор) // ЖПХ. 2019. Т. 52. № 4. С. 411–435 [*Gaile A. A., Klement'ev V. N., Vereshchagin A. V.* Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 1. Use of ionic liquids as extractants // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 4. P. 453–475. https://doi.org/10.1134/S1070427219040013].

[23] *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

[24] *Majid M. F., Mo H. F*. Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: A review // J. Mol. Liq. 2020. V. 306. ID 112870. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112870

[25] *Qi W., Li Y., Liu Z., Li X., Jiang Y, Sun H.* Decomposition mechanism of thiophene compounds in heavy oil under supercritical water // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 228. ID 115979. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115979

[26] *Timko M. T., Ghoniem A. F., Green W. H.* Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water // J. Supercritical Fluids. 2015. V. 96. P. 114–123. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.015

[27] *Bedda K., Hamada B., Semikin K.V., Kuzichkin N. V.* Desulfurization of light cycle oil by extraction with polar organic solvents // Pet Coal. 2019. V. 61. N 6. P. 1352–1360. https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/11/PC-X-2019_Bedda-140.pdf

[28] *Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Лазуненко Ф. А.* Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ-2000 «ПО «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» N-метилпирролидоном // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2017. № 40. С. 69–76.

[29] *Kumar S., Srivastava V. C., Raghuvanshi R., Nanoti S. M., Sudhir N.* Removal of refractive sulfur and aromatic compounds from straight-run, fluidized catalytic cracking, and coker gas oil using N-methyl-2-pyrrolidone in batch and packed-bed extractors // Energy Fuels. 2015. V. 29. N 7. P. 4634–4643. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00834

[30] *Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Хасанова А. А.* Экстракционная очистка атмосферного газойля смешанными экстрагентами и экстракционными системами, включающими неполярный растворитель // Нефтепереработ. и нефтехимия. 2015. № 12. С. 3–6.

[31] *Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Спецов Е. А.* Экстракционная очистка прямогонной и депарафинированной фракций атмосферного газойля установки Л-24-10/2000 // Нефтепереработ. и нефтехимия. 2015. № 10. С. 6–11.

[32] *Шишкин С. Н., Гайле А. А, Бакаушина Д. А., Кузичкин Н. В.* Экстракционная очистка легкого газойля висбрекинга // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 5. С. 707–710 [*Shishkin S. N., Gaile A. A., Bakaushina D. A., Kuzichkin N. V.* Extractive purification of light visbreaker gasoil // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 5. P. 654–657. https://doi.org/10.1134/S1070427213050078].

[33] *Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Лазуненко Ф. А., Воробьёва А. Р.* Получение судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей с использованием роторно-дискового экстрактора // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 49 (75). С. 32–35.

[34] *Saha B., Sengupta S., Selvin R.* Comparative studies of extraction ability of organic solvents to extract thiophene from model fuel // Sep. Sci. Technol. 2019. V. 55. N 6. P. 1123–1132. https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1580292

[35] *Kumar S., Srivastava V. C., Kumar A., Nanoti S. M.* Effect of gas oil composition on performance parameters of extractive desulfurization process // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 25293–25301. https://doi.org/10.1039/C5RA27757D

[36] *Kumar S., Srivastava V. C., Nanoti S. M., Nautiyal B. R., Siyaram.* Removal of refractory sulfur and aromatic compounds from straight run gas oil using solvent extraction // RSC Adv. 2014. N 4. P. 38830–38838. https://doi.org/10.1039/C4RA05841K

[37] *Mokhtar W. N. A. W., Bakar W. A. W. A., Ali R., Kadir A. A. A.* Optimization of extractive desulfurization of Malaysian diesel fuel using response surface methodology/Box-behnken design // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 30. P. 274–280. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.033

[38] *Toteva V., Topalova L., Manolova P.* Extractive dearomatization and desulphurization of a distillate gasoil cut with dimethylformamide // J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy. 2007. V. 42. N 1. P. 17–20. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2007-1/02-Toteva-17-20.pdf

[39] *Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В.* Экстракционная очистка легких газойлей висбрекинга и замедленного коксования диметилформамидом // Нефтепереработ. и нефтехимия. 2011. № 12. С. 23–27.

[40] *Kobotaeva N. S., Skorokhodova T. S., Andrienko O. S., Marakina E. I., Sachkov V. I.* Extractants based on coordinating liquid polar solvents for removal of sulfur compounds from diesel fuels // Appl. Sci. 2018. V. 8. ID 1259. https://doi.org/10.3390/app8081259

[41] *Ляпина Н. К., Марченко Г. Н., Парфенова М. А., Галкин Е. Г., Гришина Р. Е., Нугуманов Р. М.* Идентификация сераорганических соединений, выделенных диметилформамидом из архангельской нефти // Башкир. хим. журн. 2007. Т. 14. № 1. С. 55–61.

[42] *Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Спецов Е. А.* Экстракционная очистка смеси атмосферного газойля и легкого висбрекинга диметилформамидом // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 31. С. 72–74.

[43] *Mokhtar W. N. A. W., Bakar W. A. W. A., Rusmidah Ali R., Kadir A. A. A.* Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014. V. 45. P. 1542–1548. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.017.

[44] *Karonis D., Pettas P., Lois C., Bardakos D.* Upgrade of low sulfur light cycle oil with acetonitrile as extraction solvent // IOSR J. Appl. Chem. (IOSR-JAC). 2019.V. 12. N 5. P. 34–42. https://doi.org/10.9790/5736-1205013442

[45] *Toteva V.* Extractive dearomatisation and desulphurisation of light cycle oil // Oxid. Commun. 2010. V. 33. N 1. P. 147–155. https://scibulcom.net/en/article/U57nM1kxkVMvTWlbpAJW

[46] *Pasadakis N., Karonis D., Mintza A.* Detailed compositional study of the light cycle oil (LCO) solvent extraction products // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. N 8. P. 1568–1573. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.023

[47] *Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Долгов С. А.* Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ-6 ООО «ПО КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» ацетонитрилом // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. № 45. С. 37–42.

[48] *Adzamic T., Serti'c-bionda K., Marcec-rahelic N.* Modeling of the FCC gasoline desulfurization process by liquid extraction with sulfolane // Pet. Sci. Technol. 2010. V. 28. P. 1936–1945. https://doi.org/10.1080/10916460903330056

[49] *Adzamic T., Sertiæ-Bionda K., Zoretiæ Z.* Desulfurization of FCC gasoline by extraction with sulfolane and furfural // Nafta. 2009. V. 60. N 9. P. 485–490. https://hrcak.srce.hr/index.php?show=-clanak&id_clanak_jezik=65039

[50] *Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колесов В. В., Колдобская Л. Л.* Экстракционная очистка высокосернистой дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 3. С. 465–474 [*Gaile A. A., Saifidinov B. M., Kolesov V. V., Koldobskaya L. L.* Extractive refining of high-sulfur diesel fraction to remove organic sulfur compounds and aromatic hydrocarbons // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 3. P. 464–472. https://doi.org/10.1134/S1070427210030171].

[51] *Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колесов В. В., Колдобская Л. Л.* Многоступенчатая противоточная экстракция сераорганических соединений и аренов из высокосернистой дизельной фракции // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 3. С. 475–478 [*Gaile A. A., Saifidinov B. M., Kolesov V. V., Koldobskaya L. L.* Multistep countercurrent extraction of organic sulfur compounds and arenes from the high-sulfur diesel fraction // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 3. P. 473–476. https://doi.org/10.1134/S1070427210030183].

[52] *Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колдобская Л. Л.* Экстракционная очистка дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов // Нефтепереераб. и нефтехимия. 2011. № 3. С. 11–15.

[53] *Катасонова О. Н., Савонина Е. Ю., Марютина Т. А.* Экстракционное выделение соединений серы из сырых нефтей в проточном режиме // ЖАХ. 2020. Т. 75. № 2. С. 109–115. https://doi.org/10.31857/s0044450220020073 [*Katasonova O. N., Savonina E. Y., Maryutina T. A.* Extraction separation of sulfur compounds from crude oils in a flow-through mode // J. Analit. Chem. 2020. V. 75. P. 148–153. https://doi.org/10.1134/S1061934820020070]

[54] *Kianpour E., Azizian S.* Pokyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // Fuel. 2014. V. 137. P. 36–40. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.096

[55] *Li Z., Yingna Cui Y., Li C., Shen Y.* Deep desulfurization of fuels based on deep eutectic theory // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 219. P. 9–15. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.003

[56] *Gao J., Zhu S., Dai Y., Xiong C., Lib C., Yang W., Jiang X.* Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol // Fuel. 2018. V. 233. P. 704–713. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.101

[57] *Moghadam F. R., Kianpour E, Azizian S., Yarie M., Zolfigol M. A.* Extractive desulfurization of liquid fuel using diamineterminated polyethylene glycol as a very low vapour pressure and green molecular solvent // Royal Soc. Open Sci. 2020. V.7. ID 200803. http://dx.doi.org/10.1098/rsos.200803

[58] *Petkov P., Tasheva J., Stratiev D.* Extraction approach for desulphurization and dearomatization of middle distillates // Petroleum & Coal. 2004. V. 42. N 2. P. 13–18. https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/dlm_uploads/2017/07/pc_petkov.pdf

[59] *Ляпина Н. К., Ахметов А. Ф., Красильникова Ю. В., Парфенова М. А., Органюк О. В.* Распределение общей серы в концентратах металлопорфиринов тюменской и демкинской нефтей // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. № 4. С. 105–107.

[60] *Zhao K., Cheng Y., Liu H., Yang C., Qiu L. Zeng G., He H.* Extractive desulfurization of dibenzothiophene by mixed 1 extractant of 2 N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide and tetramethylene sulfone: Optimization by Box–Behnken design // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 66013–66023. https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570259

[61] *Mesdour S., Boufades D., Moussiden A., Hamada B.* Extractive dearomatization, denitrification and desulfurization of gas oil fractions by a mixed extractant of N,N-methylpyrrolidone, N,N-dimethylformamide and ethylene glycol via microwave radiations // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. N 15. P. 1755–1762. https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570259

[62] *Hassan S. I., Sif El-Din O. I., Tawfik S. M.* Solvent refining of straight run diesel fuel by various solvents phase equilibrium // J. Appl. Sci. Res. 2009. V. 5 P. 515–521. http://www.aensiweb.com/old/jasr/jasr/2009/515-521.pdf

[63] *Abd El-Aty D. M., Sif El-Din O. I., Hassan S. I., Tawfik S. M., Hanafi S.* Evaluation of some organic solvents for refining diesel fuel fraction // Pet. Sci. Technol. 2009. V. 27. P. 861–873. https://doi.org/10.1080/10916460802096279

[64] *Копылов А. Ю., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф.* Совершенствование технологии демеркаптанизации Тенгизской нефти на основе экстракционного процесса // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 4. С. 45–53.

[65] *Савонина Е. Ю., Катасонова О. Н., Марютина Т. А.* Изучение селективности экстрагентов для

извлечения сераорганических соединений из модельных растворов // Завод. лаб. 2020. Т. 86. № 3. С. 5–10.
https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-5-10

[66] *Abd Al-Khodor Y. A., Albayati T. M.* Employing sodium hydroxide in desulfurization of the actual heavy crude oil: Theoretical optimization and experimental evaluation // Process Safety Environmental Protection. 2020. V. 136. P. 334–342.
https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.036

[67] *Акопян А. В., Андреев Б. В., Анисимов А. В., Есева Е. А., Тараканов А. В., Устинов А. С., Клейменов А. В., Кондрашев Д. О., Храпов Д. В., Есипенко Р. В.* Экстракция меркаптанов из легких углеводородных смесей аммиачной водой // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 6. С. 808–816 [*Akopyan A. V., Andreev B. V., Anisimov A. V., Eseva E. A., Tarakanova A. V., Ustinov A. S., Kleimenov A. V., Kondrashev D. O., Khrapov D. V., Esipenko R. V.* Extraction of mercaptans from light hydrocarbon mixtures with aqueous ammonia // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 6. P. 865–873.
https://doi.org/10.1134/S1070427210030183].

[68] *Saha B. Sengupta S.* Extraction of thiophenic sulfur compounds from model fuel using a water-based solvent // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 996–1004.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01842

[69] *Харлампиди Х. Э.* Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // СОЖ. 2000. Т. 6. № 7. С. 42–46. http://window.edu.ru/resource/464/21464/files/0007_042.pdf

[70] *Paucar N. E., Kiggins P., Blad B., De Jesus K., Afrin F., Pashikanti S., Sharma K.* Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: A review // Environ. Chem. Lett. 2021. P. 1–24.
https://doi.org/10.1007/s10311-020-01135-1

[71] *Khalilov A. B., Ibrahimova M. J., Huseynov H. J., Abbasov V. M.* Selective treatment methods of the refinery and petrochemical products by solvent extraction with ionic liquids // Химия в интересах устойчив. развития. 2019. Т. 27. С. 109–119.
https://doi.org/10.15372/KhUR2019117

[72] *Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P.* Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // Chem. Commun. 2001. P. 2494–2495.
https://doi.org/10.1039/B108411A

[73] *Коботаева Н. С., Скороходова Т. С.* Ионные жидкости как экстрагенты серосодержащих соединений дизельного топлива // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 476–482.
https://doi.org/10.31857/S0028242120040061

[74] *Wang J. L., Zhao D. S., Li K. X.* Extractive desulfurization of gasoline using ionic liquid based on CuCl // Pet. Sci. Technol. 2012. V. 30. P. 2417–2423.
https://doi.org/10.1080/10916466.2010.518194

[75] *Huang C., Chen B., Zhang J., Liu Z., Li Y.* Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids // Energy Fuels. 2004. V. 18. P. 1862–1864. https://doi.org/10.1021/ef049879k

[76] *Chu X., Hu Y., Li J., Liang Q., Liu Y., Zhang X., Peng X., Yue W.* Desulfurization of diesel fuel by extraction with $[BF_4]$-based ionic liquids // Chin. J. Chem. Eng. 2008. V. 16. N 6. P. 881–884.
https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60010-0

[77] *Li J., Lei X.-J., Tang X.-D., Zhang X.-P., Wang Z.-Y., Jiao S.* Acid dicationic ionic liquids as extractants for extractive desulfurization // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 4079–4088.
http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00307

[78] *Al Kaisy G. M. J., Mutalib M. I. A., Bustam M. A., Leveque J.-M., Muhammad N.* Liquid-liquid extraction of aromatics and sulfur compounds from base oil using ionic liquids // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. N 4. P. 4786–4793.
https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.011

[79] *Player L. C. Chan B., Lui M. Y., Masters A. F., Maschmeyer T.* Toward an understanding of the forces behind extractive desulfurization of fuels with ionic liquids // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 4087–4093.
https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05585

[80] *Nie Y., Li C., Meng H., Wang Z.* N,N-dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids: Their extractive performance for thiophene series compounds from fuel oils versus the length of alkyl group // Fuel Process. Technol. 2008. V. 8. P. 978–983.
https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.04.003

[81] *Raj J. J., Magaret S., Pranesh M., Lethesh K. C., Devi W. C., Mutalib M. I. A.* Extractive desulfurization of model fuel oil using ester functionalized imidazolium ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 196. P. 115–123.
http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.050

[82] *Dharaskar S. A., Wasewar K. L., Varma M. N., Shende D. Z.* Ionic liquids: Energy efficient novel solvent for the extractive desulphurisation of liquid fuels // Int. J. Energy Technol. Policy. 2016. V. 12. N 2. P. 105–121.
http://www.inderscience.com/offer.php?id=75659

[83] *Butt H. S., Lethesh K. C., Fiksdahl A.* Fuel oil desulfurization with dual functionalized imidazolium based ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 248. ID 116959.
https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116959

[84] *Wang J., Zhao D., Zhou E., Dong Z.* Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids // J. Fuel Chem. Technol. 2007. V. 35. N 3. P. 293–296.
https://doi.org/10.1016/S1872-5813(07)60022-X

[85] *Liu D., Gui J., Song L., Zhang X., Sun Z.* Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-

specific ionic liquids // Pet. Sci. Technol. 2008. V. 26. P. 973–982.
https://doi.org/10.1080/10916460600695496

[86] *Asumana C., Haque M. R., Yu L., Wu X., Chen X., Yu G.* Desulfurization of real fuel oils by extraction with ionic liquids // Sep. Sci. Technol. 2013. V. 48. P. 2582–2588.
https://doi.org/10.1080/01496395.2013.804559

[87] *Chen X., Liu G., Yuan S., Asumana C., Wang W., Yu G.* Extractive desulfurization of fuel oils with thiazolium-based ionic liquids // Sep. Sci. Technol. 2012. V. 47. P. 819–826.
https://doi.org/10.1080/01496395.2011.637281

[88] *Li X., Zhang J., Li J., Chen B*. Investigation of the performance of ionic liquids of removal of mercaptan/methanol from light oil: A computational and experimental study // Fuel. 2019. V. 239. P. 502–510.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.052

[89] *Wang O., Zhang T., Zhang S., Fan Y., Chen B*. Extractive desulfurization of fuels using trialkylamine-based protic ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 231. ID 115923.
https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115923

[90] *Ren Z., Wei L., Zhou Z., Zhang F., Wei Liu W.* Extractive desulfurization of model oil with protic ionic liquids // Energy Fuels. 2018. V. 32. N 9. P. 9172–9181.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01936

[91] *Attia M., Farag S., Jaffer S. A., Chaouki J*. Metal and sulfur removal from petroleum oil using a novel demetallization-desulfurization agent and process // J. Clean. Prod. 2020. V. 275. ID 124177.
https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124177

[92] *Rodríguez-Cabo B., Rodríguez H., Rodil E., Arce A., Soto A*. Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids // Fuel. 2014. V. 117. P. 882–889.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.012

[93] *Chandran D., Khalida 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

[94] *Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Munro H. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V*. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains // Chem. Commun. 2001. P. 2010–2011.
https://doi.org/10.1039/b106357j

[95] *Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S*. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. 2014. V. 114. N 21. P. 11060–11082.
https://doi.org/10.1021/cr300162p

[96] *Makoś P., Boczkaj G.* Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels — eco-friendly approach / J. Mol. Liq. 2019. V. 296. ID 111916.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111916

[97] *Kučan K. Z., Rogošić M.* Purification of motor fuels by means of extraction using deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2018. V. 94. P. 1282–1293.
https://doi.org/10.1002/jctb.5885.

[98] *Shirazinia S.R., Semnani A., Nekoeinia M., Shirani M., Akbari A*. Novel sustainable metal complex based deep eutectic solvents for extractive desulphurisation of fuel // J. Mol. Liq. 2020. V. 301. ID 112364.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112364

[99] *Almashjary K. H., Khalid M., Dharaskar S., Jagadish P., Walvekar R., Gupta T. C. S. M.* Optimisation of extractive desulfurization using choline chloride-based deep eutectic solvents // Fuel. 2018. V. 234. P. 1388–1400.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.005

[100] *Jha D., Haider M. B., Kumar R., Balathanigaimani M. S.* Extractive desulfurization of fuels using diglycol based deep eutectic solvents // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. ID 104182.
https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104182

[101] *Lee H., Kang S., Jin Y., Jung D., Park K., Li K., Lee J.* Systematic investigation of the extractive desulfurization of fuel using deep eutectic solvents from multifarious aspects // Fuel. 2020. V. 264. ID 116848.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116848

[102] *Lima F., Gouvenaux J., Branco L. C., Silvestre A. J. D., Marrucho I. M.* Towards a sulfur clean fuel: Deep extraction of thiophene and dibenzothiophene using polyethylene glycol-based deep eutectic solvents // Fuel. 2018. V. 234. P. 414–421.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.043

[103] *Mjalli F. S., Rahma W. S. A., Al-Wahaibi T., Al-Hashmi A. A*. Superior liquid fuel desulfurization through emulsification solvent extraction using polymeric-based eutectic solvents // Chin. J. Chem. Eng. 2019. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.03.033

[104] *Al-Azzawi M., Mjalli F. S., Al-Hashmi A., Al-Wahaibi T., Abu-jdayil B.* Optimal liquid fuel extractive desulfurization in micro and mini-channels // Chem. Eng. & Processing: Process Intensification. 2019. V. 140. P. 43–51.
https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.04.012

[105] *Sudhir N., Yadava P., Nautiyal B. R., Singh R., Rastogi H., Chauhan H*. Extractive desulfurization of fuel with methyltriphenyl phosphonium bromide-tetraethylene glycol-based eutectic solvents // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 55. N 3. P. 554–563.
https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1569061

[106] *Lima F., Dave M., Silvestre A. J. D., Branco L. C., Marrucho I. M.* Concurrent desulfurization and denitrogenation of fuels using deep eutectic solvents //

ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 11341–11349.
https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00877

[107] *Dharaskar S., Sillanpa M., Tadi K. K.* Sulfur extraction from liquid fuels using trihexyl(tetradecyl) phosphonium tetrafluoroborate: as promising solvent // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. P. 17156–17167. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1789-5

[108] *Dharaskar S., Sillanpaa M., Wasewar K., Walvekar R.* Feasibility study Of phosphonium ionic liquids as efficient solvent for sulfur extraction from liquid fuels // Proceedings of the International Engineering Research Conference — 12th EURECA 2019. AIP Conf. Proc. 2137. 020002-1–020002-10.
https://doi.org/10.1063/1.5120978

[109] *Tang X., Zhang Y., Li J., Zhu Y., Qing D., Deng Y.* Deep extractive desulfurization with arenium ion deep eutectic solvents // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 4625−4632.
https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00291

[110] *Gano Z. S., Mjalli F. S., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al Nashef I. M.* Extractive desulfurization of liquid fuel with $FeCl_3$-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design // Chem. Eng. Process. 2015. V. 93. P. 10–20.
https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.04.001

[111] *Li C., Zhang J., Li Z., Yin J., Cui Y., Liu Y., Yang G.* Extraction desulfurization of fuels with 'metal ions' based deep eutectic solvents (MDESs) // Green Chem. 2016. V. 18. P. 3789–3795.
https://doi.org/10.1039/C6GC00366D

[112] *Li J., Xiao H., Tang X., Zhou M.* Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for the extractive desulfurization // Energy Fuels. 2016. V. 30. N 7. P. 5411–5418.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00471

[113] *Zhao X., Zhu G., Jiao L., Yu F., Xie C.* Formation and extractive desulfurization mechanisms of aromatic acid based deep eutectic solvents: An experimental and theoretical study // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 11021–11032.
https://doi.org/10.1002/chem.201801631

[114] *Zhu S., Cheng H., Dai Y., Gao J., Jiang X.* Extractive desulfurization and denitrogenation from fuel oil by a polyether amine-based solvent // Energy Fuels. 2020. V. 34. N 7. P. 8186–8194.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01096

[115] *Hatab F. A., Darwish A. S., Lemaoui T., Warrag S. E. E., Benguerba Y., Kroon M. C., AlNashef I. M.* Extraction of thiophene, pyridine, and toluene from n-decane as a diesel model using betaine-based natural deep eutectic solvents // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. N 11. P. 5443–5457.
https://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.0c00579

[116] *Kiran N., Abro R., Abro M., Shah A. A., Jatoi A. S., Bhutto A. W., Qureshi K., Sabzoi N., Gao S.,* Yu *G.* Extractive desulfurization of gasoline using binary solvent of bronsted-based ionic liquids and non-volatile organic compound // Chem. Papers. 2019. V. 73. P. 2757–2765.
https://doi.org/10.1007/s11696-019-00828-4

[117] *Hosseinpoura M., Soltanib M., Noofelib A., Nathwanie J.* An optimization study on heavy oil upgrading in supercritical water through the response surface methodology (RSM) // Fuel. 2020. V. 271. ID 117618.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117618

[118] *Patwardhan P. R., Timko M. T., Class C. A., Bonomi R. E., Kida Y., Hernandez H. H., Tester J. W., Green W. H.* Supercritical water desulfurization of organic sulfides is consistent with free-radical kinetics // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 6108−6117.
https://doi.org/10.1021/ef401150w

[119] *Ates A., Azimi G., Choi K.-H, Greena W. H., Timk M. T.* The role of catalyst in supercritical water desulfurization // Appl. Catal., B. 2014. V. 147. P. 144–155.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.018

[120] *Yan T., Wu L., Wang L., Fu F., Fang T.* Desulfurization of sulfur-containing compounds in heavy oil in the presence of supercritical methanol // Energy Fuels. 2020 V. 34. P. 2958−2968.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04148