

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ«Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» коммерциялық
емес акционерлік қоғамы

Қ. Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты

Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасы

ӘОЖ 665.775.4.620.193.678.7

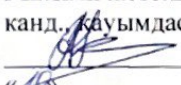
Қолжазба құқықтарында

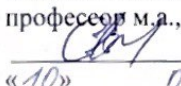
Булатова Нұрлыару Булатқызы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін
МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация тақырыбы Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін
зерттеу

Дайындық бағыты 7М07142 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы

Ғылыми жетекші: хим. ғыл.
канд., қауымдаст. профессор
 Керимкулова А. Ж.
«16» 06 2025 ж.

Пікір беруші: ҚазҰУ-дің органикалық заттар,
табиғи қосылыстар және
полимерлер химиялық технологиясы мен
технологиялық процестер кафедрасының
профессор м.а., х.ғ.к.
 Рахметуллаева Р. Қ.
«10» 06 2025 ж.

Норм бақылау хим. ғыл.
канд., қауымдаст. профессор
 Керимкулова А. Ж.
«16» 06 2025 ж.



КОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

ХЖБИ кафедрасы менгерушісі,
хим. ғыл. канд., қауымдаст. профессор
 Р. А. Мангазбаева
«18» 06 2025 ж.

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

«Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» коммерциялық
емес акционерлік қоғамы

Қ. Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты

Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасы

7M07142 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы

БЕКІТЕМІН
ХЖБИ кафедрасы меңгерушісі,
хим. ғыл. канд., қауымдаст. профессор
 Р. А. Мангазбаева
«18» 06 2025 ж.



**Магистрлік диссертацияны орындауға
ТАПСЫРМА**

Магистрант Булатова Нұрлыару Булатқызы

Тақырыбы: Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу

Университет ректорының 2023 жылғы 4 желтоқсандағы № 548-П/Ө бұйрығымен

Бекітілген

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі: 06.06.2025 ж.

Магистрлік диссертацияны орындау үшін бастапқы деректер ретінде экстракциялық процестердегі терең эвтектикалық еріткіштердің тиімділігін одан әрі зерттеу мақсатында спектрофотометриялық әдістерді қолдана отырып талдаудан өткен жаңа терең эвтектикалық еріткіштердің қоспа сынамалары пайдаланылды.

Магистрлік диссертацияда әзірленуге жататын міндеттер тізбесі:

1. Терең эвтектикалық еріткіштерді (ТЭЕ) пайдалануға негізделген мұнай өнімдерін экстрактивті тазартудың заманауи әдістеріне қатысты әдеби және патенттік дереккөздерге кешенді талдау жүргізу.

2. Мұнай құрамынан мақсатты компоненттерді экстракциялау үшін экологиялық қауіпсіз, тиімді және қолжетімді терең эвтектикалық еріткіштерді алып, олардың физика-химиялық қасиеттерін анықтау.

3. Алынған ТЭЕ-нің экстрактивтік қабілетін бағалау мақсатында спектрофотометриялық (УК/ИК) және басқа да аналитикалық әдістерді қолдану арқылы олардың тиімділігін зерттеу.

4. ТЭЕ негізінде мұнай фракцияларынан мақсатты қоспаларды селективті бөлуге арналған экстрактивті тазарту технологиясының тиімділігін анықтап, оның экономикалық және экологиялық тұрғыдан негіздемесін ұсыну.

Графикалық материалдардың тізімі (міндетті түрде қажет сызбалар көрсетілген) 13 слайд
Ұсынылған негізгі әдебиеттер 87 әдебиеттерден тұрады

Магистрлік диссертацияны даяулау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе. Әдеби шолу	22.09.2023ж	
Әдістер мен жұмысты орындау барысы	02.10.2023 - 28.11.2024 ж	
Алынған нәтижелерді талдау	06.03.2025 - 03.04.2025 ж	
Графикалық бөлім	10.04.2025ж	

Аяқталған дипломдық жобаның және оларға қатысты
бөлімдерінің кеңесшілері мен қалып бақылаушының
қолтаңбалары

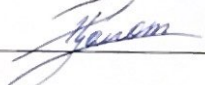
Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзім	Қолы
Магистрлік диссертация	А.Ж. Керимкулова, хим.ғыл.канд., қауымдаст. профессор	06.06.2025	
Қалып бақылаушы	А.Ж. Керимкулова, хим.ғыл.канд., қауымдаст. профессор	10.06.2025	

Ғылыми жетекші, хим.ғыл.канд.,
қауымдаст. профессор



А.Ж. Керимкулова

Тапсырманы орындауға алған магистрант



Н. Б. Булатова

Күні «10» маусым 2025 ж.

АҢДАТПА

Шикі мұнай құрамындағы күкірт қосылыстары экологиялық және технологиялық тұрғыдан аса зиянды компоненттер болып табылады. Бұл зерттеу жұмысында мұнайды күкірт қосылыстарынан тазартуда терең эвтектикалық еріткіштерді экстрактор ретінде алу және зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Жасыл химияның жаңа еріткіштерінің алынуы, физикалық қасиеттері, қазіргі таңда химия өнеркәсібінде қолданылуы қарастырылған. Экономикалық тиімділігі және экологиялық тұрғыдан қоршаған ортаға деген әсері талқыланды. Бұл зерттеу жұмысы мұнай саласындағы мәселелерді шешіп, жасыл химияның дамуына үлес қосады деп есептейміз.

Түйін сөздер: жасыл химия, терең эвтектикалық еріткіштер, иондық сұйықтықтар, экстракция.

«Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу» атты диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 бөлімнен, қорытындыдан, 20 суреттен, 4 кестеден және 87 атаудан тұратын ғылыми мақалалар мен оқу құралдары көрсетілген тізімнен тұрады.

АННОТАЦИЯ

Соединения серы в сырой нефти являются наиболее экологически и технологически вредными компонентами. В данной исследовательской работе проведено изучение применения глубоких эвтектических растворителей в качестве экстрагентов для удаления серосодержащих соединений из нефти.

Рассмотрены получение новых растворителей зеленой химии, физические свойства, применение в химической промышленности в настоящее время. Обсуждались экономическая эффективность и экологическое воздействие на окружающую среду. Мы считаем, что эта исследовательская работа решит проблемы нефтяной отрасли и внесет свой вклад в развитие зеленой химии.

Ключевые слова: зеленая химия, глубокие эвтектические растворители, ионные жидкости, экстракция.

Диссертационная работа "Исследование экстрактивной способности глубоких эвтектических растворителей" состоит из введения, 3 разделов, заключения, 20 рисунков, 4 таблиц и списка научных статей и учебных материалов, состоящего из 87 наименований.

ANNOTATION

Sulfur compounds in crude oil are the most environmentally and technologically harmful components. In this research paper, the use of deep eutectic solvents as extractants for the removal of sulfur-containing compounds from oil has been studied.

The production of new solvents in green chemistry, physical properties, and applications in the chemical industry at the present time are considered. Economic efficiency and environmental impact were discussed. We think that this research work will solve the problems of the oil industry and contribute to the development of green chemistry.

Keywords: green chemistry, deep eutectic solvents, ionic liquids, extraction.

The dissertation "Investigation of the extractive ability of deep eutectic solvents" consists of an introduction, 3 sections, a conclusion, 20 figures, 4 tables, and a list of 87 scientific articles and teaching materials.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	5
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	6
1.1	Мұнайды тазарту әдістері	6
1.2	Мұнай отынын экстракциялық тазарту	7
1.3	Терең эвтектикалық еріткіштер	7
1.4	Терең эвтектикалық еріткіштердің қасиеттері және алынуы	9
1.5	Дәстүрлі еріткіштермен салыстырғанда терең эвтектикалық еріткіштердің артықшылықтары	9
1.6	Терең эвтектикалық еріткіштерді химия өнеркәсібінде қолдану	11
1.7	Терең эвтектикалық еріткіштер көмегімен экстракция	13
1.8	Өсімдік шикізатынан биоактивті қосылыстарды алу үшін табиғи терең эвтектикалық еріткіштерді қолдану: тиімділікті салыстырмалы талдау	14
1.9	Регенерация	15
1.10	Терең эвтектикалық еріткіштердің экологиялық қауіпсіздігі	16
1.11	Экономикалық тиімділік	17
1.12	Ультракүлгін спектроскопия	19
1.13	Инфрақызыл спектроскопия	19
2	МАТЕРИАЛДАР МЕН ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ	21
2.1	Терең эвтектикалық еріткіштер алынуы	21
2.2	Модельді май үлгісі алынуы	22
3	НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУЛАР	24
3.1	Терең эвтектикалық еріткіштердің физикалық қасиеттері	24
3.2	Терең эвтектикалық еріткіштердің ультракүлгін спектроскопиясы	24
3.3	Терең эвтектикалық еріткіштердің инфрақызыл спектроскопиясы	27
3.4	Экстракциядан кейінгі терең эвтектикалық еріткіштердің инфрақызыл спектроскопиясы	31
3.5	Экстракциядан кейінгі модельді майлардың инфрақызыл спектроскопиясы	33
	ҚОРЫТЫНДЫ	35
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	36
	ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	37
	ҒЫЛЫМИ ЕҢБЕКТЕР ТІЗІМІ	44
	Қосымша А	45
	Қосымша Б	46

КІРІСПЕ

Өнеркәсіпте этанолды, эфирлерді, қышқылдарды және т.б. қолдана отырып, экстракцияның әртүрлі әдістері белсенді қолданылады. Олардың өзгеруі көп сатылы кәдеге жаратумен, олардың уыттылығына байланысты дайын өнімнен еріткіш қалдықтарын анықтау және жою қажеттілігімен байланысты. Қазіргі уақытта жаңартылатын өсімдік ресурстары мен балама еріткіштерді пайдалану сияқты "жасыл химия" принципіне сәйкес келетін жаңа экстрагенттерді іздеу өзекті болып табылады.

Терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) – дәстүрлі органикалық экстрагенттерге балама ретінде заманауи фармацевтикалық технологияны қызықтырады. Олар күшті сутегі байланыстарының пайда болуымен сипатталады және өте төмен бу қысымына байланысты полимер химиясында және синтетикалық органикалық химияда кеңінен қолданылады. Терең эвтектикалық еріткіштер қолдану перспективалары төмен уыттылыққа, биологиялық ыдырауға, белгілі бір затты жеке-жеке алу және экстрагентті қалпына келтіру мүмкіндігіне байланысты. Шетелдік ғалымдардың көптеген еңбектерінде терең эвтектикалық еріткіштердің кептірілген және жаңа піскен өсімдіктерден биологиялық белсенді заттардың әртүрлі топтарының шығуына әсерін зерттеу нәтижелері сипатталған. Терең эвтектикалық еріткіштерді алу процесі қолданыстағы сутегі байланыстарының үзілуімен және жаңаларының пайда болуымен биологиялық белсенді заттармен алынған еріткіш молекулаларын алмастыруға негізделген.

Перспективалы физика-химиялық қасиеттерінің арқасында ТЭЕ экологиялық таза мұнай отынын өндіру саласындағы көптеген молекулалық органикалық еріткіштермен салыстырғанда таңдаулы үміткер ретінде ұсынады.

1. Әдеби шолу

1.1 Мұнайды тазарту әдістері

Шикі мұнай құрамының алуан түрлілігі оның компоненттерін сипаттауды қиындатады. Шикі мұнай қаныққан, хош иісті, шайырлы және асфальтенді фракцияларды қоса алғанда, әртүрлі сипаттамалары бар көмірсутектердің әртүрлі комбинациясынан тұрады[1]. Көмірсутектермен қатар мұнайдың құрамына қоспа атомдары бар заттар кіреді. Күкірттің қосылыстары ретінде H_2S , меркаптандар, моно- және дисульфидтер, тиофендер мен тиофандар, сондай-ақ полициклді құрылымдар жиі кездеседі; бұл компоненттердің басым бөлігі (шамамен 70–90%) қалдық өнімдердің — мазут пен гудронның — құрамында шоғырланған; құрамында азот бар-негізінен пиридин, хинолин, индол, карбазол, пирролдың гомологтары, сондай-ақ порфириндер (көбінесе концентрацияланған ауыр фракциялар мен қалдықтар); құрамында оттегі бар — нафтен қышқылдары, фенолдар, шайырлы-асфальтенді және т.б. заттар (әдетте жоғары қайнаған фракцияларда шоғырланған).

Күкіртті мұнайларда күкіртсутек (H_2S) мөлшері массасы бойынша 0,009%-дан асады. Күкіртсутектің негізгі бөлігі мұнайды дайындау кезінде, қосалқы газбен бірге сепарациялау процесінде жойылады. Күкіртсутек бар мұнайларды өндіру кезінде белгілі бір мөлшерде күкіртсутек қабат суларында болуы мүмкін. Мұндай сулар қауіпті және агрессивті болып табылады, оларды ашық су қоймаларына төгуге болмайды. Күкіртсутектің суда ерітіндісі қышқылдық реакцияны көрсетеді және ауада күкіртсутектің элементтік күкіртке дейін тотығуына байланысты лайланады [73].

Сепарациядан кейін күкіртсутектің қалдық мөлшері белгіленген нормативтерден асып кеткен жағдайда, мұнайды күкіртсутек пен жеңіл меркаптандардан қосымша тазарту қажет [74].

Күкірттен тазарту келесі әдістерді қолдану арқылы жүзеге асырылады, олар екі топқа бөлінеді:

1. Күкірторганикалық қосылыстарды бұзу және оларды мұнайдан жоюға негізделген әдістер:

- адсорбциялық-каталитикалық әдіспен адсорбенттер мен катализаторлардың қатысуымен мұнай фракцияларын күкіртсіздендіру;
- микроорганизмдерді қолдану арқылы мұнай мен мұнай өнімдерін күкіртсіздендіру.

2. Мұнай фракцияларын тазарту арқылы күкірттің органикалық қосылыстарын селективті түрде бөліп алу әдістері:

- экстракциялық әдістер;
- тотығу арқылы десульфирлеу әдістері.

1.2 Мұнай отынын экстракциялық тазарту

Күкіртсіздендірудің тиімді әдістерінің бірі минералды және органикалық қышқылдармен экстракция болып табылады. Нәтижесінде мақсатты өнім ретінде күкіртті концентраттар, ал қосалқы өнім ретінде тазартылған мұнай өнімдері алынады [75]. Классикалық әдіске күкірт қышқылымен немесе олеуммен экстракция жатады. Мұнай дистиллятын концентрленген күкірт қышқылымен өңдеу кезінде күкірторганикалық қосылыстар сульфирленеді. Пайда болған «қышқыл гудрон» шайырлар мен сульфоқышқылдардың күкірт қышқылындағы ерітіндісін білдіреді. Күкірт қышқылы тотықтырғыш ретінде әрекет ететіндіктен, меркаптандар мен сульфидтер тек сульфирленіп қана қоймай, сонымен қатар тотығып, олардың тотығу өнімдері қышқыл гудронда еріп кетуі мүмкін. Сондықтан мұнай мен мұнай өнімдерінен күкіртті қосылыстарды бөліп алу үшін концентрленген емес, 50-80%-дық күкірт қышқылы қолданылады. Күкіртті қосылыстардың бір бөлігін қышқыл гудроннан сульфирлену өнімдерінің гидролизі арқылы регенерациялауға болады. Ал тереңірек өзгерістер өнімдерін қышқыл гудроннан бөліп алу мүмкін емес. Бұл әдістің кемшіліктеріне сульфидтердің бұзылуы мен жоғалуын, сондай-ақ күкірт қышқылының көп мөлшерін қажет ететінін жатқызуға болады. Хлор қышқылы тиімдірек экстрагент болып табылады, бірақ оның жарылғыш қауіптілігі мен жоғары құны оны күкірт қышқылымен салыстырғанда тиімсіз етеді. Экстрагенттер ретінде фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, сұйық күкіртті ангидрид, сульфолан, фторлы сутегі де қолданылуы мүмкін.

Экстракция жұмсақ жұмыс жағдайларына байланысты басқа әдістермен салыстырғанда тиімді болып саналады [12-15]. Сонымен қатар, осы әдіспен экстрагенттің қажетті көмірсутектермен реакциясынсыз отыннан қоспаларды селективті жоюға қол жеткізуге болады. Экстракция катализатордың қатысуынсыз қалыпты жағдайда жүреді, сондықтан мұнай құрамындағы қосылыстарды жоюдың практикалық әдісі болып табылады. Сонымен қатар, ADSL қосылыстары отын құрамындағы басқа қосылыстардың физикалық және химиялық қасиеттерін бұзбай отыннан селективті түрде шығарылады және бөлінген қосылыстар шикізат ретінде қайта пайдаланылуы мүмкін [2].

1.3 Терең эвтектикалық еріткіштер

Иондық сұйықтықтар (ИС) экстракция үшін экстрагенттер ретінде де қолданылады [3-7]. Дәстүрлі молекулалық еріткіштерден айырмашылығы, ИС негізгі артықшылығы – катиондар мен аниондардың әртүрлі комбинациялары арқылы олардың қажетті модификациясы [8]. Алайда, ИС-дың негізгі кемшіліктері олардың синтезінің даулы экологиялық қолайсызғы және жоғары құны болып табылады [9-11]. Осылайша, терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) деп аталатын тұрақты еріткіштердің жаңа класы табылды, олар ИС және органикалық молекулалық қосылыстардың орнына қажет жағдайларға қол

жеткізу және кемшіліктерді жою үшін пайдаланылды. ТЭЕ және ИС көптеген жалпы сипаттамаларға ие болғанымен, олар әртүрлі жіктеледі және кейбір жағдайларда ТЭЕ синтездің қарапайымдылығы, уыттылығы төмен және құны сияқты ИС-дың көпшілігіне қарағанда айқын артықшылықтарға ие. ТЭЕ-ті зерттеуге арналған алғашқы жұмыстардың бірі олардың физикалық қасиеттерін зерттеді, бұл туралы 2001 жылы хабарланды [16]. Аprotикалық ИС-дан айырмашылығы, ТЭЕ Льюис/Бронстед қышқылдары мен негіздерінің эвтектикалық қоспасынан синтезделеді, бұл олардың балку температурасының айтарлықтай төмендеуіне әкеледі. Тек иондары бар ИС-дан айырмашылығы, ТЭЕ бейтарап, анионды және/немесе катионды қосылыстардан тұрады.

Соңғы жылдары зерттеулерде Льюис/Бронстед қышқылдары мен негіздерінің эвтектикалық қоспасынан түзілетін терең эвтектикалық еріткіштерді (ТЭЕ) қолдануға көп көңіл бөлінді. Перспективалы физика-химиялық қасиеттерінің арқасында ТЭЕ экологиялық таза мұнай отынын өндіру саласындағы көптеген молекулалық органикалық еріткіштермен салыстырғанда таңдаулы үміткер ретінде ұсынады.

Бұл еріткіштердің бірқатар қызықты қасиеттері бар, сондықтан олар зерттеушілердің назарын бірден аударды, бұл оларға арналған басылымдардың үнемі өсіп келе жатқандығынан көрінеді (Сурет. 1).



1.4 Терең эвтектикалық еріткіштердің қасиеттері және алынуы

Терең эвтектикалық еріткіштер – екі компонентті – сутегі байланысы донорын (СБД) мысалы, мочевины, глицерин және т. б., металл тұзы және сутегі байланысы акцепторын (СБА) мысалы, төрттік аммоний, сульфоний немесе фосфоний тұздарын біріктіру арқылы синтезделген эвтектикалық қоспа. Эвтектикалық температурада, бұл балқу температурасының айтарлықтай төмендеуіне әкеледі, сондықтан олар қоршаған орта температурасында еріткіш ретінде қызмет ете алады [11,17-20]. Олардың балқу температурасы жеке компоненттерге қарағанда айтарлықтай төмен

ТЭЕ жанбау, жоғары биологиялық ыдырау, төмен уыттылық, кең балқу диапазоны және төмен құбылмалылық сияқты бірқатар артықшылықты қасиеттерімен сипатталады, сондықтан олар биокаталитикалық процестерде өз қолданылуын таба алады [17,21,22]. Олардың жанбайтындығы мен тұрақсыздығы ТЭЕ түзетін жеке компоненттердің жанғыш сұйықтықтар немесе қатты заттар болуына байланысты. Төмен қату температурасының арқасында ТЭЕ биокаталитикалық процестерде қолданылған кезде сұйық күйін сақтай алады, өйткені бұл процестердің көпшілігі сұйық ортада, монофазалық немесе екі фазалы жүйелерде жүреді.

ТЭЕ-тің жанбайтындығы мен құбылмалылығы ұшпа органикалық еріткіштермен салыстырғанда ТЭЕ-ті еріткіш ретінде қолдана отырып, органикалық реакцияларда өрт пен жарылыс ықтималдығын азайтады. Сонымен қатар, еріткіш масса алмасу процестерінде қолданылған кезде, жалпы өнімділікке еріткіштің тұтқырлығы мен тығыздығы қатты әсер етеді. Әдетте, ТЭЕ этанол сияқты молекулалық еріткіштерге қарағанда айтарлықтай тұтқыр [23-26]. Температура еріткіштің көптеген қасиеттеріне айтарлықтай әсер ететін маңызды параметр болып табылады [27]. Тұтқырлық та, тығыздық та температураның жоғарылауымен төмендейді. ТЭЕ кейбір жағдайларда төмен құны мен синтездің қарапайымдылығы жағынан ИС-ге артықшылық беріледі. Синтез процесі қарапайым және СБА мен СБД-ді (Сурет 2) орташа температурада және біркелкі араластыруда болатын белгілі бір моль қатынасында араластырудан тұрады. Бұл синтез процесі 100% атомдық тұрғыдан үнемді, қосымша тазартуды қажет етпейді және холинхлорид пен глицерин сияқты табиғи материалдар бастапқы компоненттер ретінде қолданылады.

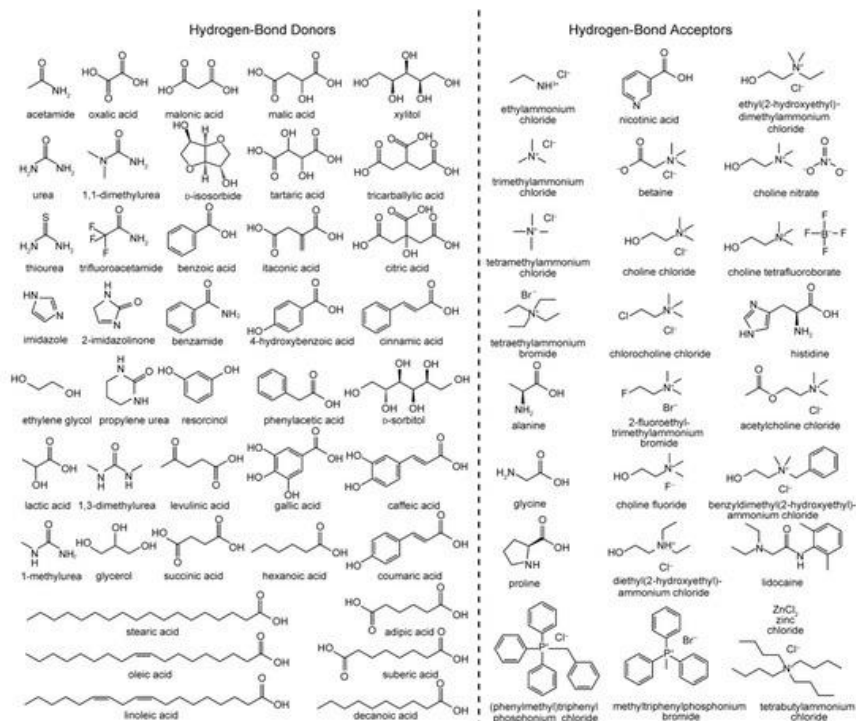
1.5 Дәстүрлі еріткіштермен салыстырғанда терең эвтектикалық еріткіштердің артықшылықтары

Қазіргі уақытта қолданылатын классикалық органикалық еріткіштерде бірқатар шектеулер бар (жоғары құбылмалылық, уыттылық, сондай-ақ регенерацияға жоғары энергия шығындары)[69].

Қазіргі уақытта ТЭЕ иондық сұйықтықтардың қол жетімді және экологиялық аналогтары ретінде қарастырылады. Олардың тығыздығы,

тұтқырлығы, электр өткізгіштігі және еру қабілеті сияқты көптеген ұқсас химиялық және физика-химиялық қасиеттері бар. Соңғысы олардың күрделі құрамдағы қатты, сұйық және газ тәрізді сынамалардан көптеген талдауларды оқшаулау үшін тиімді және селективті экстрагенттер ретінде көбірек қолданылуына әкелді[64].

Терең эвтектикалық еріткіштердің дәстүрлі иондық сұйықтықтарға қарағанда бірнеше артықшылығы бар: синтездің қарапайымдылығы, сондай-ақ қол жетімділігі және салыстырмалы түрде төмен құны[70-72]



Сурет 2 – ТЭЕ синтезінде қолданылатын сутегі байланысының донорлары және сутегі байланысының акцепторлары

Терең эвтектикалық еріткіштерді қолдану дәстүрлі әдістерден негізгі айырмашылықтары:

- Экологиялық таза:

ТЭЕ дәстүрлі еріткіштермен және күкірт қышқылы немесе натрий гидроксиді сияқты катализаторлармен салыстырғанда экологиялық таза болып саналады. ТЭЕ әдетте биологиялық ыдырайтын және аз уытты, бұл қоршаған ортаға стрессті азайтады. Дәстүрлі еріткіштер көбінесе коррозиялық қалдықтардың пайда болуына және ағынды сулардың ластануына әкеледі.

- Қайта пайдалануға болады:

ТЭЕ-ді бірнеше рет қолдануға болады, өйткені олар бірнеше реакция циклынан кейін қасиеттерін жоғалтпайды. Дәстүрлі еріткіштер көбінесе бір

пайдалану циклінен кейін алып тастауды және ауыстыруды қажет етеді, бұл қалдықтар мен өндіріс шығындарын арттырады.

- Төмен реакция температурасы:

ТЭЕ қолдану трансэтерификация реакцияларын төмен температурада жүргізуге мүмкіндік береді, бұл энергия шығынын азайтады. Дәстүрлі әдістер бірдей нәтижелерге қол жеткізу үшін жоғары температураны қажет етеді, бұл оларды энергияны аз үнемдейді.

- Аз коррозия:

Күкірт қышқылы сияқты дәстүрлі қышқылдар жабдықты қатты коррозияға ұшыратуы мүмкін, бұл техникалық қызмет көрсету шығындарын арттырады. ТЭЕ мұндай агрессивті қасиеттерге ие емес және коррозия қаупін азайтады, бұл пайдалану шығындарын азайтады.

- Жақсартылған липидті экстракция:

ТЭЕ микробалдырлар немесе қалдық майлар сияқты бос май қышқылдары жоғары шикізаттан липидтерді тиімді түрде шығарады. Дәстүрлі процестерде мұндай шикізат жағымсыз реакцияларды тудыруы мүмкін (мысалы, сабындану), бұл тиімділікті төмендетеді.

- Ағынды сулардың аз түзілуі:

Дәстүрлі процестер биодизельді катализаторлар мен қоспалардан жуу және тазарту үшін көп мөлшерде суды қажет етеді. ТЭЕ суды жуу қажеттілігін азайтады, бұл ағынды сулардың көлемін азайтады және процесті тұрақты етеді

1.6 Терең эвтектикалық еріткіштерді химия өнеркәсібінде қолдану

Ағындық талдауда ТЭЕ қолдану

А. Ю. Шишов [64] алғаш рет химиялық талдауды автоматтандыруға және миниатюризациялауға бағытталған ағынды талдауда терең эвтектикалық еріткіштерді (ТЭЕ) қолдануды ұсынды және жүзеге асырды. Бұл тәсіл сынамалар мен реагенттердің шығындарын едәуір төмендетеді, бірақ ағындық талдауда да улы органикалық экстрагенттерді қолдануды толығымен жоққа шығару мүмкін емес. Талдаудың екі әдісі әзірленді: ТЭЕ көмегімен аналитикалық экстракцияны қамтитын дене сұйықтықтары (сілекей) және тамақ өнімдері (сергітетін сусындар) үшін. Сілекейдегі прокаинамидті анықтау үшін холинхлорид пен глицерин негізіндегі ТЭЕ пайдаланылды, ол экстракцияны жеделдету үшін ауа ағынының әсерінен анализатордың араластырғыш камерасындағы сынамамен араласып, содан кейін спектрофлуориметр көмегімен сигналды тіркеді. Сусындардағы кофеинді анықтау әдістемесі ТЭЕ фазасына аналитикалық анализатордың автоматтандырылған біртекті экстракциясына және жоғары тиімді сұйық хроматография арқылы анықтауға негізделген. Бұл әдістер сынамалар мен реагенттердің көлемін азайтуды қамтамасыз етті, сонымен қатар автоматтандыру арқылы талдаудың дәлдігін арттырды.

Металдарды лазерлік тұндыру ортасы ретінде ТЭЕ қолдану

Алғаш рет терең эвтектикалық еріткіштерді қолданыстағы әдебиеттерде сипатталмаған лазерлік сәулеленуді қолдана отырып, диэлектрлік субстраттарға металдарды тұндыру үшін қолдану ұсынылды. Бұл әдіс еріткіштердің шығынын бірнеше жүз микрометрге дейін төмендетуді және металдардың тұндыру жылдамдығын дәстүрлі еріткіштермен салыстырғанда 150 еседен астам арттыруды қамтамасыз етеді. Құбылыс аналитикалық химияға тікелей қатысты болмаса да, электрохимиялық микросенсорларды жасау үшін қолдануға болатын металл және полиметалл композиттерін жасауға мүмкіндік береді. Техника химиялық талдау мен электротехникада, соның ішінде өткізгіш микроқұрылымдарды өндіруде қолдану үшін одан әрі оңтайландыруды қажет етеді. А. Ю. Шишов [64] сонымен қатар химиялық талдауда ТЭЕ қолданудың қолданыстағы тәсілдерін қарастыратын және осы бағыттың одан әрі даму перспективаларын ұсынатын шолу мақаласын жариялады.

ТЭЕ суда ерімейтін немесе нашар еритін төмен және орташа полярлы метаболиттердің кең ауқымы үшін тамаша еріткіштер екенін дәлелдеді [67, 68]. Сондықтан синтез өнімділігін арттыру мақсатында нашар еритін қосылыстардың қатысуымен биокаталитикалық реакциялар үшін ТЭЕ қолдану әсіресе перспективалы болып табылады. ТЭЕ-те ферментативті реакцияларды жүргізу сулы немесе сулы-органикалық ортада алынғаннан өзгеше өнімдердің пайда болуына әкелуі мүмкін. Сонымен қатар, ферменттердің каталитикалық қасиеттері және олардың тұрақтылығы басқаша болуы мүмкін. Әдеби деректерді талдау ТЭЕ – тегі биокаталитикалық реакциялардың көпшілігі негізінен ферменттердің екі класын-гидролазалар мен оксидоредуктазаларды қолданумен байланысты екенін көрсетті. Липазалардың қатысуымен реакциялар шолуларда егжей-тегжейлі сипатталған [65, 66]. Гидролазалардан кейін оксидоредуктазалар органикалық синтезде қолданылатын ең көп сұранысқа ие ферменттер болып табылады және оларды зерттеу академиялық және қолданбалы тұрғыдан маңызды. Сондықтан, осы шолуда каталитикалық сипаттамаларға, ТЭЕ-тегі оксидоредуктазалардың тұрақтылығына және оларды осы еріткіштерде тотығу-тотықсыздану реакцияларын жүргізу үшін пайдалануға баса назар аударылады. Әрбір нақты фермент үшін ТЭЕ немесе ТЭЕ-буферлік қоспаның тиісті құрамын таңдау керек екенін ескеру қажет. Жоғарыда айтылғандай, ТЭЕ-тің көпшілігі жоғары тұтқырлыққа ие, бұл тиімді биотранс қосылыстардың түзілуін қиындатады және ферменттердің каталитикалық параметрлерін барабар анықтауға жол бермейді. Реакция ортасының тұтқырлығын төмендету үшін биокаталитикалық реакциялар, әдетте, ТЭЕ-буферлік қоспаларда жүзеге асырылады.

1.7 Терең эвтектикалық еріткіштер көмегімен экстракция

Экстракция кезінде еріткіш ретінде аммиак ТЭЕ қолдану туралы алғашқыжазбалар Li et al тиесілі[28]. Кейіннен экстракция көмегімен отын құрамындағықоспаларды жою үшін ТЭЕ қолдану көптеген жұмыстарда болды [13,24,25, 29-52].Осы уақытқа дейін экстракцияда ТЭЕ қолдану мұқият зерттелді [53]. ТЭЕ негізіндегі экстракция өзге әдістерді алмастыра алады, бірақ кейбір кемшіліктер болуы мүмкін. ТЭЕ [54,55] көмегімен экстракция туралы бірнеше шолу жұмыстары жарияланды.

Экстракция әдісі мұнай фазасында және экстрагент фазасында қоспалардың әртүрлі бөлінуіне негізделген. Экстракцияны пайдалану үшін дұрыс экстрагентті таңдау бүкіл процесс үшін маңызды. Экстракцияда ұшпа имидазолидинондарды, полиалкиленгликольдерді, диметилсульфоксидті және пиримидинондарды қолдануға байланысты кейбір мәселелер бар. Экстракция үшін идеалды абсорбент жоғары тиімділікке, арзан бағаға, оңай қол жетімділікке, қайта өңдеуге және қайтапайдалануға қабілетті болуы керек, сондықтан идеалды еріткіш пен жаңа техниканы таңдау зерттеушілер үшін үлкен проблема болып табылады, өйткені ұшпа органикалық қосылыстарды экологиялық таза еріткіштермен оңай ауыстыруға болады [56,57]. Қазіргі уақытта ТЭЕ негізіндегі технологиялар бөлу процестерінде кеңінен қолданылады. Соңғы зерттеулер [58-60] көрсеткендей, экстракцияда еріткіш ретінде ТЭЕ-тің бірнеше түрі нақты тәжірибеге енгізілді.

ТЭЕ-тің отын құрамындағы қосылыстарымен өзара әрекеттесуі негізінен СН- π әрекеттесуін, сутегі байланысын және ТЭЕ поляризациясын қамтиды [61,62]. ТЭЕ арқылы экстракция механизмі хош иісті сақинаның π-π өзара әрекеттесуіне және қышқыл-негіз комплекс түзілуіне негізделген. Хош иісті қосылыстардың болуы күкіртті тазартудың жалпы тиімділігіне қатты әсер етеді. Бұл тиімділік тізбегінде жоғарылайды хлорбензол < бензол < этилбензол < оксиллол < п-ксиллол < толуол [63].

Экстракция процесінің тиімділігіне әсер ететін негізгі факторлар ТЭЕ табиғаты, ТЭЕ пен мұнайдың массалық қатынасы, өзара ерігіштік, температура, бастапқы қоспалар мазмұны, уақыт, бірнеше экстракция және регенерация болып табылады. ТЭЕ пен мұнайдың жоғары массалық қатынасы бір циклде отын құрамындағы қоспаларды көбірек алып тастауға әкеледі және бөлу коэффициенттерін өзгертпейді. ТЭЕ көмегімен экстракция процесі үшін оңтайлы салыстырмалы түрде төмен температура болып саналады. Тепе-теңдікті орнату уақыты экстракцияның маңызды факторы болып табылады, өйткені қысқа экстракция уақыты өнімнің шығымдылығының артуына немесе өнеркәсіптегі байланыс құрылғысының көлемінің азаюына әкеледі.

1.8 Өсімдік шикізатынан биоактивті қосылыстарды алу үшін табиғи терең эвтектикалық еріткіштерді қолдану: тиімділікті салыстырмалы талдау

Чоудхари және т.б. солтүстік-батыс Гималайдағы үш дәрілік өсімдікті - *Ocimum sanctum*, *terminalia bellerica* және *terminalia chebula* полифенол қосылыстарын алу үшін холин хлориді негізіндегі табиғи терең эвтектикалық еріткіштер (ТТЭЕ) тиімділігін бағалау үшін пайдаланды. Олар глюкоза, фруктоза, ксилоза, глицерин, алма қышқылы және су қосылған холин хлоридінен тұратын ТЭЕ зерттеді. Барлық сыналған ТЭЕ метанолға қарағанда тиімдірек болды, бірақ холин–алма қышқылы–су хлориді жүйесін пайдалану арқылы ең жақсы нәтижелерге қол жеткізілді [78]. Алты түрлі ТТЭЕ *Ipomoea cairica* (L.) Sweet жапырақтарындағы ұшпа компоненттерді талдау үшін статикалық газ хроматографиясы және масс-спектрометрия (ГХ-МС) әдісімен экстракция және сұйылту матрицалары ретінде жарамдылығы үшін бағаланды. Олардың ішінде 15% су құрамындағы 1:1 М қатынасында холин хлориді мен глюкозадан тұратын ТТЭЕ жоғары шыңдық өнімділікті көрсетті, бұл оны тандаулы тандау етеді. [79]. Рукавина және т. б. холин хлориді, сахароза, фруктоза, глюкоза және ксилозадан түзілген супрессиялар галофит *Polygonum maritimum* L. (теңіз түйіншегі) ультрадыбыстық көмегімен антиоксиданттарды алу үшін зерттелді және оларды қарапайым еріткіштермен (этанол және ацетон) салыстыру жүргізілді. ТТЭЕ және кәдімгі сығындылардың антиоксиданттық қасиеттері *in vitro* сынақтары арқылы бағаланды, соның ішінде 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил радикалын қолданатын радикалды жою белсенділігі, оттегі радикалдарын сіңіру қабілеті және мыс хелат түзетін белсенділік. Нәтижелер құрамында холин хлориді мен сахароза немесе фруктоза бар қоспалар антиоксиданттарды түйіннен алу кезінде қарапайым еріткіштерді, әсіресе ацетонды алмастыра алатынын көрсетеді [80]. Jeong және т.б. жалбыздың химиялық сипаттамаларын анықтау үшін үлгілерді дайындау үшін экстракциялық орта ретінде бірнеше ТЭЕ зерттеді. Жалбыз жапырақтарын алу үшін 5:2 моль қатынасында холин хлориді мен глюкоза негізіндегі ТЭЕ қолданылды. Алынған сығындыларда көптеген ұшпа монотерпендер мен фенолдық қосылыстар болды, бұл тікелей химиялық талдауға мүмкіндік берді. [81]. Вэй және т.б. өсімдік үлгілерінен фенолдық қосылыстарды алу үшін он төрт түрлі ТТЭЕ сыналды. Холин хлориді мен мальтозадан тұратын ТТЭЕ әдеттегі еріткіштермен салыстырғанда полярлы және әлсіз полярлы қосылыстарды алудың керемет тиімділігін көрсетті. ТТЭЕ көмегімен микротолқынды экстракция (МЭ) әдісінің параметрлері зерттелді және *Saajan* сажан жапырақтарында кездесетін он төрт фенолдық қосылыстарды кешенді талдау үшін ультра тиімді сұйықтықтық хроматография (УТСХ) әдісі жасалды. [82]. Долдолова және басқалар куркуминді микротолқынды пешпен және куркумадан антиоксидантты қосылыстармен алу үшін холин хлориді, сүт қышқылы, фруктоза және сахароза комбинацияларынан тұратын бес түрлі ТТЭЕ

рецептерін зерттеді. Құрамында фруктоза мен холин хлориді бар сығындыларды қоспағанда, *nades* сығындылары метанол мен судың 80% ерітіндісімен алынған сығындылармен салыстырғанда жалпы антиоксиданттық қабілеті мен куркумин құрамының айтарлықтай жоғары екенін көрсетті [83]. Ақ және қара бұрыштың құрғақ жемістерінен эфир майын алу үшін холин хлориді мен фруктозаны алдын ала өңдеу, содан кейін микротолқынды гидродистилляция (МГ) туралы хабарланды. EOS ГХ-МС арқылы талданды және барлығы 54 қосылыс анықталды, бұл гидродистилляциядан көп [84]. Ли және бірлескен авторлар ферменттерді қолдана отырып, эвтектикалық еріткіштермен алдын-ала өңдеу әдісін ойлап тапты және оны *Mentha haplocalyx* Briq жапырақтарынан эфир майын алу үшін қолданды. Бұл әдіс мақсатты компоненттердің еруіне және бөлінуіне ықпал ететін жасуша құрылымдарын бұзу үшін ТЭЕ және ферменттердің тіркесімін қолдануды қамтыды. Нәтижелер ферментативті гидролиздің, холиннің хлорид пен глюкозаға ыдырауының және микротолқынды сәулеленудің эфир майының шығуына оң әсер еткенін көрсетті. Басқа әдістермен салыстырғанда ферментативті алдын ала өңдеу мен микротолқынды гидродистилляция әдісі эфир майының жоғары өнімділігін алу мүмкіндігін көрсетті. Сонымен қатар, осы әдіспен алынған эфир майы ацетилхолинэстераза және α -амилаза ферменттеріне қатысты ингибиторлық белсенділіктің жоғарылауын көрсетті. [85]. Тянь және басқалар холин хлориді глюкоза мен су қоспасын (5:2:5) пайдалана отырып, микротолқынды ультрадыбыспен (МУ) экстракция арқылы айдаһар жемісінің қабығынан (*Hylocereus polyrhizus*) пектинді алу процедурасы туралы хабарланды. МУ және экологиялық таза еріткіш жүйесінің үйлесімі қажетті сапада пектиннің жоғары өнімділігіне ықпал етуі мүмкін [86].

Қорытындылай келе, терең эвтектикалық еріткіштер әдеттегі қауіпті органикалық еріткіштерді ауыстыру қабілетінің арқасында әртүрлі зерттеу және технология салаларында экологиялық таза орта ретінде кеңінен қолданылғанын айта аламыз. Олардың танымалдығы, басқалармен қатар, олардың физика-химиялық қасиеттерін бастапқы компоненттерді таңдау, молярлық қатынасын өзгерту немесе су қосу арқылы реттеу мүмкіндігіне байланысты. ТЭЕ және әсіресе ТТЭЕ-ді қолданудың перспективалы бағыттарының бірі – бұл жалпы аналитикалық химия, атап айтқанда өсімдік шикізатынан биологиялық белсенді қосылыстарды алу.

1.9 Регенерация

Экстракциядан кейін ТЭЕ регенерациясы ТЭЕ таңдау үшін маңызды негіз болып табылады. ТЭЕ-тің жоғары құны олардың регенерациясымен және қайта пайдалану мүмкіндігімен өтелуі мүмкін. Көп жағдайда еріткішті қалпына келтіру үшін Дистилляция жасалады, содан кейін адсорбция жасалады, ал дистилляциядан кейін сумен сұйылтылады. Регенерациядан кейін бастапқы ТЭЕ

құрылымы негізінен өзгеріссіз қалады, бұл ТЭЕ тұрақтылығын аспотенциалды еріткіштермен негіздегенде растайды. ТЭЕ регенерациясы еріткіш молекулаларының жанында отын құрамындағы қосылыстардың итерілуіне әкеледі. Зерттеулер көрсеткендей, қалпына келтірілген ТЭЕ модельдік мұнайдан қоспаларды олардың тиімділігін шамалы жоғалтумен ғана жою үшін қайта пайдалануға болады. Мысалы, Wang және т.б. [62] N₂ 2 2:HO₂CC₂ деп аталатын ТЭЕ-ті төмен қысымды айдау арқылы қалпына келтірді. Регенерацияланған триметиламиннің экстракциялық сипаттамалары: пропион қышқылы (N₂ 2 2:HO₂CC₂) әр түрлі циклдардан кейін шамамен бірдей, ал бес регенерациядан кейін Нернстің бөліну коэффициенттерінің мәні k_n 2,14-тен 1,96-ға дейін төмендеді. Дәл осындай тенденциялар ТЭЕ I-Pro үшін де табылды: p-TsOH (1:2), [N₄ 4 4]Cl: PEG: FeCl₃ (4:1:0,05), [N₄ 4 4]Cl: PEG: ZnCl₂(4:1:0,05), ChCl: p-TsOH (1:2), FeCl₃: [P₄ 4 4 4]Br (1:2), [N₄ 4 4 4]Cl: HO₂CC₂ (1:2) және [N₄ 4 4 4]Cl: Peg (1:2).

1.10 Терең эвтектикалық еріткіштердің экологиялық қауіпсіздігі

Қ. И. Сатбаев ат. ҚазҰТЗУ, 7M07142 «Органикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша 2024-25 күзгі семестрдегі «Органикалық заттарды өндірудің экологиялық аспектілері» дисциплинасының аясында «Биодизель өндірісінде терең эвтектикалық еріткіштердің қолданылуын экологиялық бағалау: тұрақтылық, биodeградация және экологиялық тәуекелдерді азайту перспективалары» атты білім алушының өзіндік жұмысы жүргізілді, жұмыстың нәтижесінде терең эвтектикалық еріткіштер биодизель өндірісіндегі дәстүрлі катализаторлар мен еріткіштерге перспективалы балама болып табылды.

ТЭЕ-ді биодизель өнеркәсібінде қолдану неғұрлым тұрақты технологиялық процестерді құру үшін жаңа мүмкіндіктер ашады. Қышқылдар мен сілтілер сияқты дәстүрлі катализаторлардан айырмашылығы, ТЭЕ жұмсақ жұмыс жағдайларына ие, бұл жабдықтың коррозия қаупін азайтады және қымбат материалдарға деген қажеттілікті азайтады. Бұл сонымен қатар ағынды сулардың ластану мүмкіндігін азайтады, бұл су ресурстарын қорғау үшін маңызды.

Зерттеулер көрсеткендей, ТЭЕ биодизель өндірісінің әртүрлі кезеңдерінде, соның ішінде микробалдырлардан липидтерді алу, трансэтерификация және биодизельді тазарту кезінде қолданылуы мүмкін. Мысалы, майларды трансэтерификациялау үшін ТЭЕ пайдалану өндіріс шығындарын азайтуға, өнімнің шығымдылығын жақсартуға және қалдықтарды азайтуға мүмкіндік береді. ТЭЕ-ді құрамында бос май қышқылдары көп шикізаттан липидтерді алу үшін де қолдануға болады, бұл оларды сапасыз шикізатпен өндірістік процестерде қолдануға жарамды етеді.

ТЭЕ тұрақтылығының негізгі аспектілерінің бірі – олардың биологиялық ыдырау қабілеті. Қоршаған ортада ұзақ уақыт сақталуы мүмкін дәстүрлі

еріткіштер мен катализаторлардан айырмашылығы, ТЭЕ органикалық сипатқа ие, бұл оларды биологиялық ыдырайтын етеді. Зерттеулер көрсеткендей, көптеген ТЭЕ, мысалы, холин мен карбон қышқылдарына негізделген, биодеградацияның жоғары деңгейіне ие, бұл олардың экожүйеге ұзақ мерзімді әсерін төмендетеді.

Алайда, ТЭЕ биологиялық ыдырауы олардың компоненттерінің құрамына байланысты. Мысалы, глицерин мен холинге негізделген ТЭЕ биодеградацияның жоғары дәрежесін көрсетеді, ал металл компоненттері бар кейбір комбинациялар су және жер үсті организмдеріне уыттылық көрсетуі мүмкін. Сондықтан олардың қоршаған ортаға ықтимал теріс әсерін азайту үшін оларды әзірлеу және пайдалану кезінде ТЭЕ құрамын ескеру маңызды.

Артықшылықтары:

- Экологиялық қауіпсіздік: ТЭЕ құрамында органикалық компоненттер бар, бұл оларды дәстүрлі катализаторлармен салыстырғанда аз зиянды етеді.

- Биодеградация: көптеген ТЭЕ биологиялық ыдыраудың жоғары деңгейіне ие, бұл олардың қоршаған ортаға ұзақ мерзімді әсерін азайтады.

- Қайта пайдалануға болатын: ТЭЕ-ді бірнеше рет қолдануға болады, бұл еріткіштер мен катализаторларды үнемі ауыстыру қажеттілігін азайтады.

- Өнімнің сапасын жақсарту: ТЭЕ қолдану бос май қышқылдары мен басқа қоспалардың құрамын азайту арқылы биодизельдің шығымдылығын арттыруға және оның сапасын жақсартуға ықпал етеді.

Кемшіліктері:

- Ықтимал уыттылық: ТЭЕ кейбір компоненттері су және жер үсті организмдеріне улы әсер етуі мүмкін, бұл еріткіштердің құрамын мұқият бақылауды қажет етеді.

- Жоғары тұтқырлық: кейбір ТЭЕ жоғары тұтқырлыққа ие, бұл экстракция және трансэтерификация процестерінің тиімділігін төмендетуі мүмкін.

- Шектеулі зерттеулер: Терең эвтектикалық ерітінділердің қоршаған ортаға ұзақ уақыттық әсері қазіргі таңда жеткілікті дәрежеде зерделенбеген, бұл бағыттағы зерттеулердің әрі қарай тереңдетілуі мен нақты эксперименттік деректермен негізделуі қажеттігін көрсетеді.

Биодизель өндірісінде иондық сұйықтықтар мен терең эвтектикалық еріткіштерді пайдалану дәстүрлі катализаторлар мен еріткіштерге перспективалы балама болып табылады. ИС жоғары құны және төмен биологиялық ыдырау сияқты кейбір кемшіліктерге ие болғанымен, ТЭЕ экологиялық таза баламаларды ұсына алады. Осы процестерді оңтайландыру, сондай-ақ экономикалық және экологиялық қиындықтарды жеңу үшін қосымша зерттеулер қажет.

1.11 Экономикалық тиімділік

Мұнай отынын күкірт пен азот қоспаларынан тазарту отынның сапасын жақсарту және оның қоршаған ортаға әсерін азайту үшін маңызды міндет болып

табылады. Терең эвтектикалық еріткіштер төмен құны, төмен уыттылығы және қайта пайдалану мүмкіндігінің арқасында осы мақсат үшін үнемді әдіс болып табылады. Мұнай отынын күкірт пен азот қоспаларынан тазарту үшін терең эвтектикалық еріткіштерді қолдану перспективалы және үнемді әдіс болып табылады. Мұндай еріткіштер қажетсіз қоспаларды кетіруде тиімді ғана емес, сонымен қатар мұнай өңдеу өнеркәсібі үшін тұрақты және экологиялық таза шешімді ұсынады.

Мұнай құрамын қоспа заттардан тазарту мақсатында терең эвтектикалық еріткіштерді қолданудың артықшылықтары:

- Экономикалық тиімділік: ТЭЕ компоненттерінің төмен құны және оларды қайта пайдалану мүмкіндігі.
- Экологиялық таза: компоненттердің төмен уыттылығы және биологиялық ыдырауы.
- Жоғары тиімділік: құрамында күкірт бар және құрамында азот бар қосылыстарды тиімді алу мүмкіндігі.
- Процестің қарапайымдылығы: экстракция және регенерация процедурасы қарапайым және күрделі жабдықты қажет етпейді.

1 литр терең эвтектикалық еріткішпен тазартуға болатын литр бензин, керосин немесе дизельдің мөлшері бірнеше факторларға байланысты, соның ішінде қоспалардың бастапқы концентрациясы, ТЭЕ экстракциясының тиімділігі және тазарту процесінің шарттары (температура, байланыс уақыты және т.б.). Дегенмен, қолда бар деректер мен әдеттегі пайдалану шарттарына сүйене отырып, кейбір бағалаулар жасауға болады (Кесте 1).

Кесте 1 – 1:5 қатынасында бетаин мен пропиленгликоль негізінде ТЭЕ дайындау құны

Компонент	Құны (1 килограмға)	Тығыздығы (г/см ³)	Көлемі (1:5 қатынаста, кг)	1 л ТЭЕ дайындау үшін құны	Жалпы құны (5,81 л үшін)	1 л ТЭЕ құны
Бетаин	\$10-\$20	1,00	1	1 кг * \$15=\$15	\$35	\$6,02
Пропилен-гликоль	\$3-\$5	1,04	5	5 кг * \$4=\$20		

1 литр ТЭЕ бір циклде шамамен 4 литр отынды тазарта алады. ТЭЕ-ді қалпына келтіру және қайта пайдалану мүмкіндігін ескере отырып, 1 литр ТЭЕ 20 литрге дейін немесе одан да көп отынды тазарта алады. Нақты көлемдер процестің нақты жағдайларына және бастапқы отынның қасиеттеріне байланысты.

1.12 Ультракүлкін спектроскопия

Ультракүлкін спектроскопия – үлгінің ультракүлкін сәулеленуді сіңіруін анықтау үшін қолданылатын аналитикалық әдіс. Бұл әдіс әртүрлі қосылыстардың химиялық құрылымын, тазалығын және концентрациясын талдау үшін жиі қолданылады.

Терең эвтектикалық еріткіштердің компоненттерінің ультракүлкін сәулеленудісіңіру сипаттамалары:

Түсті бетаиндердің сіңіру максимумдары ($\lambda_{\max}$) (ультракүлкін сәулеленуден кейін пайда болған) УК/Vis жұтылуын өлшеу арқылы анықталды. Зерттелген бетаиндер бір көрінетін аймақты көрсетті сіңіру максимумы 517-ден 548 нм-ге дейін.

Су ерітінділеріндегі глицерин¹⁻ және глицерин²⁻ фосфаттың натрий тұздарының U. V. сіңуі 300 - ден 220 нм-ге дейін әлсіз сіңіргіштікті көрсетеді, бұл температураның өзгеруіне немесе судың еріткіш ретінде D₂O-мен алмастырылуына дерлік әсер етпейді. 220 нм-ден төмен сіңіру қабілеті күрт артады.

300-ден 800 нм-ге дейінгі толқын ұзындығын зерттеу кезінде полипропилен микропластиналары біртіндеп 0,350-ден 0,075-ке дейін төмендейді. Бір рет қолданылатын "ультракүлкін мөлдір" микропластиналар кәдімгі пластикалық микропластиналарға қарағанда ультракүлкін сәулеленуді сіңіру өнімділігін әлдеқайда жақсы көрсетеді.

Полиэфирлер жасау үшін қолданылатын моноэтиленгликоль ультракүлкін сәулелердің сіңуі әдетте 220 нм, 250 нм және 275 нм. Бұл толқын ұзындықтарындағы жоғары сіңіру полиэфирдің сапасын төмендететін қоспалардың болуын көрсетеді деп саналады.

1.13 Инфрақызыл спектроскопия

Жоғары стандартты ажыратымдылықтағы KBr disc пайдаланатын Thermo Scientific™ Nicolet™ is 10 ft ir спектрометрі Қоршаған орта температурасындағы ТЭЕ құрылымы мен функционалдық топтарын зерттеу үшін пайдаланылды. Қатты және сұйық үлгілердің спектрлерін алу үшін спектрометр 4 ажыратымдылыққа және Norton-Beer (N-B) күшті аподизация функциясымен реттелді. Барлық спектрлердің диапазоны 4000 және 400 см⁻¹ толқындық сандар арасында болды.

Жаңа еріткіштердің функционалдық топтарын, ТЭЕ сияқты әртүрлі компоненттердің комбинацияларын және олардың құрылымындағы байқалған өзгерістерді зерттеу маңызды. Инфрақызыл спектроскопия үшін белгілі әдіс-белгісіз компоненттерді анықтау үшін қолдануға болатын Фурье түрлендіретін инфрақызыл спектроскопия (ФТ-ИК). Жиілік аймағындағы спектрді есептеу үшін бұл әдіс интерферограмманың математикалық формасы белгілі болған кезде Фурье түрлендіру формуласын қолданады. Бұл тиімді аналитикалық әдіс

инфрақызыл сәулеленудің (ИҚ) компонентпен компоненттер арқылы ИҚ сәулесінің өтуі немесе шағылысуы арқылы өзара әрекеттесуін қамтиды.

Сенсор жарықтың толқын санына немесе толқын ұзындығына байланысты өткізгіштік немесе сіңіру қарқындылығын өлшейді. Толқын саны-толқын ұзындығының кері шамасы. Өткен жарықты талдау әр толқын санында немесе толқын ұзындығында қанша энергия сіңірілгенін көрсетеді.

Компоненттің ИҚ сәулеленуінің белгілі бір толқын ұзындығын сіңіруі онда белгілі бір функционалды топтардың болуына байланысты болуы мүмкін. Осылайша, химиялық құрамы, функционалдық топтары, химиялық байланыстары және құрылымы туралы ақпаратты компонент сіңіретін ИҚ жолақтарының толқын ұзындығы мен қарқындылығына сәйкес анықтауға болады. Көптеген зерттеулер мен мамандар инфрақызыл спектроскопия сапалық және сандық талдау үшін пайдалы және құнды әдіс, сондай-ақ терең эвтектикалық еріткіштер сияқты көп атомды және күрделі молекулалардың құрылымын зерттеу болып табылады деп келіседі [76].

2. Материалдар мен зерттеу әдістері

2.1 Терең эвтектикалық еріткіштер алынуы

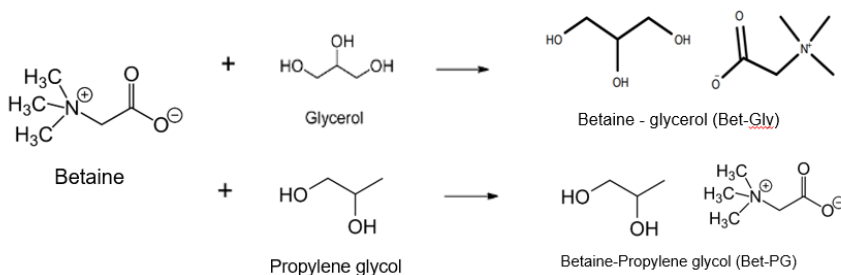
Терең эвтектикалық еріткіштер – қауіпсіз, жанбайтын, құбылмалылық, термиялық тұрақтылық, экологиялық таза, биологиялық ыдырау қабілеті және арзан.

Сутектік байланыс акцепторы (СБА) және сутектік байланыс доноры (СБД) магниттік араластырғышпен 80°C температурада 24 сағатта қыздырылған кезде араластырылды (MSH-20D моделі, DAIHAN Scientific Co. Ltd., Корея). 2 кестеде әр түрлі пропорцияда жасалған қоспалардың компоненттері көрсетілген.

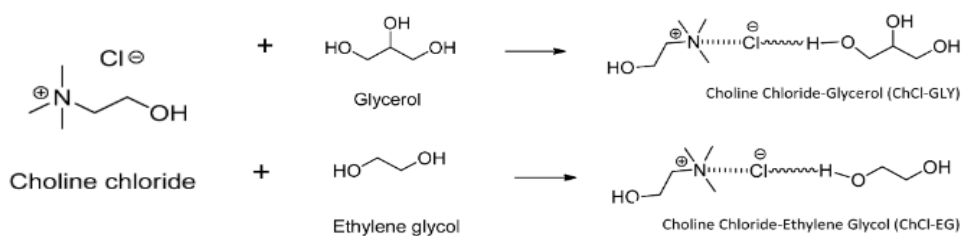
Кесте 2 – ТЭЕ синтезінде қолданылатын компоненттер және олардың сипаттамалары:

№	СБА	Құрылымдық формула	СБД	Құрылымдық формула	Мольдік қатынасы
1	Бетаин		Глицерин		1:3
			Пропилен гликоль		1:5
2	Холин хлориді		Глицерин		1:3
			Этилен гликоль		1:4

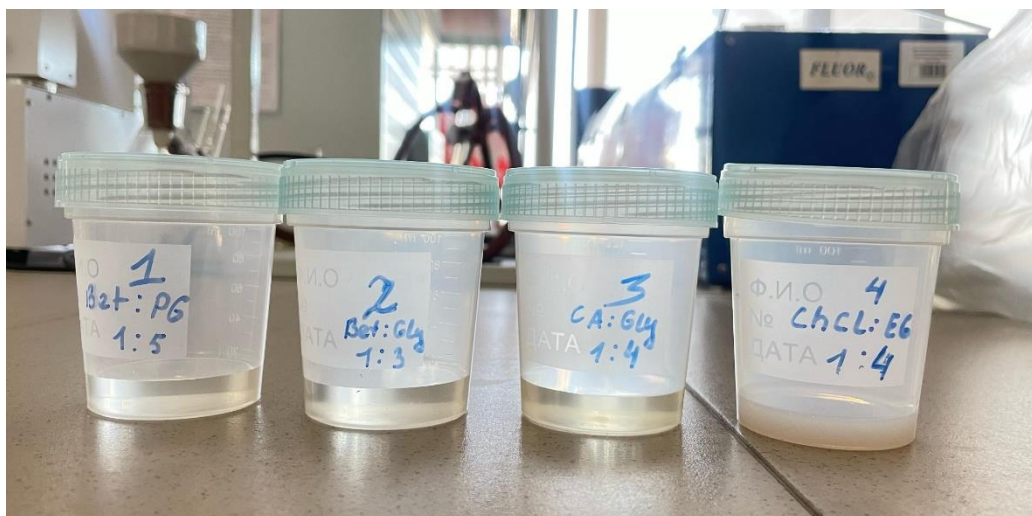
Экстракциялық сұйықтық ретінде біз ТЭЕ төрт түрін қолдандық. ТЭЕ әдебиетте сипатталған процедураға сәйкес дайындалды. Молярлық қатынаста [1:3] немесе [1:5] бетаин мен глицерин, пропилен гликоль (Сурет 3) және [1:3] немесе [1:4] холин хлорид пен глицерин, этилен гликоль қоспасы бар (Сурет 4) қоспа 24 сағат бойы магниттік араластыру кезінде 353,15 К қыздырылды.



Сурет 3 – Сутек байланыс акцепторы ретінде бетаин мен сутек байлыныс донорлары глицерин және пропилен гликоль қоспасы.



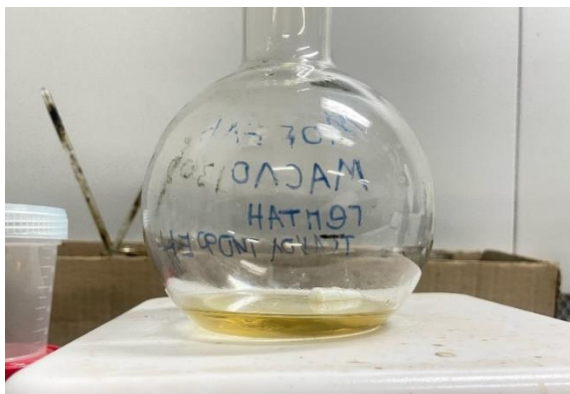
Сурет 4 – Сутек байланыс акцепторы ретінде холин хлорид пен сутек байлыныс донорлары глицерин және этилен гликоль қоспасы



Сурет 5 – Зерттеу барысында алынға ТЭЕ.

2.2 Модельді май үлгісі алынуы

Зерттеу барысында модельді май үлгісі дайындалды (Сурет 6). Ол үшін 10 см³ көлемінде дизель отыны және массалық үлесі 0,22% күкірт қосылысы қолданылды. Дизель отыны ретінде *n*-гептан мен толуолдың қоспасы пайдаланылды.



Сурет 6 – Дизель отыны мен күкірт қосылысы қосылған модельді май үлгісі

Алынған модельді майға 5 см³ терең эвтектикалық еріткіш (ТЭЕ) қосылып, бөлме температурасында 24 сағат бойы үздіксіз араластырылды. Экстракция үдерісінен кейін ТЭЕ мен модельді май фазалары шприц арқылы бөлініп алынды (Сурет 7). Алынған үлгілер күкірттің функционалдық топтарының өзгерістерін анықтау мақсатында инфрақызыл (ИК) спектроскопия әдісімен талдауға жіберілді.



Сурет 7 – ТЭЕ мен модельді май фазаларын шприц арқылы бөлініп алу

3. Нәтижелер мен оларды талқылаулар

3.1 Терең эвтектикалық еріткіштердің физикалық қасиеттері

Бұл зерттеуде сутегі байланысының акцепторлары (СБА) ретінде бетаин мен холин хлориді, ал сутегі байланысының донорлары (СБД) ретінде глицерин, пропиленгликоль және этиленгликоль таңдалды. Алынған терең эвтектикалық ерітінділердің (ТЭЕ) рН және тығыздығы анықталды (Кесте 3). Экстракция процесінде рН көрсеткіші маңызды параметр болып табылады, себебі ол химиялық реакциялардың бағытталуына ықпал етеді. Алынған еріткіштердің рН-ы 6,7-7 аралығында болып, бұл дерлік бейтарап ортаға сәйкес келеді, сондықтан ТЭЕ ерітінділері қышқылдығы төмен орта ретінде қолдануға ұсынылуы мүмкін.

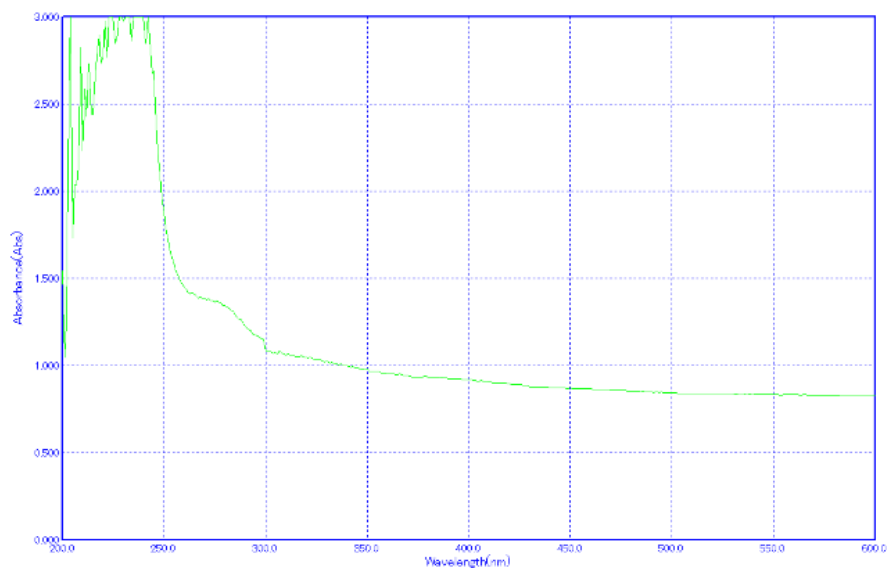
Тығыздық анықтау. Ариометр жинағы АОН-1 (700-1840 кг/м³) МЕСТ 18481-81 құрылғысы арқылы алынған ТЭЕ-тердің тығыздықтарын анықтадық. Молекулааралық өзара әрекеттесудің маңызды физикалық көрсеткіші және технологиялық процестердің дамуы мен орындалуының факторы тығыздық болып табылады. 25 °С температурада олар осы зерттеуде сәйкесінше 1,16 г/см³, 1,07 г/см³ (3 кесте) болды. Жарияланған деректерге сәйкес, ТЭЕ көпшілігінің тығыздығы 25 °С температурада 1,0 және 1,35 г/см³ аралығында болады. Мұнда ТЭЕ-тердің құрылымы суға қарағанда тығызырақ екенін көруге болады, себебі сутегі байланысын құру материалдың тығыздығын арттырады.

Кесте 3 – Түзілен терең эвтектикалық еріткіштердің физикалық қасиеттері

Терең эвтектикалық еріткіш	ρ , г/см ³	рН
Bet [1:3] Gly	1,14	6,85
Bet [1:5] PG	1,07	7
ChCl [1:3] Gly	1,16	6,7
ChCl [1:4] EG	1,08	6,9

3.2 Терең эвтектикалық еріткіштердің ультракүлкін спектроскопиясы

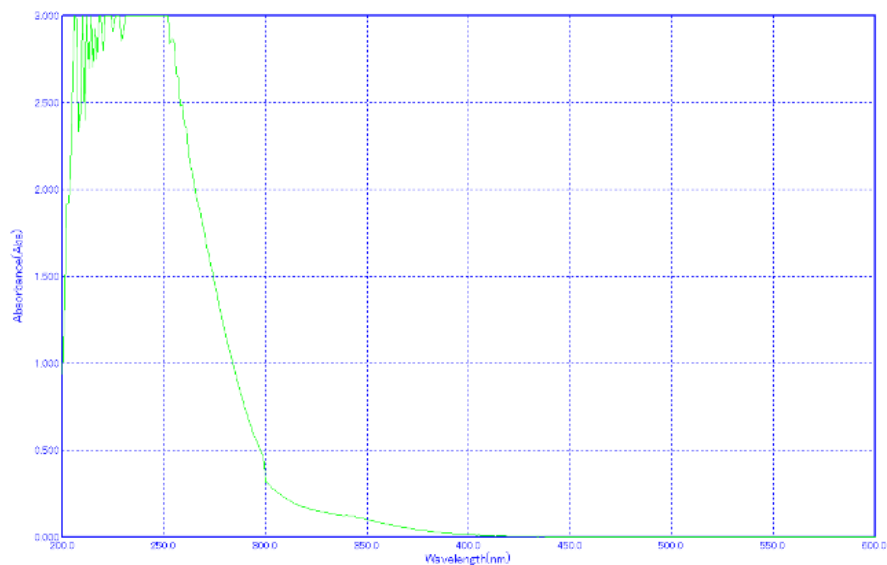
8 суретте (Bet [1:3] Gly) графикте толқын ұзындығы 300 нм-ден төмен ультрафиолет диапазонында күшті сіңіру көрінеді. Оптикалық тығыздықтың максималды мәні (~3.0) 200-ден 250 нм-ге дейін жетеді, бұл осы диапазонда қарқынды сіңіруге қабілетті функционалды топтардың болуын көрсетуі мүмкін. 250 нм-ден кейін сіңірудің біртіндеп төмендеуі байқалады, бұл 300 нм-ден жоғары аймақта белсенді сіңіретін маңызды хромофорлардың жоқтығын көрсетуі мүмкін.



Сурет 8 – Bet [1:3] Gly ТЭЕ-тің УК спектроскопиясы

9 суретте (Bet [1:5] PG) алдыңғы спектрге ұқсас, максималды сіңіру (~3.0) 200-250 нм аймағында да байқалады. Жұтылудың төмендеуі күрт жүреді, бұл осы пропорцияда бетаин мен пропиленгликоль арасындағы өзара әрекеттесудің өзгеруіне байланысты болуы мүмкін. 300 нм-ден жоғары толқын ұзындығында айтарлықтай сіңіру жоқ, бұл белсенді хромофорлардың жоқтығын растай алады.

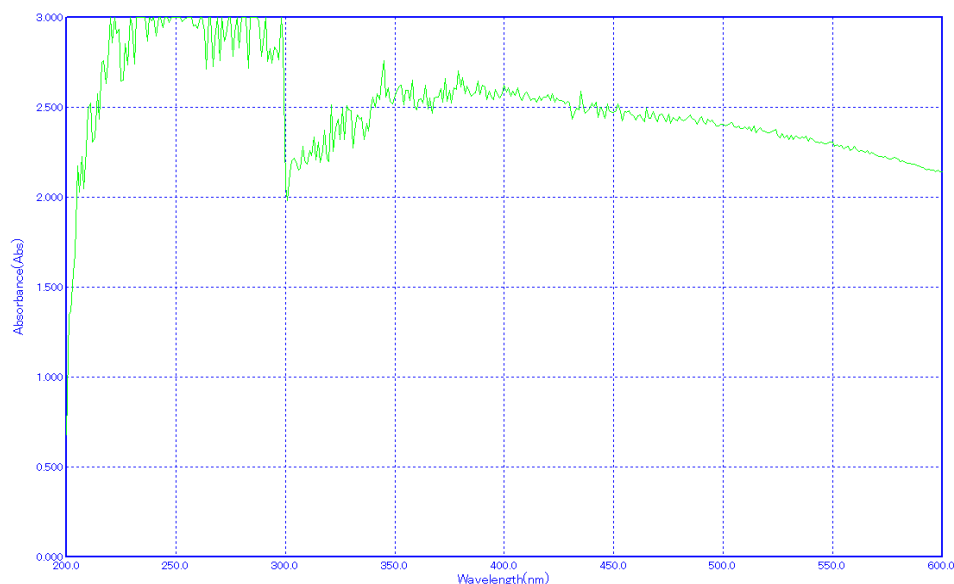
Екі спектр де бетаинмен және тиісті еріткіштермен қосылыстарға тән қасиеттерді, соның ішінде терең эвтектикалық еріткіштердегі өзара әрекеттесуді көрсетеді.



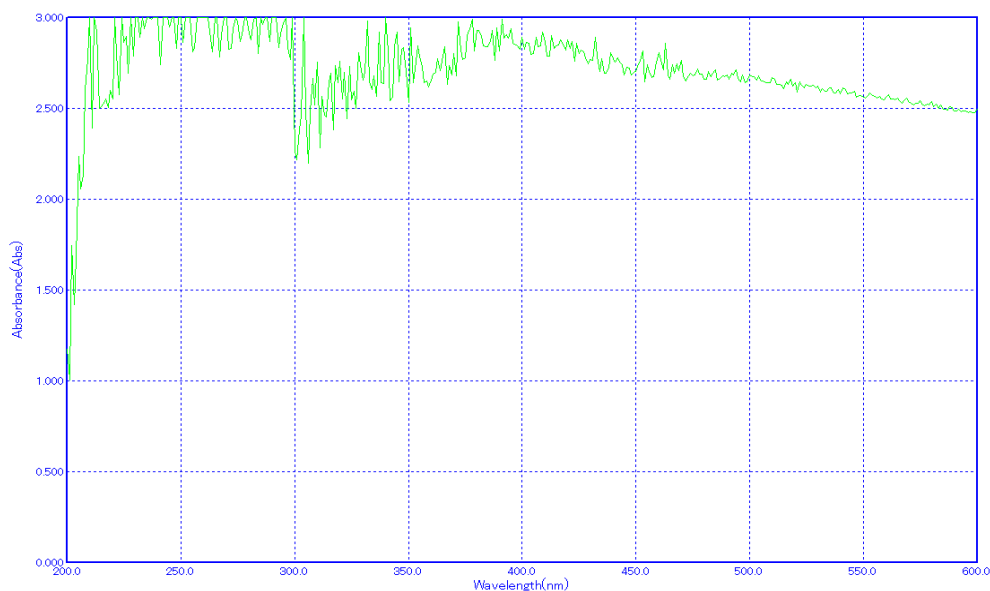
Сурет 9 – Bet [1:5] PG ТЭЕ-тің УК спектроскопиясы

10 суретте (ChCh [1:3] Gly) сіңіру кестесі күрделі органикалық қосылыстарға тән 200-ден 300 нм-ге дейінгі диапазондағы қарқынды сіңіруді көрсетеді. Әрі қарай спектр ~350 нм-ден 600 нм-ге дейін сіңудің біртіндеп төмендеуін көрсетеді, бұл осы диапазонда айтарлықтай электронды ауысулардың болмауына байланысты болуы мүмкін.

11 суретте (ChCh [1:4] EG) Спектр алдыңғы формаға ұқсас, 200-300 нм аймағында жоғары сіңіру деңгейі бар, бұл электронды ауысулардың ұқсастығын көрсетеді. Сіңіру 350-ден 600 нм-ге дейін біртіндеп төмендейді, бірақ компоненттердің арақатынасы мен олардың өзара әрекеттесуіндегі айырмашылықтарға байланысты сәл айқын тербелістерді көрсетуі мүмкін. Бұл спектрлер арасындағы айырмашылық компоненттердің арақатынасы мен еріткіш түрінің (глицерин мен этиленгликоль) айырмашылығына байланысты болуы мүмкін, бұл молекулалық өзара әрекеттесу қасиеттеріне және сіңіру спектрлеріне әсер етеді.



Сурет 10 – ChCl [1:3] Gly ТЭЕ-тің УК спектроскопиясы



Сурет 11 – ChCl [1:4] EG ТЭЕ-тің УК спектроскопиясы

3.3 Терең эвтектикалық еріткіштердің инфрақызыл спектроскопиясы

Терең эвтектикалық еріткіштерде әдетте сутегі байланысының акцепторлық және донорлық орталықтары бар молекулалардың көп мөлшері болады. ИҚ спектроскопиясы сутегі байланысы донорының тербелмелі режимдерімен байланысты жолақтарды көрсете алады. Терең эвтектикалық еріткіштерге гидроксил (-ОН), аминдер (-NH₂), карбонил топтары (C=O) және басқалары сияқты әртүрлі функционалды топтар жатады. ИҚ спектроскопиясы осы функционалды топтардың тербелмелі режимдерімен байланысты диапазондарды қамтуы мүмкін. Терең эвтектикалық еріткіштер таза компоненттерді қолдану нәтижесінде ИҚ спектріндегі шыңдардың орналасуын пайдалануға мүмкіндік береді. Бұл сутегі байланысы мен қоршаған орта күшінің өзгеруіне байланысты.

Бетаин мен глицерин негізінде алынған терең эвтектикалық еріткіштердің инфрақызыл (ИҚ) Фурье спектрі екі қосылыстың да функционалды топтарына тән ерекше шыңдарды көрсетеді (Сурет 12). Бетаин мен глицериннің үйлесімі өзара әрекеттесудің және байланыс түрлерінің ерекшеліктеріне алып келеді.

Бетаин мен глицеринге негізделген ТЭЕ ИҚ спектрінде байқауға болатын функционалды топтар:

1600-1400 см⁻¹ аралығындағы – карбоксилат (COO-) созылуы. Шыңдар бетаиннен карбоксилат топтарының созылу тербелімдерін көрсете алады.

1600-1400 см⁻¹ аймағындағы шыңдар – аммоний (NH⁴⁺) иілуі. Бетаиндегі аммоний иондарының иілу тербелісімен байланысты болуы ықтимал.

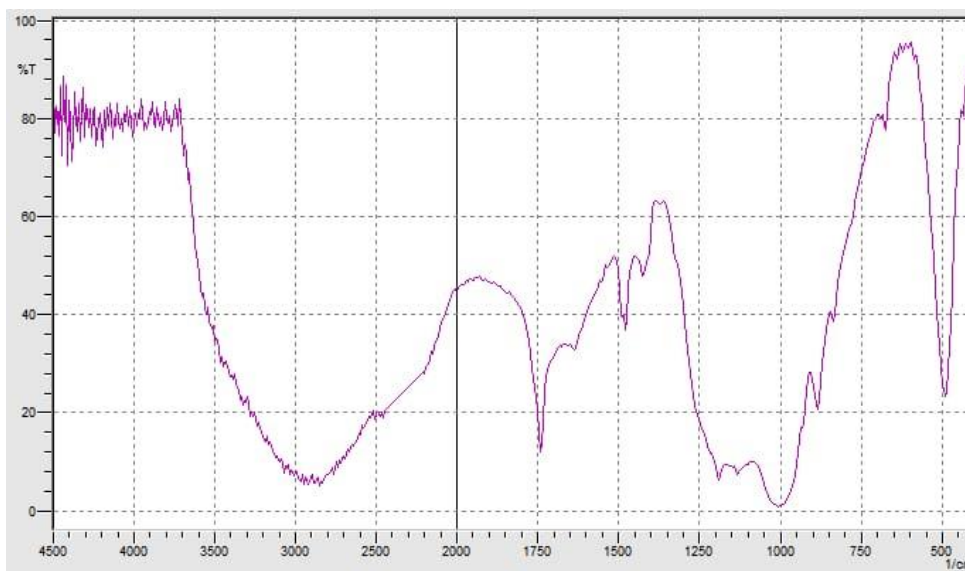
3000-2800 см⁻¹ аймағындағы шыңдар – C-H созылуы. Бетаинде де,

глицериндегі де С-Н байланыстарының созылу діріліне сәйкес.

1100-1000 см^{-1} шамасындағы шың – С-О созылуы. Глицериннің спирттік топтарындағы СО байланысының созылу діріліне сәйкес.

1700-1750 см^{-1} шамасындағы шыңы – карбонил топтарының (C=O) созылуы. Карбонил топтарының бар екенін көрсетеді.

1000-900 см^{-1} аймағындағы шыңдар – О-Н иілу. С-О-Н топтарының иілу тербелістеріне сәйкес.



Сурет 12 – Bet [1:3] Gly ТЭЕ-тің ИҚ спектроскопиясы

Бетаиннің ИҚ спектрінде күтілетін болатын жалпы функционалдық топтар (Сурет 13):

3200-3600 см^{-1} диапазонындағы кең шың – гидроксил топтарының (ОН) созылуы. Гидроксил топтарының бар болуын көрсетеді.

2950-2850 см^{-1} және 1450-1350 см^{-1} аймағындағы өткір шыңдарды – метил топтарының (CH₃) созылуы және иілу. Метил топтарының созылу және иілу тербелістеріне телуге болады.

1700-1750 см^{-1} шамасында шыңы – карбонил топтарының (C=O) созылуы. Карбонил топтарының бар болуын болжайды.

3000-2800 см^{-1} аймағындағы шыңдар – алкил (C-H) созылуы. Алкил топтарының созылу тербелістерін көрсетеді.

1100-1000 см^{-1} шамасында шыңдар – С-О созылуы. Пропиленгликолдің спирттік тобындағы СО байланысының созылу діріліне байланысты.

Бұл шыңдардың дәл орналасуы мен қарқындылығы бетаиннің молекулалық құрылымының ерекшеліктеріне және оның химиялық ортасына тәуелді өзгеруі мүмкін. Сонымен қатар, эксперименттік жағдайлар мен үлгіні дайындау әдісі ИҚ-Фурье спектрінің нәтижелеріне ықпал етуі мүмкін.



Сурет 13 – Bet [1:5] PG ТЭЕ-тің ИҚ спектроскопиясы

Глицериннің ИҚ спектрінде байқауға болатын функционалдық топтар (Сурет 14):

Гидроксил (ОН) созылуы: 3000-2800 см аймағындағы шыңдар – С-Н созылуы. С-Н байланыстарының созылу тербелісіне қатысты.

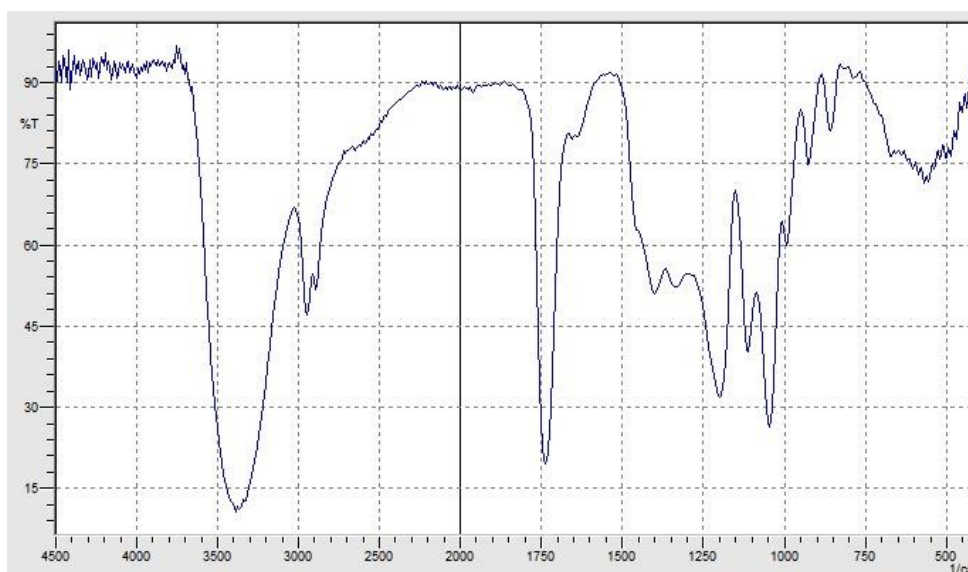
1100-1000 см⁻¹ шамасындағы шың – С-О созылуы. Спирт топтарындағы СО байланысының созылу діріліне қатысты.

О-Н Иілу: 1400-1300 см⁻¹ диапазонындағы шың – гидроксил тобының иілу тербелісіне байланысты.

1700-1750 см⁻¹ шамасындағы шыңы – карбонил топтарының (C=O) созылуы. карбонил топтарының бар екенін анықтайды.

Бұл шыңдардың нақты орындары мен қарқындылығына үлгінің тазалығы, концентрациясы және эксперименттік жағдайлар сияқты факторлар ықпал етуі мүмкін екенін ескеру маңызды. ОН созылу аймағындағы кең және күшті шыңы глицериннің айрықша белгісі болып саналады.

Сонымен қоса, алынған ТЭЕ-лердің ИҚ-Фурье спектрлері СБА және СБД функционалдық топтары арасындағы конформациялық өзгерістер мен өзара әрекеттесулерді айқындау және түсіндіру мақсатында алынды және зерттелді. Байланысты шыңдар арқылы СБА мен СБА арасындағы сутектік байланыстардың өзара әрекеттесуін анықтау мүмкін болды.



Сурет 14 – ChCl [1:3] Gly ТЭЕ-тің ИҚ спектроскопиясы

Этиленгликоль мен холин хлорид қосылған ТЭЕ ИҚ-Фурье спектрінде әдетте молекулада бар әртүрлі функционалдық топтарға сәйкес келетін сипаттамалық шыңдар байқалады (Сурет 15).

Бұл шыңдардың нақты позициялары мен қарқындылығы этиленгликольдің нақты молекулалық құрылымы, эксперименттік жағдайлар және үлгіні дайындау әдісі сияқты факторларға байланысты өзгеруі мүмкін екенін ескеру маңызды.

ИҚ спектрде функционалдық топтардың тербелісіне сәйкес бірнеше негізгі шыңдар (жолақтар) байқалды:

3200–3600 cm^{-1} (кең жолақ) — О–Н созылу тербелісі. Бұл аймақта кең және айқын шың этиленгликольдің гидроксил топтарының қатысуымен пайда болады. Бұл шың сутектік байланыстың болуын көрсетеді, сондай-ақ ТЭЕ ішіндегі компоненттер арасындағы өзара әрекеттесуді (әсіресе –ОН топтары арасында) дәлелдейді.

3000–2800 cm^{-1} — С–Н созылу тербелісі. Холин хлориді мен этиленгликольдегі метилен және метил топтарының қатысуымен пайда болады. Бұл аймақта бірнеше орташа интенсивті шыңдар бар.

1300–1000 cm^{-1} — С–О созылу тербелісі. Этиленгликольдің спирттік топтарынан шыққан. Бұл диапазонда ТЭЕ құрамында кездесетін С–О–Н немесе С–О–С байланыстарының созылу дірілдері бар.

900–500 cm^{-1} — С–С және С–О–С иілу тербелістері. Бұл төмен жиілікті аймақта этиленгликоль мен холин хлоридінің скелеттік тербелістері, сондай-ақ иондық жұптардың ішкі қозғалысы байқалады.

ИҚ спектрінде байқалған барлық негізгі жолақтар холин хлориді мен этиленгликоль арасындағы сутектік байланыстардың және басқа да өзара әрекеттесулердің бар екенін дәлелдейді. Бұл жүйе терең эвтектикалық еріткіштің

(ТЭЕ) типтік құрылымын сипаттайды. Спектрдегі кең ОН-жолағы мен COO^- және С–О жолақтары жүйеде құрылымданған сутектік тордың бар екенін көрсетеді, бұл экстрактивтік қабілетіне оң әсер етеді.

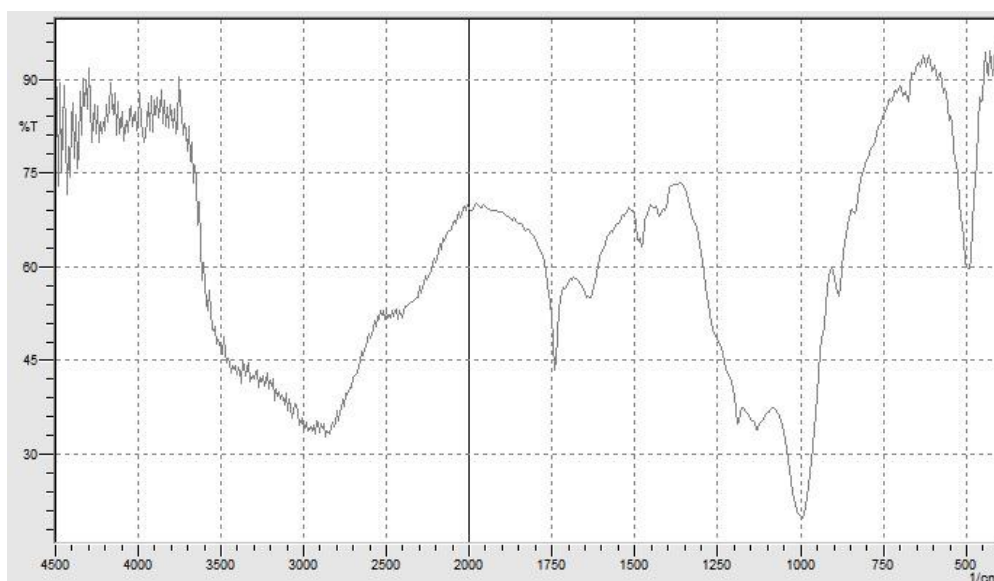


Сурет 15 – ChCl [1:4] EG ТЭЕ-тің ИҚ спектроскопиясы

3.4 Экстракциядан кейінгі терең эвтектикалық еріткіштердің инфрақызыл спектроскопиясы

Тәжірибе нәтижесінде алынған бетаин және пропиленгликольге негізделген терең эвтектикалық еріткіштің (ТЭЕ) экстракциядан кейінгі ИҚ-Фурье спектрі 16 суретте келтірілген. Бұл спектрде ТЭЕ-нің құрамындағы компоненттермен қатар, экстракцияланған тиофен молекуласына тән тербеліс жиіліктері де байқалады.

Атап айтқанда, $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ және $700\text{--}600\text{ см}^{-1}$ диапазондарында пайда болған жолақтар тиофеннің ароматты сақинасы мен көміртек-күкірт (C–S) байланыстарына тән тербелістерді көрсетеді. Сонымен қатар, пропиленгликоль мен бетаиннің функционалдық топтары — гидроксил (ОН), аммоний (NH_4^+), карбоксилат (COO^-) және С–О топтарының сигналдары да тән аймақтарда тіркеліп отыр. $1020\text{--}950\text{ см}^{-1}$ аймағындағы жолақ тиофеннің бес мүшелі гетероциклімен байланысты C–S байланысының болуының ең тән шыңы болып табылады. Дәл осы шың оның күрделі қоспада болуының көрсеткіші бола алады.

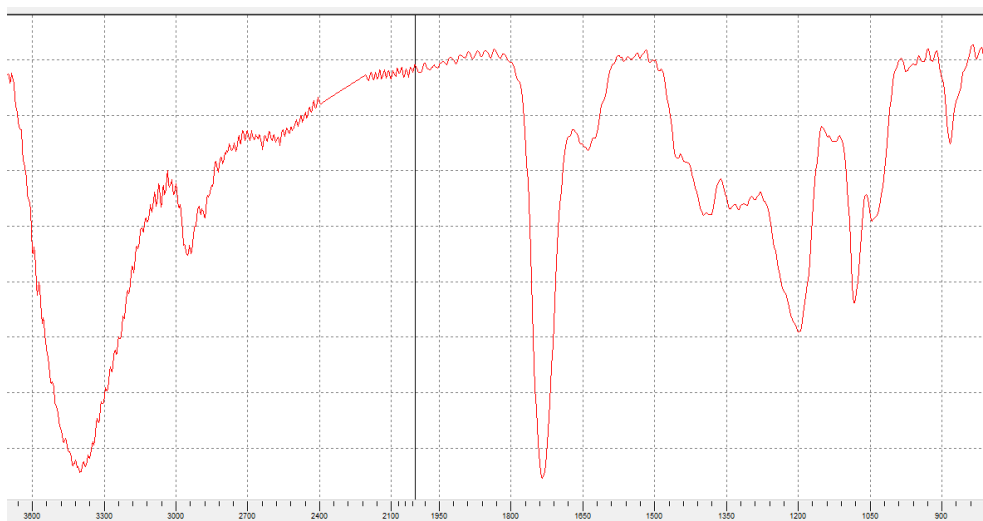


Сурет 16 – Экстракциядан кейінгі Bet [1:5] PG ТЭЕ-тің ИҚ спектроскопиясы

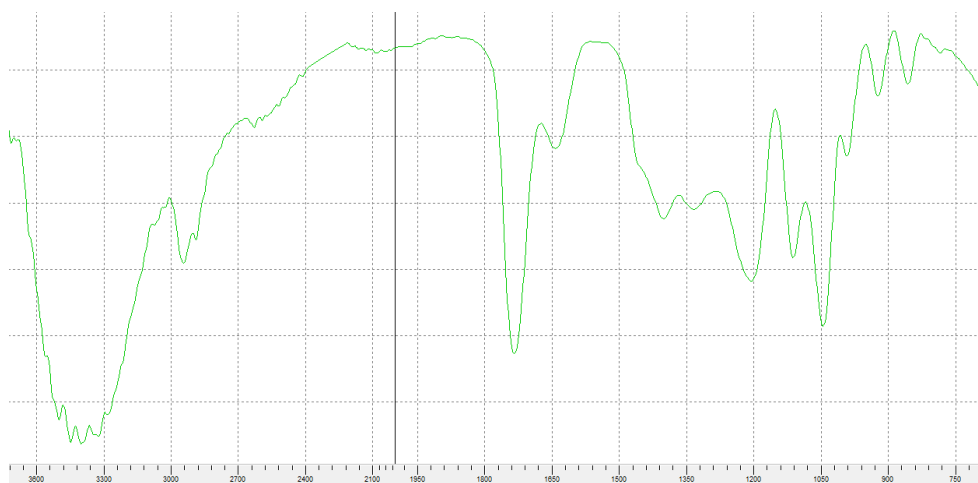
Кесте 4 – Экстракциядан кейінгі ТЭЕ-нің ИҚ спектріндегі негізгі тербелістердің талдауы. (16,17,18 суреттер нәтижесіне негізделген)

Жиілік (cm^{-1})	Интенсивтілік	Функционалдық топ	Талдау
3300–3500	Кең, орташа	O–H, N–H	Пропиленгликоль мен бетаиннің гидроксил және аммоний топтары
2950–2850	Орташа	C–H	Пропиленгликольдің метилен топтарындағы C–H созылуы
1700-1750	Орташа-жоғары	C=O	Карбонил топтарының бар болуын болжайды.
1600–1500	Орташа	C=C (ароматты)	Тиофеннің ароматты сақинасындағы созылу тербелістері
1400–1300	Әлсіз–орташа	O–H иілу	Гидроксил тобының иілу тербелісі
1150-1200	Орташа-жоғары	C–S	Тиофендегі күкірт атомына тән тербеліс
1100–1000	Орташа	C–O	Спирттік топтағы C–O байланысының тербелісі

Бұл деректер спектрде тиофеннің бар екенін дәлелдейді және терең эвтектикалық еріткіштің экстракциялық қабілетінің жоғары екенін көрсетеді.



Сурет 17 – Экстракциядан кейінгі ChCl [1:3] Gly ТЭЕ-тің ИҚ спектроскопиясы



Сурет 18 – Экстракциядан кейінгі ChCl [1:4] EG ТЭЕ-тің ИҚ спектроскопиясы

3.5 Экстракциядан кейінгі модельді майлардың инфрақызыл спектроскопиясы

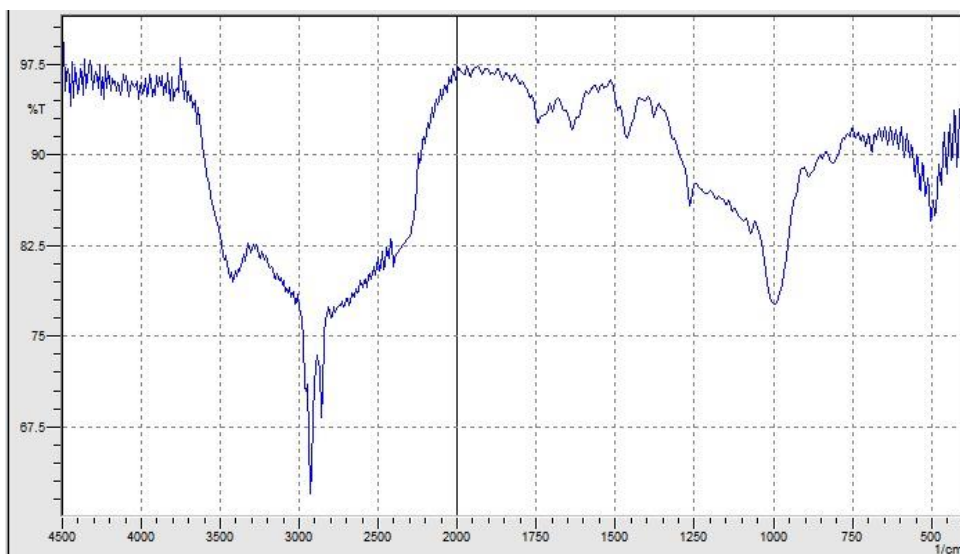
Модельді май құрамындағы тиофеннің экстракция процесінде Bet [1:5] PG, ChCl [1:4] EG ТЭЕ құрамына өтуін растау үшін ИҚ-Фурье спектроскопия әдісі қолданылды (Сурет 19, 20).

ИҚ-спектроскопияда $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ және $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ аралығындағы жолақтар модельді майдың көмірсутекті табиғаты мен құрамындағы кейбір функционалдық топтардың бар екенін көрсетеді. Бұл жолақтарды келесідей ғылыми түрде түсіндіруге болады:

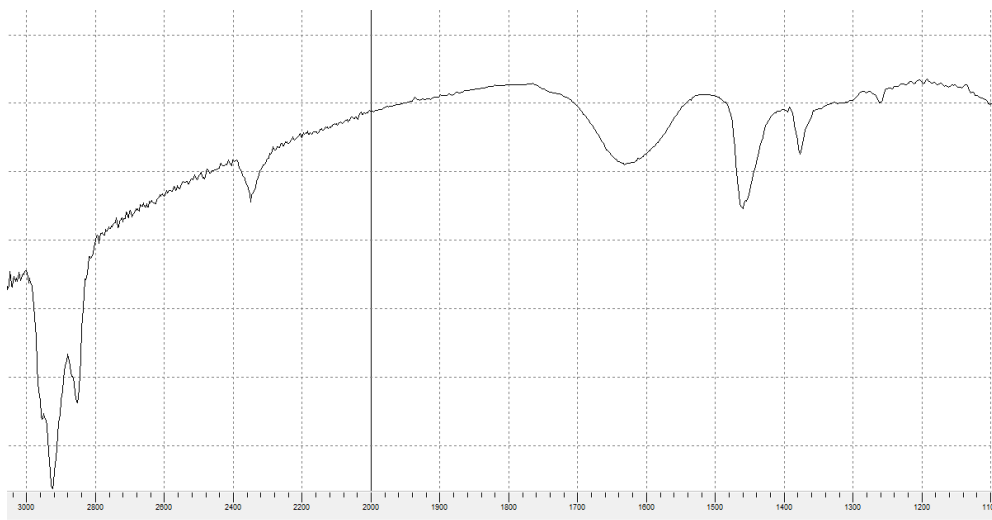
$2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ диапазонында тіркелген жолақтар алифатты көмірсутектерге тән $\text{—CH}_2\text{—}$ және —CH_3 топтарының асимметриялық және

симметриялық созылу тербелістерін сипаттайды. Бұл модельді майдың негізінен парафинді (қаныққан көмірсутекті) құрамдас бөліктерден тұратынын растайды.

1000–1250 см^{-1} аймағындағы жолақтар C–O, C–C немесе C–S байланыстарының тербелістеріне сәйкес келеді. Атап айтқанда, 1030–1090 см^{-1} және 1150–1200 см^{-1} аралығындағы белсенділік тиофен құрылымына тән C–S байланысының тербелістерімен байланысты болуы мүмкін. Бұл спектрлік белгілердің экстракциядан кейінгі үлгіде анықталуы, терең эвтектикалық еріткіштің (бұл жағдайда бетаин мен пропиленгликоль негізіндегі ТЭЕ) тиофенді модельді майдан өз құрамына тиімді экстракциялап алғанын дәлелдейді.



Сурет 19 – Экстракциядан кейінгі модельді май ИҚ спектроскопиясы (Bet [1:5] PG ТЭЕ)



Сурет 20 – Экстракциядан кейінгі модельді май ИҚ спектроскопиясы (ChCl [1:4] EG ТЭЕ)

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеулер нәтижесінде мұнайды тазартудың балама әдістері ретінде терең эвтектикалық еріткіштер көмегімен экстракция процесінің тиімділігіне әсер ететін негізгі факторлар талқыланды. Процестің артықшылықтары айқындалды. Атап айтқанда, экономикалық тұрғыдан тиімділігі қарастырылып, экологиялық тұрғыдан қауіпсіздігі дәлелденді. Зерттеу барысында сутек байланыс акцепторлары ретінде бетаин мен холин хлорид, сутек байланыс донорлары ретінде глицерин, пропиленгликоль және этиленгликоль таңдалды. Зерттеу барысында 4 түрлі терең эвтектикалық еріткіш алынды, олар: Bet [1:3] Gly, Bet [1:5] Pg, ChCl [1:3], ChCl [1:4] EG және олардың физика-химиялық қасиеттерін анықтадық. ТЭЕ алудың тиімді тәсілін анықталды. Терең эвтектикалық еріткіштердің жаңа қоспасы бетаин мен пропиленгликольге тән екі сіңіру максимумының бірігуін 250 нм жаңа бір шынды құрады.

Жүргізілген ИҚ-Фурье спектроскопиялық зерделеулер терең эвтектикалық еріткіштің (бетаин + пропиленгликоль, холин хлорид + этиленгликоль негізіндегі) тиофенді экстракциялауға қабілетті екенін анықтады. Спектрлік мәліметтер ТЭЕ құрамында тиофенге тән жолақтардың шығуын көрсетті, бұл оның экстрактивтік белсенділігінің жоғары екенін көрсетеді. Бұл жетістіктер ТЭЕ-лерді органикалық күкіртті қосылыстарды бөлу мақсатында пайдаланудың болашағы бар екенін айғақтайды.

Бірнеше экстракция отын құрамындағы қоспаларды бастапқы құрамына қарамастан толық жоюды қамтамасыз ете алады. Мұнай отынындағы ТЭЕ ерігіштігі шамалы және табиғи мұнайдың құрамына байланысты. ТЭЕ мұнайды өңдеуде және мұнайдағы ілеспе заттарды тазартуда бізге үлкен септігін тигізеді. Синтезделген терең эвтектикалық еріткіштеріміз көп салаларда қолданыс табады, деген ойдамыз.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ИС	-Иондық сұйықтықтар
ТЭЕ	-Терең эвтектикалық еріткіштер
СБД	-Сутегі байланысы доноры
СБА	-Сутегі байланысы акцепторы
ТТЭЕ	-Табиғи терең эвтектикалық еріткіштер
ГХ	-Газ хроматографияс
МС	-Масс-спектрометрия
УТСХ	-Ультра тиімді сұйықтықтық хроматография
МЭ	-Микротолқынды экстракция
МГ	-Микротолқынды гидродистилл
МУ	-Микротолқынды ультрадыбыспен
УК	-Ультракүлгін
ИҚ	-Инфрақызыл
ФТИҚ	-Фурье түрлендіретін инфрақызыл спектроскопия
Bet	-Бетаин
ChCl	-Холин хлориді
Gly	-Глицерин
PG	-Пропиленгликоль
EG	-Этиленгликоль
см ³	-Сантиметр куб
л	-Литр
сағ	-Сағат
кг/м ³	-Килограмм бөлінген текше метрге
г/см ³	-Грамм бөлінген текше сантиметрге
°C	-Цельсий градусы
нм	-Нанометр
см ⁻¹	-Сантиметр минус бірінші дәрежеде

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] L. Xu, Y. Luo, H. Liu, J. Yin, H. Li, W. Jiang, W. Zhu, H. Li, H. Ji, Extractive desulfurization of diesel fuel by amide-based type IV deep eutectic solvents, *J. Mol. Liq.* 338 (2021), 116620, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116620>.
- [2] N. Khan, V.C. Srivastava, Quaternary ammonium salts-based deep eutectic solvents: utilization in extractive desulfurization, *Energy Fuels* 35 (2021) 12734–12745.
- [3] O.U. Ahmed, F.S. Mjalli, A.M. Gujarathi, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I. M. AlNashef, Feasibility of phosphonium-based ILs as solvents for extractive desulfurization of liquid fuels, *Fluid Phase Equilib.* 401 (2015) 102–109.
- [4] A. Bosmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ILs, *Chem. Commun.* (2001) 2494–2495.
- [5] Y. Nie, C. Li, A. Sun, H. Meng, Z. Wang, Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ILs, *Energy Fuels* 20 (2006) 2083–2087.
- [6] J. Eßer, P. Wasserscheid, A. Jess, Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ILs, *Green Chem.* 6 (2004) 316–322.
- [7] H. Gao, M. Luo, J. Xing, Y. Wu, Y. Li, W. Li, Q. Liu, H. Liu, Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ILs, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8384–8388.
- [8] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ILs in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.
- [9] R. Abro, A.A. Abdeltawab, S.S. Al-Deyab, G. Yu, A.B. Qazi, S. Gao, X. Chen, A review of extractive desulfurization of fuel oils using ILs, *RSC Adv.* 4 (2014) 35302–35317.
- [10] A.J. Hernandez-Maldonado, F.H. Yang, G. Qi, R.T. Yang, Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu (I)-, Ni (II)-, and Zn (II)- zeolites, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 111–126.
- [11] A.A. Bryzhin, A.K. Buryak, M.G. Gantman, V.M. Zelikman, Heterogeneous catalysts SILP with phosphotungstic acid for oxidative desulfurization: effect of ionic liquid, *Kinet. Catal.* 61 (2020) 775–785, <https://doi.org/10.1134/S0023158420050018>.
- [12] F.R. Moghadam, S. Azizian, M. Bayat, M. Yarie, E. Kianpour, M.A. Zolfigol, Extractive desulfurization of liquid fuel by using a green, neutral and task specific phosphonium ionic liquid with glyceryl moiety: a joint experimental and computational study, *Fuel* 208 (2017) 214–222.
- [13] L. Wenshen, R. Yongqi, L. Jianxiang, H. Yuanbo, L. Jie, Removal of benzothiophene by extraction with deep eutectic solvents [Bmim]Br-Polyalcohol, *China Pet. Process. Petrochem. Technol.* 22 (2020) 49–55.
- [14] A. Mannu, M. Blangetti, S. Baldino, C. Prandi, Promising technological and industrial applications of deep eutectic systems, *Mater. Rev.* (2021).
- [15] F. Lima, M. Dave, A.J.D. Silvestre, L.C. Branco, I.M. Marrucho, Concurrent

desulfurization and denitrogenation of fuels using deep eutectic solvents, *Sustain. Chem. Eng.* (2020), <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00877>.

[16] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, H.L. Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ILs containing quaternary ammonium salts with functional side chains Electronic supplementary information (ESI) available: plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2:1), *Chem. Commun.* (2001) 2010–2011

[17] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 1063–1071.

[18] Z. Li, D. Liu, Z. Men, L. Song, Y. Lv, P. Wu, B. Lou, Y. Zhang, N. Shi, Q. Chen, Insight into effective denitrification and desulfurization of liquid fuel with deep eutectic solvents: an innovative evaluation criterion to filtrate extractants using the compatibility index, *Green Chem.* 20 (2018) 3112–3120.

[19] P. Mako's, G. Boczkaj, Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels—Eco-friendly approach, *J. Mol. Liq.* 296 (2019), 111916.

[20] F. Lima, L.C. Branco, A.J.D. Silvestre, I.M. Marrucho, Deep desulfurization of fuels: are deep eutectic solvents the alternative for ILs? *Fuel* 293 (2021), 120297.

[21] Q. Zhang, K.D.O. Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7108–7146.

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

[23] Y. Liu, J. Xue, X. Zhou, Y. Cui, J. Yin, Deep desulfurization performance of thiophene with deep eutectic solvents loaded carbon nanotube composites, *R. Soc. Open Sci.* 8 (2021), <https://doi.org/10.1098/rsos.201736>.

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

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

[26] Z. Zhu, H. Lin, M. Chi, X. Gao, Y. Feng, K. Yang, H. Lü, Unveiling structurefunction relationships in deep eutectic solvents based biomimetic catalysis for aerobic oxidative desulfurization, *Fuel* 308 (2022), 122070, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122070>.

[27] B.-Y. Zhao, P. Xu, F.-X. Yang, H. Wu, M.-H. Zong, W.-Y. Lou, Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora japonica*, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 2746–2755.

[28] C. Li, D. Li, S. Zou, Z. Li, J. Yin, A. Wang, Y. Cui, Z. Yao, Q. Zhao, Extraction

desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents, *Green Chem.* 15 (2013) 2793–2799.

[29] D. Deng, G. Han, Y. Jiang, Investigation of a deep eutectic solvent formed by levulinic acid with quaternary ammonium salt as an efficient SO₂ absorbent, *New J. Chem.* 39 (2015) 8158–8164.

[30] H. Li, Y. Chang, W. Zhu, C. Wang, C. Wang, S. Yin, M. Zhang, H. Li, Theoretical evidence of charge transfer interaction between SO₂ and deep eutectic solvents formed by choline chloride and glycerol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28729–28742.

[31] A. Abdali, M. Mahmoudian, S. Mahmoudi, E. Ehsan, N. Mojtaba, Elimination of dibenzothiophene from n - hexane by nano - composite membrane containing Cu - MOF in a pervaporation process, *J. Iran. Chem. Soc.* 18 (2021) 1015–1026, <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02087-7>.

[32] S.E.E. Warrag, N.R. Rodriguez, I.M. Nashef, M. van Sint Annaland, J.I. Siepmann, M.C. Kroon, C.J. Peters, Separation of thiophene from aliphatic hydrocarbons using tetrahexylammonium-based deep eutectic solvents as extracting agents, *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017) 2911–2919.

[33] Z.S. Gano, F.S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I.M. AlNashef, Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl₃-based deep eutectic solvents: experimental design and optimization by central-composite design, *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* 93 (2015) 10–20.

[34] F. Pena-Pereira, J. Namieśnik, ILs and deep eutectic mixtures: sustainable solvents for extraction processes, *ChemSusChem* 7 (2014) 1784–1800, <https://doi.org/10.1002/cssc.201301192>.

[35] W. Liu, W. Jiang, W. Zhu, W. Zhu, H. Li, T. Guo, W. Zhu, H. Li, Oxidative desulfurization of fuels promoted by choline chloride-based deep eutectic solvents, *J. Mol. Catal. A Chem.* 424 (2016) 261–268, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.030>.

[36] Z.S. Gano, F.S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I.M. Alnashef, Solubility of thiophene and dibenzothiophene in anhydrous FeCl₃- and ZnCl₂-based deep eutectic solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 6815–6823, <https://doi.org/10.1021/ie500466g>.

[37] X. Li, K.H. Row, Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 3505–3520, <https://doi.org/10.1002/jssc.201600633>.

[38] M.K. Hadj-Kali, S. Mulyono, H.F. Hizaddin, I. Wazeer, L. El-Blidi, E. Ali, M. A. Hashim, I.M. AlNashef, Removal of thiophene from mixtures with n-heptane by selective extraction using deep eutectic solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8415–8423, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01654>.

[39] Z.S. Gano, F.S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, The novel application of hydrated metal halide (SnCl₂·2H₂O) – based deep eutectic solvent for the extractive desulfurization of liquid fuels, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 6 (2015) 367–371, <https://doi.org/10.7763/ijcea.2015.v6.511>

- [40] L. Hao, M. Wang, W. Shan, C. Deng, W. Ren, Z. Shi, H. Lü, L-proline-based deep eutectic solvents (DESSs) for deep catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel, *J. Hazard. Mater.* 339 (2017) 216–222, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.050>.
- [41] W. Jiang, L. Dong, W. Liu, T. Guo, H. Li, S. Yin, W. Zhu, H. Li, Biodegradable choline-like deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel, *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* 115 (2017) 34–38, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.02.004>.
- [42] Z.S. Gano, F.S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I.M. Alnashef, Desulfurization of liquid fuel via extraction with imidazole-containing deep eutectic solvent, *Green Process. Synth.* 6 (2017) 511–521, <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0124>.
- [43] X. Yu, M. Shi, S. Yan, H. Wang, X. Wang, W. Yang, Designation of choline functionalized polyoxometalates as highly active catalysts in aerobic desulfurization on a combined oxidation and extraction procedure, *Fuel* 207 (2017) 13–21, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.027>.
- [44] H.F.M. Zaid, F.K. Chong, M.I. Abdul Mutalib, Photooxidative-extractive deep desulfurization of diesel using Cu-Fe/TiO₂ and eutectic ionic liquid, *Fuel* 156 (2015) 54–62, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.023>.
- [45] C. Shu, T. Sun, Extractive desulfurization of gasoline with tetrabutyl ammonium chloride-based deep eutectic solvents, *Sep. Sci. Technol.* 51 (2016) 1336–1343, <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1155602>.
- [46] B. Gabrić, A. Sander, M.C. Bubalo, D. Macut, Extraction of S- and N-compounds from the mixture of hydrocarbons by ionic liquids as selective solvents, *Sci. World J.* 2013 (2016) 1–10.
- [47] H. Lü, P. Li, Y. Liu, L. Hao, W. Ren, W. Zhu, C. Deng, F. Yang, Synthesis of a hybrid Anderson-type polyoxometalate in deep eutectic solvents (DESSs) for deep desulfurization of model diesel in ILs (ILs), *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 1004–1009, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.140>.
- [48] H. Lü, K. Wu, Y. Zhao, L. Hao, W. Liao, C. Deng, W. Ren, Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and propylene oxide (PO) with deep eutectic solvents (DESSs) based on amino acids (AAs) and dicarboxylic acids, *J. CO₂ Util.* 22 (2017) 400–406, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.024>.
- [49] W. Jiang, H. Li, C. Wang, W. Liu, T. Guo, H. Liu, W. Zhu, H. Li, Synthesis of ionic liquid-based deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel, *Energy Fuels* 30 (2016) 8164–8170, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01976>.
- [50] W. Jiang, L. Dong, W. Liu, T. Guo, H. Li, M. Zhang, W. Zhu, H. Li, Designing multifunctional SO₃H-based polyoxometalate catalysts for oxidative desulfurization in acid deep eutectic solvents, *RSC Adv.* 7 (2017) 55318–55325, <https://doi.org/10.1039/c7ra10125b>.
- [51] J. Jing Li, M. Zhou, X. Dong Tang, H. Xiao, X.P. Zhang, Deep desulfurization of FCC gasoline by extraction with dicarboxylic acid-based deep eutectic solvents, *Pet. Sci. Technol.* 35 (2017) 1903–1909, <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1370473>.

[52] C.F. Mao, R.X. Zhao, X.P. Li, Propionic acid-based deep eutectic solvents: Synthesis and ultra-deep oxidative desulfurization activity, *RSC Adv.* 7 (2017) 42590–42596, <https://doi.org/10.1039/c7ra05687g>.

[53] H. Xu, D. Zhang, F. Wu, X. Wei, J. Zhang, Deep desulfurization of fuels with cobalt chloride-choline chloride/polyethylene glycol metal deep eutectic solvents, *Fuel* 225 (2018) 104–110.

[54] S.E.E. Warrag, A.S. Darwish, F.O.S. Abuhatab, I.A. Adeyemi, M.C. Kroon, I.

M. Alnashef, Combined extractive dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: a parametric study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 11723–11733, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01360>.

[55] B. Wang, J. Cheng, D.D. Wang, X. Li, Q. Meng, Z. Zhang, J. An, X. Liu, M. Li, Study on the desulfurization and regeneration performance of functional deep eutectic solvents, *ACS Omega* 5 (2020) 15353–15361, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01467>.

[56] H. Cheng, Y. Cui, Z. Ge, R. Wang, Z. Qin, L. Chen, Z. Qi, Insight into the mechanism of tuned extractive desulfurization by aqueous tetrabutylphosphonium bromide, *Sep. Purif. Technol.* 262 (2021), 118342.

[57] N. Jin, J. Yue, Y. Zhao, H. Lü, C. Wang, Experimental study and mass transfer modelling for extractive desulfurization of diesel with ionic liquid in microreactors, *Chem. Eng. J.* 413 (2021), 127419.

[58] Y. Nie, Y. Dong, L. Bai, H. Dong, X. Zhang, Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ILs, *Fuel* 103 (2013) 997–1002.

[59] M.F. Ali, A. Al-Malki, B. El-Ali, G. Martinie, M.N. Siddiqui, Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques, *Fuel* 85 (2006) 1354–1363.

[60] G.W. Meindersma, A.J.G. Podt, A.B. de Haan, Selection of ILs for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures, *Fuel Process. Technol.* 87 (2005) 59–70.

[61] S. Tahir, U.Y. Qazi, Z. Naseem, N. Tahir, M. Zahid, R. Javaid, I. Shahid, Deep eutectic solvents as alternative green solvents for the efficient desulfurization of liquid fuel: a comprehensive review, *Fuel* 305 (2021), 121502.

[62] X. Wang, W. Jiang, W. Zhu, H. Li, S. Yin, Y. Chang, H. Li, A simple and cost-effective extractive desulfurization process with novel deep eutectic solvents, *RSC Adv.* 6 (2016) 30345–30352.

[63] X. Tang, Y. Zhang, J. Li, Y. Zhu, D. Qing, Y. Deng, Deep extractive desulfurization with arenium ion deep eutectic solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 4625–4632.

[64] ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ. ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ. Андрей Юрьевич Шишов

[65] Durand, E., Lecomte, J., Villeneuve, P. (2013) Deep eutectic solvents:

Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115, 379–385.

[66] Tan, J.-N., Dou, Y. (2020) Deep eutectic solvents for biocatalytic transformations: focused lipase-catalyzed organic reactions, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104, 1481–1496

[67] Gutiérrez M.C., Ferrer M.L., Mateo C.R., del Monte F. (2009) Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self assembled structures, *Langmuir*, 25, 5509–5515.

[68] Morrison, H.G., Sun, C.C., Neervannan S. (2009) Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles, *International Journal of Pharmaceutics*, 378, 136–139.

[69] Li Q., Zhang J., Lei Z., Zhu J., Zhu J., Huang X. Selection of ionic liquids as entrainers for the separation of ethyl acetate and ethanol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 9006.

[70] Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents – Solvents for the 21st century // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 1063.

[71] 9. Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7108.

[72] 10. Ruß C., König B. Low melting mixtures in organic synthesis – an alternative to ionic liquids? // *Green Chem.* 2012. V. 14. P. 2969.

[73] Мазгаров, А.М. Сернистые соединения углеводородного сырья: уч.метод. пособие / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 36 с.

[74] Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: уч.пособие для вузов / С.А. Ахметов. - Уфа: Гилем, 2002.-672 с.

[75] Подшивалин, А.В. Современная технология производства элементарной серы / А.В. Подшивалин // Нефтегазовое дело.-2006.- Т. 4, № 1.-С.231-234

[76] Thermal stability and FT-IR analysis of Phosphonium-based deep eutectic solvents with different hydrogen bond donors Hosein Ghaedi, Muhammad Ayoub, Suriati Sufian, Bhajan Lal, Yoshimitsu Uemura

[77] www.scopus.com, Access date: December 2023.

[78] P. Choudhary, S. Guleria, N. Sharma, K.H. Salaria, R. Chalotra, V. Ali, D. Vyas, Comparative phenolic content and antioxidant activity of some medicinal plant extracts prepared by choline chloride based green solvents and methanol, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 4 (2021) 100224.

[79] W. Zhang, X. Liang, Headspace gas chromatography-mass spectrometry for volatile components analysis in *Ipomoea cairica* (L.) sweet leaves: Natural deep eutectic solvents as green extraction and dilution matrix, *Foods* 8 (6) (2019) 205.

[80] I. Rukavina, M.J. Rodrigues, C.G. Pereira, I. Mansinhos, A. Romano, S. ´ Slusarczyk, A. Matkowski, L. Cust´ odio, Greener is better: First approach for the use of

natural deep eutectic solvents (nades) to extract antioxidants from the medicinal halophyte *polygonum maritimum* l, *Molecules* 26 (20) (2021) 6136.

[81] K.M. Jeong, Y. Jin, D.E. Yoo, S.Y. Han, E.M. Kim, J. Lee, One-step sample preparation for convenient examination of volatile monoterpenes and phenolic compounds in peppermint leaves using deep eutectic solvents, *Food Chem.* 251 (2018) 69–76, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.079>.

[82] Z. Wei, X. Qi, T. Li, M. Luo, W. Wang, Y. Zu, Y. Fu, Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in *Cajanus cajan* leaves by ultra performance liquid chromatography, *Sep. Purif. Technol.* 149 (2015) 237–244, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.015>.

[83] K. Doldolova, M. Bener, M. Lalikoğlu, Y.S. Asıcı, R. Arat, R. Apak, Optimization and modeling of microwave-assisted extraction of curcumin and antioxidant compounds from turmeric by using natural deep eutectic solvents, *Food Chem.* 353 (2021) 129337.

[84] G.W. Yu, Q. Cheng, J. Nie, P. Wang, X.J. Wang, Z.G. Li, M.R. Lee, DES-based microwave hydrodistillation coupled with GC-MS for analysis of essential oil from black pepper (*Piper nigrum*) and white pepper, *Anal. Methods* 9 (2017) 6777–6784, <https://doi.org/10.1039/c7ay02072d>.

[85] Z. Li, H.e. Wang, X. Pan, Y.u. Guo, W. Gao, J. Wang, B. Dong, M. Duan, H. Yin, Q. Zhang, F. Chen, Enzyme-deep eutectic solvent pre-treatment for extraction of essential oil from *Mentha haplocalyx* Briq. leaves: Kinetic, chemical composition and inhibitory enzyme activity, *Ind. Crop. Prod.* 177 (2022) 114429.

[86] N.N.T. Tien, N.L. Le, T.T. Khoi, A. Richel, Optimization of microwave-ultrasound- assisted extraction (MUAE) of pectin from dragon fruit peels using natural deep eutectic solvents (NADES), *J. Food Process. Preserv.* 46 (2022), <https://doi.org/10.1111/jfpp.16117>.

[87] ИСЛАМ ШОЛПАН САПАРБАЙҚЫЗЫ. Мотор отындарын тазартуға арналған иондық сұйықтықтар және терең эвтектикалық еріткіштер. Қазақстан Республикасы, Алматы, 2024

ҒЫЛЫМИ ЕҢБЕКТЕР ТІЗІМІ

№ п/п	Атауы	Басылымның сипаты	Шығу деректері	Беттер саны	Бірлескен авторлар
1	2	3	4	5	6
	ҚР ҒЖЖБМ ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету Комитеті ұсынған басылымдардағы мақалалар				
1	Мақаланың атауы, жарияланым түрі ("Мақала", "Шолу" және т. б.)	Баспа немесе электронды нұсқа	Басылымның атауы. Көлемі, нөмірі, жылы, беттері, ISSN/eISSN/ISBN		
2	Экстракционная сероочистка нефтяного топлива с использованием глубокоэвтектических растворителей	Электронды нұсқа	«Вестник Университета Шакарима. Серия технические науки» №2(14) 2024 г.	16	А. Ж. Керимкулова, Х. С. Рафикова, Д. О. Абдирафиева, М. Е. Дариджан
	Халықаралық ғылыми-практикалық конференциялар				
3	Мақаланың атауы, жарияланым түрі ("Мақала", "Шолу" және т. б.)	Баспа немесе электронды нұсқа	Басылымның атауы. Көлемі, нөмірі, жылы, беттері, ISSN/eISSN/ISBN		
4	Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу	Электронды нұсқа	«International Satbayev Conference 2024. Ғылым мен технологияның интеграциясы: тұрақты даму жолы» (Сәтбаев оқулары – 2024)	11	А. Ж. Керимкулова, С. Б. Рыспаева, Ш. Ислам, Х. С. Рафикова





PolyTech is the best!

ДИПЛОМ

**«International Satbayev Conference 2024.
Ғылым мен технологияның интеграциясы:
тұрақты даму жолы»
халықаралық конференциясына қатысып,**

Бүгінгісін Нұрматов

I орын

алғаны үшін марапатталады



М. Бегентаев



Polymod is the best!



СЕРТИФИКАТ

Certificate

«SATBAYEV INTERNATIONAL CONFERENCE - 2024. INTEGRATION OF SCIENCE AND TECHNOLOGY:
THE PATHWAY TO SUSTAINABLE DEVELOPMENT»

жоғарғы деңгейлі
on the topic

«Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу»
«Investigation of the extractive ability of deep eutectic solvents»
(Н. Б. Булатова, А.Ж. Керимкулова, С. Б. Рысаева, Ш. Ислам, Х.С. Рафикова)

атты мазмұнды баяндама ұсынғаны үшін беріледі
for providing a high-level semantic report



M. Besenbaev

2024 ж.

Б қосымшасының жалғасы

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ _____ бойынша

(жұмыс түрінің атауы)

Булатова Нұрлыару Булатқызы _____

(Білім алушының Т. А. Ә.)

7M07142 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы» _____

(Шифр және ББ атауы)

Тақырып: Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу»

Булатова Нұрлыару орындаған магистрлік диссертация қазіргі таңда өзекті болып отырған жасыл химия және оның нәтижелерін тиімді пайдалану саласындағы зерттеулерге арналған.

Жұмыста жасыл химия тұжырымдамасына негізделген терең эвтектикалық еріткіштерді синтездеу және олардың органикалық заттарды бөліп алудағы экстрактивтік қасиеттерін зерттеу мәселесі жан-жақты қарастырылған. Зерттеу барысында магистрант заманауи аналитикалық әдістерді тиімді пайдаланып, нақты нәтижелерге қол жеткізген.

Магистрант өзінің жоғары ғылыми дайындығын, дербес ойлау қабілетін, аналитикалық және эксперименттік жұмыстарды жүйелі жүргізу дағдысын көрсете білді. Зерттеу нәтижелері халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалып, ғылыми басылымдарда жариялануға ұсынылған, бұл жұмыстың академиялық маңыздылығын дәлелдейді.

Диссертация құрылымдық жағынан бірізді, тілдік және стильдік нормаларға сәйкес жазылған. Алынған нәтижелер теориялық негіздемемен сәйкестендіріліп, нақты ғылыми тұжырымдар жасалған.

Жұмысты бағалау

Булатова Нұрлыару Булатқызының магистрлік диссертациялық жұмысын жоғары ғылыми деңгейде орындалған деп есептеймін және оған магистр академиялық дәрежесін беруге ұсынамын.

Магистрант зерттеу процесінде өзін жауапты, ізденімпаз және ғылыми ойлауы қалыптасқан маман ретінде көрсетті. Эксперименттік бөлім нақты орындалып, алынған нәтижелер теориялық негіздемемен ұштастырылған. Ғылыми ақпарат, құрылым және мазмұн талаптарға толық сай.

Ғылыми жетекші

Хим.ғыл.канд., қауымд проф

(лауазымы, оқу дәрежесі, атағы)

Керимкулова А.Ж.

(колы)

2025ж.

РЕЦЕНЗИЯ

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

(жұмыс түрінің атауы)

Булатова Нұрлыару Булатқызы

(Білім алушының Т. А. Ә.)

7M07142 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы»

(Шифр және ББ атауы)

Тақырып бойынша: Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу»

Орындалды:

а) Графикалық бөлім _____ 13 _____ парақтарда

б) түсіндірме жазба _____ 44 _____ беттерінде

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Магистрлік диссертация қазіргі таңда өзекті болып отырған жасыл химия және экстрактивтік технологиялар саласына арналған. Зерттеу нысаны – терең эвтектикалық еріткіштердің (ТЭЕ) экстрактивтік қабілетін бағалау және оларды органикалық заттарды бөліп алу процесінде қолдану мүмкіндіктерін анықтау.

Жұмыста ТЭЕ-нің синтезі, олардың физика-химиялық қасиеттерінің сипаттамалары, сондай-ақ экстракциялық тиімділігі жүйелі түрде қарастырылған. Автор экстрагенттерді бағалау үшін түрлі модельдік жүйелермен эксперименттер жүргізіп, алынған нәтижелерді ғылыми тұрғыда терең талдаған.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы мен тәжірибелік маңыздылығы жоғары деңгейде. Зерттеулерді орындау барысында қолданылған әдістер заманауи талаптарға сай, нәтижелер нақты және сенімді. Диссертация құрылымы логикалық жағынан дұрыс құрастырылған, мәтін мазмұнды және сауатты жазылған. Жұмысқа қойылатын ескертулер жоқ.

Жұмысты бағалау

Булатова Нұрлыару Булатқызының "Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу" тақырыбындағы магистрлік диссертациялық жұмысы ғылыми жаңалығы мен қолданбалы маңыздылығы тұрғысынан жоғары бағалауға лайық.

Магистрант зерттеу процесінде өзін жауапты, ізденімпаз және ғылыми ойлауы қалыптасқан маман ретінде көрсетті. Эксперименттік бөлім нақты орындалып, алынған нәтижелер теориялық негіздемемен ұштастырылған. Ғылыми аппарат, құрылым және мазмұн талаптарға толық сай.

Рецензент

ҚазҰУ-дің органикалық заттар,
табиғи қосылыстар және
полимерлер химиялық технологиясы мен
технологиялық процестер кафедрасының
қауым. профессоры, х.ғ.к.

Рахметуллаева Р. Қ.

2025 ж.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева

ПОЯСНЕНИЯ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на результаты проверки заимствования в системе StrikePlagiarism
на МАГИСТЕРСКУЮ ДИССЕРТАЦИЮ

Булатова Нұрлыару Булатқызы

7M07142 – Химическая технология органических веществ

Тема: Исследование экстрактивной способности глубоких эвтектических
растворителей

Представленные результаты машиной проверки системы указывает на само
заимствования работ самого выпускника из ее предыдущих расчетов в рамках
проектного расчета, а также на стандартизированные табличные данные.

В связи с этим рекомендую допустить к защите в силу отсутствия реального
и копирования не авторизированных и чужих текстов.

Научный руководитель
канд. хим. наук, ассоц. проф.



Керимкулова А. Ж.

«10» июнь 2025 г.



Отчет подобия

Метаданные

Название организации

Satbayev University

Название

Терең эвтектикалық еріткіштердің экстрактивтік қабілетін зерттеу

Автор

Научный руководитель / Эксперт

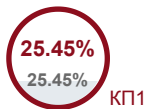
Булатова Нұрлыару Булатқызы Айгуль Керимкулова

Подразделение

ИГИНГД

Объем найденных подобиий

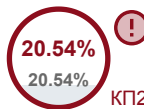
КП-ия определяют, какой процент текста по отношению к общему объему текста был найден в различных источниках.. Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



КП1

25

Длина фразы для коэффициента подобия 2



КП2

7194

Количество слов



КЦ

57703

Количество символов

Тревога

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		11
Интервалы		194
Микропробелы		0
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		48

Подобия по списку источников

Ниже представлен список источников. В этом списке представлены источники из различных баз данных. Цвет текста означает в каком источнике он был найден. Эти источники и значения Коэффициента Подобия не отражают прямого плагиата. Необходимо открыть каждый источник и проанализировать содержание и правильность оформления источника.

10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	1837-Булатова ХБТ.docx 3/20/2024 Satbayev University (ИГИНГД)	242 3.36 %
2	1837-Булатова ХБТ.docx 3/20/2024 Satbayev University (ИГИНГД)	211 2.93 %

3	1837-Булатова ХБТ.docx 3/20/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	189 2.63 %
4	1837-Булатова ХБТ.docx 3/20/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	151 2.10 %
5	Мұнайөнімдерін күкіртсіздендіруге арналған терең әвтектикалық еріткіштер 9/24/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	145 2.02 %
6	1837-Булатова ХБТ.docx 3/20/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	93 1.29 %
7	Мұнайөнімдерін күкіртсіздендіруге арналған терең әвтектикалық еріткіштер 9/24/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	51 0.71 %
8	1837-Булатова ХБТ.docx 3/20/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	50 0.70 %
9	Мұнайөнімдерін күкіртсіздендіруге арналған терең әвтектикалық еріткіштер 9/24/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	45 0.63 %
10	Мұнайөнімдерін күкіртсіздендіруге арналған терең әвтектикалық еріткіштер 9/24/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	43 0.60 %

из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из домашней базы данных (25.45 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	1837-Булатова ХБТ.docx 3/20/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	1133 (19) 15.75 %
2	Мұнайөнімдерін күкіртсіздендіруге арналған терең әвтектикалық еріткіштер 9/24/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	645 (25) 8.97 %
3	Асфальтендерді тұндыру ингибиторлары ретінде терең әвтектикалық ерітінділерді синтездеу және зерттеу.docx 5/23/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	53 (3) 0.74 %

из программы обмена базами данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из интернета (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	--------------	---

Список принятых фрагментов (нет принятых фрагментов)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	СОДЕРЖАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	------------	---
