



Research Article

Comparative Evaluation of the Extractive Desulfurization of Liquid Fuel Using Deep Eutectic Solvents Containing Triethanolamine with Dual Role Hydrogen Bond Donor-Hydrogen Bond Acceptor

Farinaz. Khaleghi[✉], Mahboobe behroozi*[✉]

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 08/Sep/2024

Revised: 01/Dec/2024

Accepted: 22/Dec/2024

Keywords:

Desulfurization,
Deep eutectic solvents,
Choline chloride,
Triethanolamine,
Polyethylene glycol.

ABSTRACT

Sulfur in fuel is one of the main sources of pollutants that cause environmental problems. In addition, the presence of sulfur impurities leads to corrosion problems in refinery units and deactivation of the catalyst used in refineries; therefore, desulfurization of fuel is very necessary. The use of green technologies to solve this problem is of interest to many researchers. Deep eutectic solvents (DES) are considered as solvents similar to ionic liquids and have attracted increasing attention in separation and extraction processes due to their features such as environmental compatibility and very low price. In this study, a deep eutectic solvent (DES) was prepared by mixing triethanolamine (TEOA) as the hydrogen bond donor (HBD) and choline chloride (ChCl) as the hydrogen bond acceptor (HBA). This DES was then used in extractive desulfurization to remove thiophene (Th). The results were compared with those obtained when TEOA acted as the HBA in the DES and the efficiency of TEOA in both HBD and HBA roles in desulfurization was evaluated. Response surface methodology (RSM) was used to model and optimize the extraction process. Three operating parameters affecting desulfurization, the DES component ratio (HBA: HBD), the initial sulfur content, and the mass ratio of DES to model fuel (DES:MF), were selected. Under optimal operating conditions for both DES, the maximum extraction efficiency in one stage was 70.3 and 71.8%, respectively.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36942.2346>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

* Corresponding author: Assistant Professor of Physical Chemistry. E-mail address: behroozi.m@znu.ac.ir

How to cite this article: Khaleghi, & Behroozi, M. (2025). Comparative Evaluation of the Extractive Desulfurization of Liquid Fuel Using Deep Eutectic Solvents Containing Triethanolamine with Dual Role Hydrogen Bond Donor-Hydrogen Bond Acceptor. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 281-296. (in Persian)

ارزیابی مقایسه‌ای گوگردزدایی استخراجی از سوخت مایع با استفاده از حلال‌های

اوتکتیک عمیق حاوی تری اتانول آمین با نقش دوگانه دهنده پیوند هیدروژنی -

گیرنده پیوند هیدروژنی

فریناز خالقی، محبوبه بهروزی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۰۱ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۲/۱۵ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۰۳	گوگرد موجود در سوخت، یکی از منابع اصلی آلاینده‌ها است که مشکلات زیست-محیطی را به همراه دارد. به علاوه، وجود ناخالصی‌های گوگرد، منجر به بروز مشکلات خوردگی در واحدهای پالایشگاه و غیرفعال شدن کاتالیزور مورد استفاده در پالایشگاه‌ها می‌شود؛ بنابراین گوگردزدایی از سوخت بسیار ضروری است. استفاده از فناوری‌های سبز جهت حل این مشکل، مورد توجه بسیاری از محققان است. حلال‌های اوتکتیک عمیق (DESS) به عنوان حلال‌هایی مشابه با مایعات یونی در نظر گرفته می‌شوند و به دلیل ویژگی‌هایی چون سازگاری با محیط زیست و قیمت بسیار پایین، توجه روزافزونی را در فرآیندهای جداسازی و استخراج به خود جلب کرده‌اند. در این مطالعه، حلال اوتکتیک عمیق با اختلاط تری اتانول آمین (TEOA) به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) و کولین کلراید (ChCl) به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) تهیه شد. سپس این حلال اوتکتیک عمیق در گوگردزدایی استخراجی جهت حذف تیوفن (Th) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل با زمانی که TEOA نقش HBA در DES را ایفا می‌کند، مورد مقایسه قرار گرفت و کارایی TEOA در هر دو نقش دهنده و گیرندگی پیوند هیدروژنی در فرآیند گوگردزدایی ارزیابی شد. برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند استخراج، از روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. سه پارامتر عملیاتی مؤثر بر گوگردزدایی، نسبت اجزای حلال اوتکتیک عمیق (HBA:HBD)، محتوای اولیه گوگرد و نسبت جرمی حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (DES:MF)، انتخاب شدند. در شرایط عملیاتی بهینه برای دو حلال اوتکتیک عمیق، حداکثر راندمان استخراج در یک مرحله به ترتیب ۷۰/۳ و ۷۱/۸ درصد بود.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36942.2346>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

آلودگی هوا در چند سال اخیر به دلیل تأثیر منفی آن بر محیط زیست و سلامت انسان‌ها و نیز سهم آن در تغییرات آب و هوایی، یک چالش مهم جهانی است. در بسیاری از شهرهای بزرگ ایران، غلظت آلاینده‌های هوا به ویژه ذرات معلق، دی‌اکسید گوگرد، کربن سیاه و ازون از حد مجاز فراتر می‌رود. اگرچه مقررات و سیاست‌هایی وضع شده‌اند و تلاش‌های بسیاری برای رسیدگی به مسائل آلودگی هوا در کشور انجام می‌شود، اما آن‌طور که باید مؤثر نبوده است [۱]. یکی از منابع اصلی آلاینده‌های مرتبط با بخش حمل و نقل، سوخت‌های فسیلی حاوی ناخالصی‌های گوگردی است که پس از احتراق به SO_x در جو تبدیل

می‌شود. استفاده گسترده از سوخت‌های فسیلی منجر به تشدید چالش‌های زیست محیطی می‌شود. با افزایش مداوم تقاضای انرژی در پی توسعه صنعتی شدن کشورها، به منظور مقابله با چالش‌های حاصل، استفاده از فناوری‌های سبز به عنوان جایگزینی برای فرآیندهای صنعتی موجود ضروری است. در اکثر کشورها، نظارت بر سوخت‌های مصرفی مانند گازوئیل و بنزین بیشتر شده است. حداکثر گوگرد مجاز در بنزین و گازوئیل از ۲۰۰۰ ppm در سال ۱۹۹۴ به ۱۰ ppm در سال ۲۰۰۹ کاهش یافته است. علاوه بر تهدیدات زیست‌محیطی، وجود ناخالصی‌های گوگرد منجر به بروز مشکلات خوردگی در واحدهای پالایشگاه و خطوط لوله و همچنین غیرفعال شدن کاتالیزور مورد استفاده در پالایشگاه‌های نفت می‌شود [۲].

نفت متشکل از کربن، هیدروژن و هترواتم‌ها مانند گوگرد، نیتروژن، اکسیژن، فلزات و غیره است. ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام شامل ترکیبات معدنی (مرکپتان، سولفیدها، تیوفن) و ترکیبات آلی (هیدروژن سولفید و گوگرد عنصری) است [۳]. در حال حاضر، بسیاری از کشورها برای کاهش آلودگی محیط زیست، محدودیت‌های سختی را برای محتوای گوگرد موجود در سوخت اعمال کرده‌اند [۴]. برای کاهش یا حذف گوگرد، از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که از روش‌های اصلی گوگردزدایی می‌توان به گوگردزدایی هیدروژنی [۵]، گوگردزدایی جذبی [۶]، گوگردزدایی اکسیداسیونی [۷]، گوگردزدایی استخراجی [۸] و گوگردزدایی بیولوژیکی [۹] اشاره کرد. در میان روش‌های گوگردزدایی، گوگردزدایی استخراجی به دلیل شرایط عملیاتی ساده، مصرف پایین انرژی، جداسازی کارآمد اجزا بدون تغییر ساختار مولکولی، و ظرفیت استخراج بالا، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. در این فرآیند انتخاب یک استخراج کننده کارآمد، سبز و کم هزینه از اهمیت بالایی برخوردار است. با گسترش مفهوم "شیمی سبز"، مایعات یونی (ILs^a) با مزایایی مانند فراریت کم، پایداری حرارتی خوب و ساختارهای قابل تنظیم می‌توانند جایگزین حلال‌های آلی سنتی مانند سولفولان (SUL)، دی متیل سولفوکسید ($DMSO$)، N -فرمامید مورفولین (NFM) و N -متیل پیرولیدون (NMP) برای فرآیند گوگردزدایی در صنعت شوند [۱۰]؛ اگر چه، به دلیل روش آماده‌سازی پیچیده و هزینه بالا کاربرد آنها محدود شده است [۱۱].

حلال‌های اوتکتیک عمیق ($DESS^b$) به عنوان حلال‌هایی مشابه با مایعات یونی در نظر گرفته می‌شوند که به دلیل شرایط سنتز ساده‌تر و ارزان‌تر، در سال‌های اخیر به عنوان جایگزینی برای مایعات یونی در فرآیندهای جداسازی و استخراج مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۴]. این ترکیبات متشکل از دهنده‌های پیوند هیدروژنی ($HBDs^c$) و گیرنده‌های پیوند هیدروژنی (HBA^d) هستند که اولین بار در سال ۲۰۰۳ توسط ابوت و همکاران [۱۲] به عنوان یک حلال جدید پیشنهاد شدند. با تغییر نوع HBA و HBD ، می‌توان طیف گسترده‌ای از حلال‌های اوتکتیک عمیق را سنتز کرد [۱۳]. کاربرد حلال‌های اوتکتیک

^a Ionic Liquids^b Deep Eutectic Solvents^c Hydrogen Bond Donors^d Hydrogen Bond Acceptors

عمیق در فرآیند گوگردزدایی، برای اولین بار در سال ۲۰۱۳ توسط لی و همکاران [۱۴] گزارش شد. حلال اوتکتیک عمیق یک حلال با کارایی بالا برای استخراج تیوفن (Th) و مشتقات تیوفن، مانند بنزوتیوفن (BT)، دی بنزوتیوفن (DBT)، ۴-متیل دی بنزوتیوفن (4-MDBT) و غیره است [۱۵-۱۸]. برای انتخاب یک حلال اوتکتیک عمیق مناسب، علاوه بر راندمان استخراج، سمیت آن نیز باید در نظر گرفته شود. میزان سمیت حلال اوتکتیک عمیق، بستگی به انتخاب HBA و HBD دارد. با توجه به نتایج گزارش شده در منابع، کولین کلرید (ChCl) و پلی اتیلن گلیکول (PEG) به ترتیب HBA و HBD سبز متداول در حلال اوتکتیک عمیق با راندمان گوگردزدایی بالا هستند [۱۹]. این مطالعه، در ادامه‌ی پژوهش قبلی در زمینه سنتز و کاربرد حلال‌های اوتکتیک عمیق جدید بر پایه تری اتانول آمین (TEOA)، به عنوان حلال‌های سبز در فرایند گوگردزدایی استخراجی انجام شده است. این حلال‌ها از مزایای متعددی از جمله سازگاری زیستی، قیمت مناسب و در دسترس بودن برخوردارند. در این پژوهش، حلال اوتکتیک عمیق متشکل از کولین کلرید (ChCl) به عنوان HBA و تری اتانول آمین (TEOA) به عنوان HBD سنتز شد. حلال تهیه‌شده به عنوان عامل استخراج‌کننده در فرآیند گوگردزدایی استخراجی (EDS^g) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل، با زمانی که TEOA نقش HBA در DES را ایفا می‌کند، مقایسه شد [۲۰] و کارایی TEOA در دو نقش گیرنده پیوند هیدروژنی و دهنده پیوند هیدروژنی در گوگردزدایی مورد بررسی قرار گرفت. TEOA دارای خواص دوگانه آمین و الکل است که شامل طیف گسترده‌ای از کاربردها از جمله داروسازی، کشاورزی، فرمولاسیون‌های آرایشی و غیره است [۲۱].

بررسی منابع نشان می‌دهد که چندین پارامتر می‌توانند بر عملکرد گوگردزدایی استخراجی تأثیر بگذارند؛ از جمله زمان استخراج، دما، نسبت استخراج‌کننده به سوخت شبیه‌سازی شده، سرعت هم زدن، محتوای اولیه گوگرد و نسبت‌های مختلف اجزای حلال اوتکتیک عمیق [۲۲]. بنابراین در مطالعه حاضر برای بهینه سازی عملکرد گوگردزدایی استخراجی، تأثیر پارامترهای محتوای اولیه گوگرد (S₀)، نسبت جرم استخراج‌کننده به سوخت شبیه سازی شده (DES: MF)، و نسبت‌های مختلف اجزای DES بر گوگردزدایی استخراجی با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM^f) بر اساس طرح مرکب مرکزی (CCD^e) مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کولین کلراید (>۹۹، ChCl)، تری اتانول آمین (>۹۹، TEOA)، تیوفن (>۹۹، Th) و n-هگزان (>۹۹) از شرکت مرک خریداری شدند. تمام مواد بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

^e Extractive Desulfurization

^f Response Surface Method

^g Central Composite Design

۲-۲- آماده سازی DES

حلال‌های اوتکتیک عمیق جدید (جدول ۱) با اختلاط TEOA با ChCl به عنوان مواد سبز و زیست تخریب‌پذیر با نسبت‌های مولی مختلف (۱:۱ تا ۱:۵) تهیه شدند. اجزای حلال‌های اوتکتیک عمیق به ویال ۱۲ میلی لیتری منتقل شدند، سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و با سرعت ۸۰۰ دور در دقیقه تا حاصل شدن یک مخلوط همگن هم زده شدند.

جدول ۱. حلال‌های اوتکتیک عمیق مختلف و نسبت مولی اجزای تشکیل دهنده آنها.

	HBA	HBD	Molar Ratio	HBA%	HBD%
^a DES 1-1	TEOA	PEG	1:1	50	50
^a DES 1-2	TEOA	PEG	1:2	33	64
^a DES 1-3	TEOA	PEG	1:3	25	75
^a DES 1-4	TEOA	PEG	1:4	20	80
^a DES 1-5	TEOA	PEG	1:5	17	83
DES 2-1	ChCl	TEOA	1:1	50	50
DES 2-2	ChCl	TEOA	1:2	33	64
DES 2-3	ChCl	TEOA	1:3	25	75
DES 2-4	ChCl	TEOA	1:4	20	80
DES 2-5	ChCl	TEOA	1:5	17	83

^aRef. 20

۲-۳- تهیه سوخت مدل

برای تهیه سوخت مدل، Th به عنوان یک ترکیب گوگردی مدل انتخاب و در نرمال هگزان حل شد. محتوای اولیه Th ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ ppmw بود.

۲-۴- فرآیند گوگردزدایی استخراجی

فرآیند گوگردزدایی استخراجی با اختلاط حلال‌های اوتکتیک عمیق مختلف (جدول ۱) و سوخت مدل با نسبت جرمی متفاوت در یک ویال ۱۰ میلی لیتری در ۳۰ درجه سانتیگراد انجام شد. دما با استفاده از یک حمام ترموستات (Lauda, alpha RA8) ثابت نگه داشته شد. مخلوط‌ها، به مدت ۶۰ دقیقه با سرعت ۱۱۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شدند و به مدت ۱۴ ساعت زمان داده شد تا دو فاز به تعادل برسند. سپس، از فاز پسماند (حاوی تیوفن باقیمانده) نمونه‌برداری انجام شد و توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis (SPECORD 210 PLUS) در طول موج ماکزیمم (λ_{max})، ۲۳۱ نانومتر، آنالیز شد. در مرحله بعد، محتوای گوگرد در سوخت مدل با استفاده از منحنی کالیبراسیون ارزیابی شد. برای تهیه منحنی کالیبراسیون تیوفن، یک سری محلول با غلظت‌های معین از محلول مادر تهیه و نمودار خطی جذب در برابر غلظت ($R^2 > 0.99$) ترسیم شد. راندمان استخراج (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\% \text{Extraction efficiency } (R) = \left(\frac{S_0 - S_f}{S_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن S_0 و S_f به ترتیب غلظت گوگرد در سوخت مدل، قبل و بعد از استخراج است.

نیروی محرک اصلی در فرآیند گوگردزدایی استخراجی با استفاده از حلال‌های اوتکتیک عمیق، پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین هیدروژن فعال در این حلال‌ها و ترکیبات گوگردی هستند [۲۳].

۲-۵- طراحی آزمایشی

پارامترهای متعددی بر راندمان گوگردزدایی تأثیر می‌گذارد. به منظور یافتن تأثیرگذارترین پارامترها و گستره آنها، آزمایشات مقدماتی بر اساس روش مطالعه تک عاملی انجام شد. سه پارامتر نسبت‌های مختلف اجزای حلال‌های اوتکتیک عمیق (HBA:HBD)، محتوای اولیه گوگرد (S_0 ، تیوفن)، نسبت جرم حلال‌های اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (DES:MF)، به‌عنوان پارامترهای مستقل مؤثر بر بازده گوگردزدایی استخراجی انتخاب شدند. محدوده و سطوح پارامترهای مستقل در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. محدوده و سطوح پارامترهای مستقل.

Coded name	Effective parameter	Unit	Levels				
			-2	-1	0	1	2
A	DES ratio	-	1	2	3	4	5
B	Initial sulfur content	ppm	300	400	500	600	700
C	Model fuel ratio	-	1	2	3	4	5

در مرحله بعد برای بهینه‌سازی پارامترها و فرآیند گوگردزدایی استخراجی، از روش سطح پاسخ (RSM)، طرح مرکب مرکزی (CCD)، توسط نرم افزار Minitab 21 استفاده شد. تعداد ۲۰ آزمایش برای سه متغیر در پنج سطح تعیین شد (جدول ۳).

جدول ۳. ماتریس طراحی آزمایش (CCD) به همراه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده درصد حذف تیوفن.

Run	Independent parameters			Percentage Removal Th (%)		Percentage Removal Th (%)	
				(DES1) ^a		(DES2)	
	A	B	C	Experimental	Predicted	Experimental	Predicted
1	4	400	2	43.9	43.9	28.1	28.3
2	3	300	3	57.5	57.6	50.9	50.7
3	3	500	5	26.5	26.4	30.0	30.2
4	4	600	4	17.8	18	26.2	26.0
5	3	500	3	32.8	32.6	27.2	27.9
6	4	600	2	30.7	30.8	24.4	24.0
7	3	700	3	21.6	21.5	32.3	32.8
8	1	500	3	34.3	34.4	27.1	27.0
9	4	400	4	42.3	42.4	42.5	42.3
10	3	500	3	33	32.6	28.8	27.9
11	3	500	3	32.3	32.6	27.1	27.9
12	5	500	3	28	27.9	24.0	24.2
13	3	500	3	32.5	32.6	28.7	27.9
14	2	600	4	17.2	17.3	23.3	22.8
15	2	600	2	39.6	39.5	32.8	32.8
16	2	400	4	40.3	40.2	36.1	36.3
17	3	500	3	32.5	32.6	27.4	27.9
18	3	500	1	50	50.1	26.3	26.3
19	3	500	3	32.8	32.6	27.9	27.9
20	2	400	2	51.3	51.2	34.5	34.5

A: DES ratio; B: Initial sulfur content; C: Model fuel ratio

^aRef. 20

از یک معادله مرتبه دوم برای توصیف رابطه بین پارامترهای مستقل و پاسخ (معادله ۲) استفاده شد.

$$Y = B_0 + \sum B_i X_i + \sum B_{ij} X_i X_j + \sum B_{ii} X_i^2 \quad (2)$$

که در آن Y پاسخ خروجی، B_0 ثابت مستقل، B_i اثر خطی پارامترها، B_{ii} و B_{ij} مجذور و اثرات متقابل پارامترها، X_i و X_j پارامترهای تجربی مستقل هستند. ارزیابی اعتبار مدل با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) انجام شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند و تجزیه و تحلیل آماری

مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی برای گوگردزدایی استخراجی با استفاده از RSM با طرح CCD انجام شد. تعداد ۲۰ آزمایش بر اساس پارامترهای موثر بر راندمان استخراج برای حلال اوتکتیک عمیق ۲ انجام شد. نتایج تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده برای درصد حذف تیوفن (Th) در جدول ۳ نشان داده شده است. مدل ریاضی ارائه شده که رابطه بین متغیرهای مستقل و پاسخ را بر حسب متغیرهای کدگذاری شده تعیین می‌کند به صورت زیر است:

$$R_{DES2} = 27.889 - 0.719A - 4.481B + 0.981C - 0.568A^2 + 3.457B^2 + 0.094C^2 - 0.687AB + 3.012AC - 2.962BC \quad (3)$$

که در آن R ، A ، B و C به ترتیب نشان دهنده راندمان حذف، نسبت اجزای حلال اوتکتیک عمیق، محتوای اولیه گوگرد و نسبت حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل هستند.

۳-۲- آنالیز واریانس (ANOVA)

از آنالیز واریانس (ANOVA) برای ارزیابی اعتبار و یافتن عبارات معنی‌دار در مدل استفاده شد. مدل ارائه شده معنادار بوده و تأثیر پارامترها بر بازده حذف گوگرد را نشان می‌دهند. نتایج ANOVA در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. نتایج ANOVA برای مدل درجه دوم حذف تیوفن با استفاده از DES2

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Model	9	841.862	93.540	245.18	0.000
Linear	3	344.977	114.992	301.41	0.000
A	1	8.266	8.266	21.67	0.001
B	1	321.306	321.306	842.18	0.000
C	1	15.406	15.406	40.38	0.000
Square	3	350.292	116.764	306.05	0.000
A*A	1	8.117	8.117	21.28	0.001
B*B	1	300.447	300.447	787.51	0.000
C*C	1	0.224	0.224	0.59	0.462
2-Way Interaction	3	146.594	48.865	128.08	0.000
A*B	1	3.781	3.781	9.91	0.010
A*C	1	72.601	72.601	190.3	0.000
B*C	1	70.211	70.211	184.03	0.000
Error	10	3.815	0.382		
Lack-of-Fit	5	1.000	0.200	0.36	0.860
Pure Error	5	2.815	0.563		
Total	19				

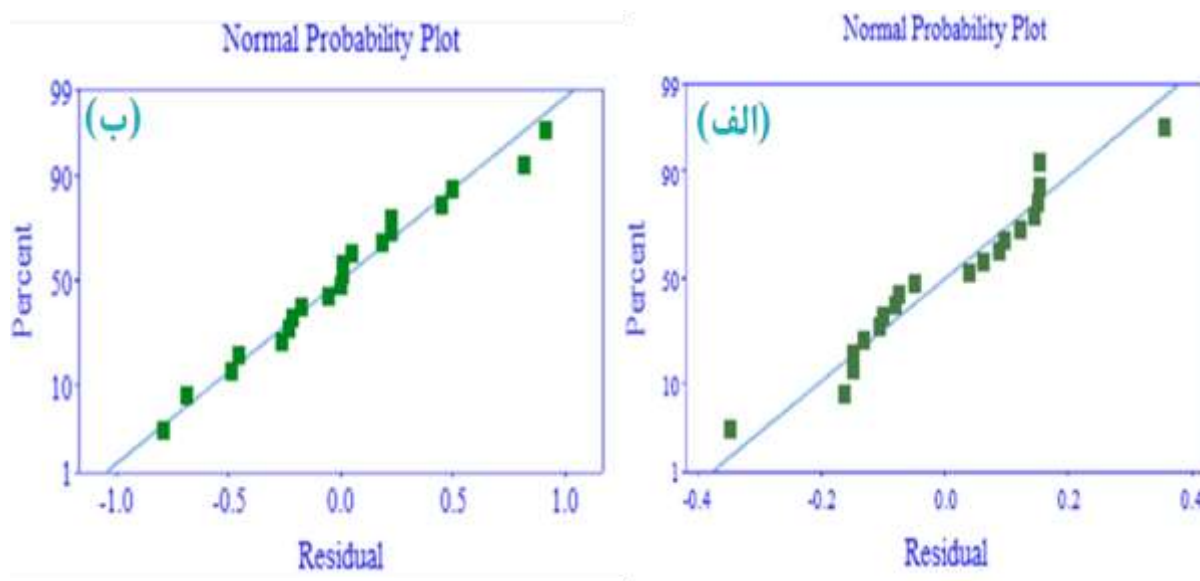
مقدار p پایین (<0.001) نشان می‌دهد که مدل درجه دوم بسیار معنادار است و مقادیر p -value عدم برازش (>0.05) اهمیت مدل را تأیید می‌کند. تمام عبارات مدل از جمله عبارات خطی (A ، B و C)، درجه دوم (A^2 ، B^2 و C^2) و برهم‌کنش‌ها (AB ، AC و BC) بجز عبارت C^2 ($p=0.462$) بسیار معنی‌دار بودند ($p<0.05$).

برآزش مناسب برای مدل‌های رگرسیون خطی، با ضریب همبستگی، R^2 ، تعیین می‌شود. مقادیر R^2 نزدیک به یک نشان می‌دهد که مدل‌ها به خوبی با داده‌های تجربی تطابق دارند (جدول ۵)، همچنین مقادیر R^2 نشان‌دهنده این است که بیش از ۹۹ درصد از تغییرات حذف Th با تغییر پارامترها را می‌توان با مدل پیشنهادی توضیح داد. بعلاوه، تفاوت بین ضریب همبستگی تعدیل شده (R^2_{adj}) و پیش‌بینی شده (R^2_{pred}) برای هر دو مدل کمتر از ۰/۲ است که تاییدکننده‌ی صحت پیش‌بینی انجام شده توسط مدل‌ها است [۲۴].

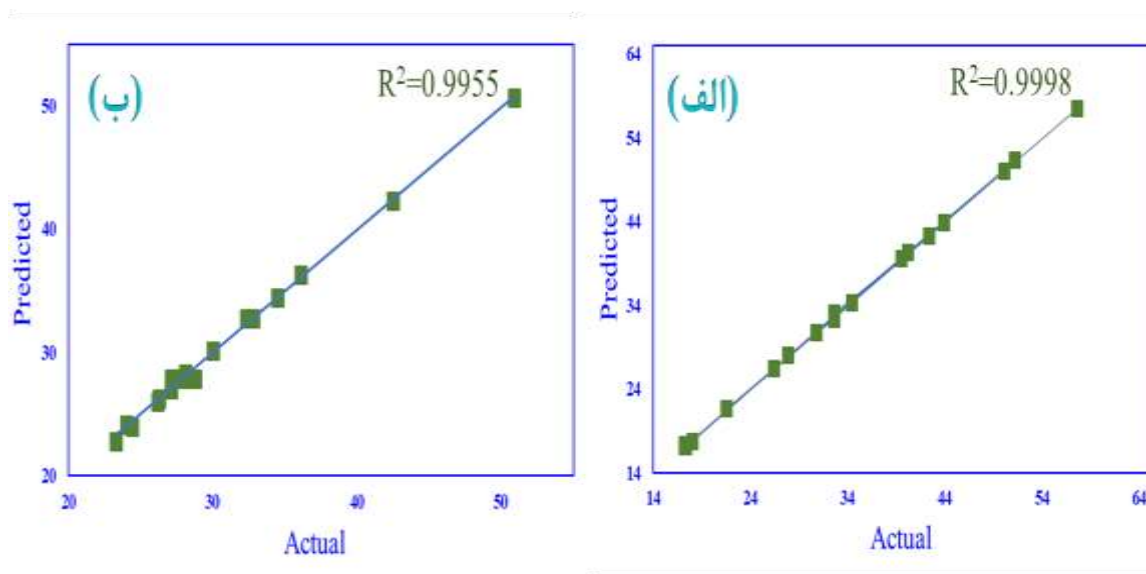
جدول ۵: آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم

Variable	^a DES1	DES2
R^2	0.9998	0.9955
R^2_{adj}	0.9996	0.9914
R^2_{pred}	0.9992	0.9860
^a Ref. 20		

اعتبار و عملکرد مدل‌ها را می‌توان به صورت گرافیکی با نمودار احتمال نرمال (شکل ۱) و نمودار پاسخ پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی (شکل ۲) ارزیابی کرد. مشاهده می‌شود که توزیع باقیمانده‌ها نرمال است و هیچ گونه ناهنجاری در داده‌ها مشاهده نمی‌شود. شکل ۲ نمودار پاسخ پیش‌بینی شده را در برابر مقادیر واقعی نشان می‌دهد. می‌توان یک همبستگی خطی و تطابق رضایت‌بخش بین داده‌های تجربی و مقدار پیش‌بینی شده برای حذف Th مشاهده کرد.



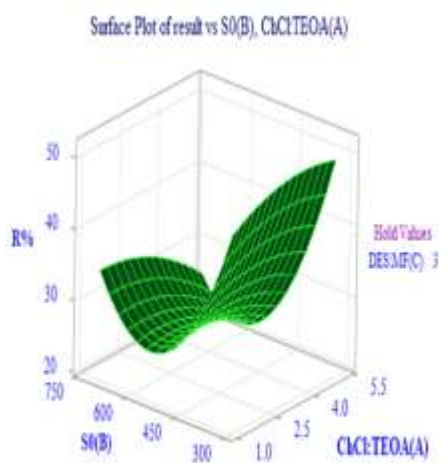
شکل ۱: نمودار احتمال نرمال الف) DES1 [۲۰] ب) DES2



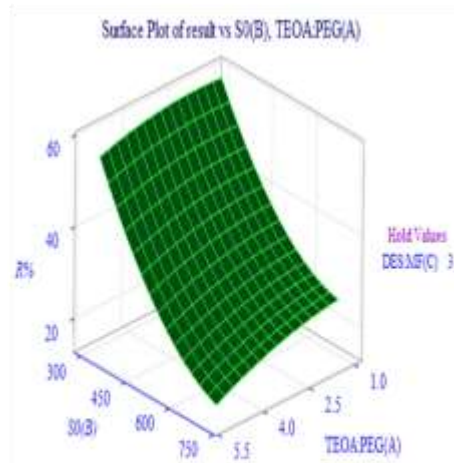
شکل ۲ نمودار پاسخ پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی الف) DES1 [۲۰] ب) DES2

۳-۳- نمایش گرافیکی پارامترهای فرآیند و برهم‌کنش آنها

تجزیه و تحلیل بصری معادله ۳، و نیز توضیح بصری برهم‌کنش بین متغیرهای فرآیند توسط نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ انجام شده است. شکل‌های ۳-الف و ۳-ب برهم‌کنش بین اثر نسبت اجزای حلال اوتکتیک عمیق و محتوای اولیه گوگرد (S_0) به‌ترتیب برای DES1 و DES2 را بر بازده حذف Th در نسبت سوخت مدل (1DES: 3MF) نشان می‌دهند. حداکثر راندمان حذف Th برای DES1 در نسبت مولی 1HBA: 1HBD و برای DES2 در نسبت مولی 1HBA: 5HBD با محتوای اولیه گوگرد ۳۰۰ ppm به دست آمده است که با افزایش محتوای گوگرد راندمان حذف کاهش می‌یابد. بنابراین ملاحظه می‌شود که محتوای اولیه گوگرد عامل موثرتری در فرآیند استخراج است. هر چه مقدار گوگرد اولیه بیشتر باشد، راندمان حذف کمتر است [۲۵] که می‌تواند به دلیل ماهیت برهم‌کنش‌های بین تیوفن - سوخت مدل و تیوفن - استخراج کننده باشد؛ ممکن است برهم‌کنش بین تیوفن - سوخت مدل ضعیف‌تر از تیوفن - DES باشد، اگرچه، این برهم‌کنش با افزایش محتوای اولیه گوگرد افزایش می‌یابد و در نتیجه توانایی استخراج حلال‌های اوتکتیک عمیق کاهش می‌یابد [۲۶]. دلیل دیگر می‌تواند مربوط به ظرفیت حلال اوتکتیک عمیق باشد که قادر است مقدار معینی از ترکیب گوگردی را استخراج کند [۲۷]. بنابراین، DES حلال‌های اوتکتیک عمیق سنتز شده برای حذف گوگرد از سوخت مدل با غلظت اولیه پایین گوگرد (۳۰۰ ppm) در یک مرحله استخراج، مفیدتر است. اگر چه، محتوای پایین گوگرد (< 10 ppm) برای سوختی با غلظت اولیه بالاتر گوگرد را می‌توان در استخراج چند مرحله‌ای به دست آورد.



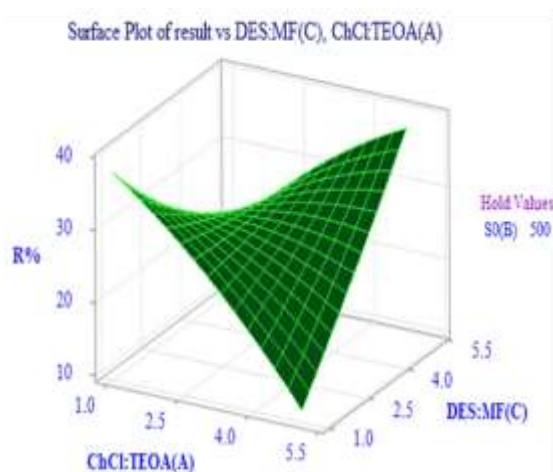
(ب)



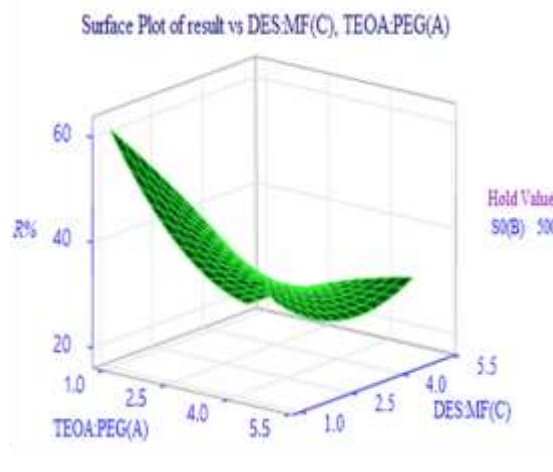
(الف)

شکل ۳: نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ برای نمایش برهم‌کنش بین پارامترهای نسبت اجزای حلال اوتکتیک عمیق (HBA: HBD) و محتوای اولیه گوگرد (S_0) (الف) DES1 [۲۰] (ب) DES2.

شکل ۴ (الف و ب) برهم‌کنش بین اثر نسبت‌های مولی اجزای حلال اوتکتیک عمیق (HBA: HBD) و نسبت‌های جرمی حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (DES: MF) را بر راندمان حذف تیوفن در محتوای گوگرد اولیه ppm ۵۰۰ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نسبت‌های مولی پایین اجزای حلال اوتکتیک عمیق، با کاهش نسبت سوخت مدل به حلال اوتکتیک عمیق (از ۵ به ۱)، راندمان حذف گوگرد افزایش می‌یابد که با نتایج گزارش شده در منابع مطابقت دارد. علت این اثر، افزایش مقدار حلال اوتکتیک عمیق و در نتیجه افزایش نسبت هیدروژن فعال برای گوگردزدایی به سوخت مدل است [۲۸، ۲۹].



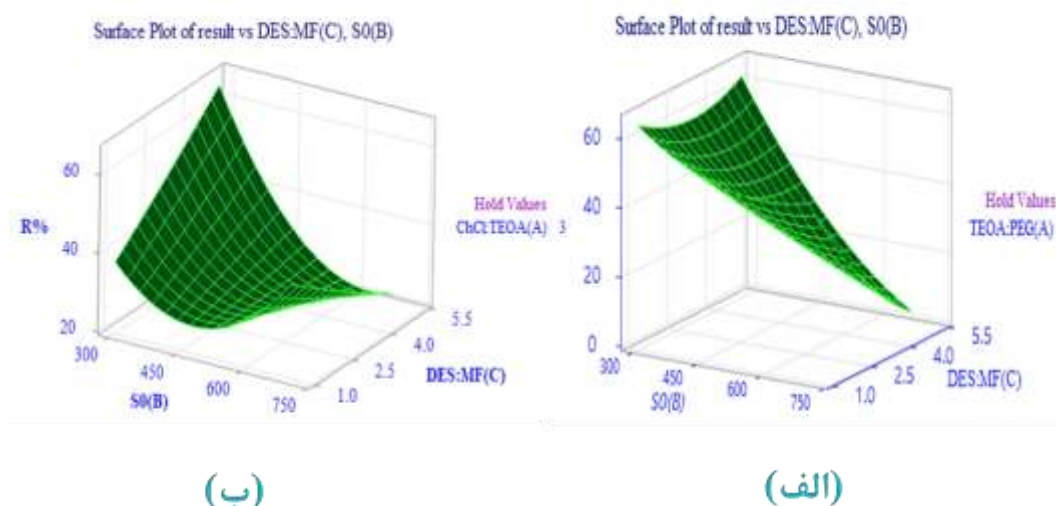
(ب)



(الف)

شکل ۴: نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ برای نمایش برهم‌کنش بین نسبت اجزای حلال اوتکتیک عمیق (HBA: HBD) و نسبت حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (DES: MF) (الف) DES1 [۲۰] (ب) DES2.

برهم‌کنش بین اثر نسبت حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (DES: MF) و محتوای اولیه گوگرد (S_0) در شکل ۵ (الف و ب) نشان داده شده است. در محتوای گوگرد اولیه ۳۰۰ ppm، حداکثر راندمان برای DES1 در نسبت‌های پایین (DES: MF) مشاهده شده است در حالی که برای DES2، حداکثر بازده مربوط به نسبت‌های بالای (DES: MF) است. افزایش بیشتر در محتوای اولیه گوگرد منجر به کاهش راندمان حذف گوگرد می‌شود. نتایج مشابهی در منابع گزارش شده است [۲۸].



شکل ۵: نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ برای نمایش برهم‌کنش بین نسبت حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (DES: MF) و محتوای اولیه گوگرد (S_0) (الف) DES1 [۲۰] ب) DES2.

۳-۴- بهینه‌سازی پارامترها

شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر حذف Th برای هر دو حلال اوتکتیک عمیق در جدول ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پارامترهای بهینه فرآیند برای DES1، نسبت ۱:۱ اجزای حلال اوتکتیک عمیق (1TEOA: 1PEG)، محتوای اولیه گوگرد، ۳۰۰ ppm و نسبت ۱:۱ از حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (1DES: 1MF) است و برای DES2، نسبت ۱:۵ اجزای حلال اوتکتیک عمیق (1ChCl: 5TEOA)، محتوای اولیه گوگرد، ۳۰۰ ppm و نسبت ۱:۵ از حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (1DES: 5MF) می‌باشد. درصد حذف Th پیش‌بینی‌شده در شرایط عملیاتی بهینه برای DES1 و DES2 به ترتیب برابر با ۷۳/۶۳ درصد و ۷۶/۳۳ است که در سطح اطمینان ۹۵٪ تفاوت معنی‌داری بین بازده استخراج برای دو حلال نیست.

جدول ۶: شرایط بهینه برای حداکثر حذف تیوفن با استفاده از DES1 و DES2 همراه با نتایج تجربی و پیش‌بینی شده.

Variable	DES1	DES2
HBA: HBD(A)	1	5
S_0 (ppm, B)	300	300
DES:MF(C)	1	5
R % (predicted)	73.63	76.33
R % (experimental)	70.2	71.8
^a Ref. 20		

برای تأیید پاسخ پیش‌بینی‌شده، آزمایش تحت شرایط بهینه برای هر دو حلال اوتکتیک عمیق انجام شد. راندمان گوگردزدایی تجربی برای DES1 و DES2 به ترتیب برابر با 70.3% و 71.8% درصد به دست آمد که با پاسخ پیش‌بینی شده تطابق خوبی دارد و نشان می‌دهد که RSM برای بهینه‌سازی راندمان حذف گوگرد مناسب است.

بعلاوه، نتایج نشان می‌دهد که تری‌اتانول آمین (TEOA) در نقش پذیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) باشد یا دهنده پیوند هیدروژنی (HBD)، بازده گوگردزدایی استخراجی در شرایط بهینه تقریباً یکسان و حدود 70% درصد است.

جدول ۷ مقایسه‌ای بین عملکرد حلال اوتکتیک عمیق تهیه شده در این مطالعه و حلال‌های اوتکتیک گزارش شده در منابع را نشان می‌دهد. با توجه به جنبه‌های زیست‌محیطی و اقتصادی و همچنین کارایی حلال در گوگردزدایی، حلال اوتکتیک عمیق پیشنهادی می‌تواند گزینه مناسبی برای گوگردزدایی استخراجی باشد.

جدول ۷: مقایسه حلال‌های اوتکتیک عمیق مختلف برای حذف تیوفن از سوخت مدل

DES	Mole ratio	Toxic	Sulfur content(ppm)	Conditions	R(%)	Ref.
TEOA:PEG	1:1	No	300	T:30°C, t=60min, m=1:1	70.3	this work
TBAC:PEG	1:2	Yes	500	T:25°C, t=15min, m=1:1	63	[30]
TBAB:PEG	1:2	Yes	500	T:30°C, t=15min, m=1:1	58	[30]
TBAB:PEG	1:2	Yes	500	T:25°C, t=30min, m=1:1	~55	[31]
ChCl:TEOA	1:5	No	300	T:30°C, t=60min, m=1:1	71.8	[20]
ChCl:PEG	1:4	No	500	T:25°C, t=15min, m=1:1	50	[30]
ChCl:Ph	1:4	Yes	500	T:40°C, t=40min, m=2.5:1	91.5	[32]
ChCl: EG	1:2	No	500	T:25°C, t=90min, m=1:2	40	[33]

۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، حلال اوتکتیک عمیق با اختلاط TEOA به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی و ChCl به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی در شرایط عملیاتی ساده سنتز و در گوگردزدایی استخراجی مورد استفاده قرار گرفت. این حلال از دسته حلال‌های سبز و ارزان محسوب می‌شود؛ لذا به لحاظ زیست‌محیطی و نیز از جنبه اقتصادی دارای اهمیت است. به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند حذف تیوفن از حلال اوتکتیک، از روش سطح پاسخ استفاده شد و یک مدل درجه دوم بر اساس سه

پارامتر عملیاتی (نسبت‌های مختلف اجزای حلال‌های اوتکتیک عمیق، محتوای اولیه گوگرد و نسبت جرمی حلال‌های اوتکتیک عمیق به سوخت مدل) ارائه شد. پارامترهای بهینه برای این حلال، نسبت ۱:۵ اجزای حلال اوتکتیک عمیق (1ChCl:5TEOA)، محتوای اولیه گوگرد ۳۰۰ ppm و نسبت ۱:۵ از حلال اوتکتیک عمیق به سوخت مدل (1DES:5MF) می‌باشد. درصد حذف تیوفن در شرایط عملیاتی بهینه برابر با ۷۱/۸ درصد است. نتیجه حاصل، با زمانی که TEOA نقش پذیرنده پیوند هیدروژنی در DES را ایفا می‌کند، مقایسه شد (۷۰/۳ درصد حذف تیوفن برای TEOA:PEG). در سطح اطمینان ۹۵٪ تفاوت معنی‌داری بین بازده استخراج برای دو حلال نیست و هر دو حلال اوتکتیک عمیق نتایج مشابهی داشتند. اما با توجه به هزینه‌های آماده‌سازی و نسبت مصرف حلال اوتکتیک عمیق به سوخت (۱:۵) حلال ChCl: TEOA از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر بوده و لذا برای گوگردزدایی استخراجی مناسب‌تر است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که فرآیند گوگردزدایی با استفاده از این دسته از حلال‌های اوتکتیک عمیق را می‌توان در دماهای پایین (30°C) و زمان هم‌زدگی ۶۰ دقیقه انجام داد و مصرف انرژی را کاهش داد. در نتیجه، فناوری گوگردزدایی استخراجی با استفاده از حلال‌های اوتکتیک عمیق مبتنی بر TEOA (در نقش پذیرنده پیوند هیدروژنی و دهنده پیوند هیدروژنی)، به عنوان حلال‌های ارزان و ایمن می‌تواند با موفقیت برای حذف ترکیبات گوگردی آروماتیک از سوخت‌های مایع استفاده شود.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از همکاری گروه شیمی دانشگاه زنجان در اجرای این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌کنند.

۶- فهرست منابع

- [1] Taghizadeh, F., Mokhtarani, B., & Rahmanian, N. (2023). Air pollution in Iran: The current status and potential solutions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(6), 737.
- [2] Kumar, K., Bharti, A., Kumar, A., Ghosh, S. K., & Kumar, A. (2023). Choline based deep eutectic solvent for denitrogenation of liquid fuel: A molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids*, 382, 121862..
- [3] Saleh, T. A. (2020). Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25, e00080.
- [4] Chen, M., Zou, C., Tang, W., & Cao, Y. (2023). Stable hydrogen bonding interactions in supramolecular deep eutectic solvents based on carbon quantum dots: For extraction and oxidative desulfurization. *Separation and Purification Technology*, 323, 124491.
- [5] Haruna, S. Y., Faruq, U. Z., Zubairu, A. Y., Liman, M. G., & Riskuwa, M. L. (2018). Comparative studies on reduction of sulphur content of heavy crude oil using $\text{KMnO}_4^+ \text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ and $\text{KMnO}_4^+ \text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ via oxidative desulphurization (ODS). *American Journal of Applied Chemistry*, 6(1), 15-24.

- [6] Zhu, J., Yu, J., Wu, P., Liu, J., Ji, H., Huang, Y., ... & Liu, Z. (2024). 3D printing of hierarchically porous lightweight activated carbon/alumina monolithic adsorbent for adsorptive desulfurization of hydrogenated diesel. *Separation and Purification Technology*, 330, 125334..
- [7] Yang, L., Zhang, Z., Zhang, C. N., & Wang, X. L. (2024). A bifunctional POM-based Cu-viologen complex with mixed octamolybdate clusters for rapid oxidation desulfurization and effective photogeneration of hydrogen. *Rare Metals*, 43(1), 236-246.
- [8] Zhang, W. S., Li, Y., Zhang, X., Shen, J., Wang, Y. G., Niu, Y. X., ... & Xu, Q. B. (2025). Study on extraction desulfurization of road-paving asphalt by deep eutectic solvents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 144, 310-322.
- [9] Akram, J., Hussain, M. U., Aslam, A., Akhtar, K., Anwar, M. A., Iqbal, M., ... & Akhtar, N. (2024). Genomic analysis and biodesulfurization potential of a new carbon–sulfur bond cleaving *Tsukamurella* sp. 3OW. *International Microbiology*, 27(5), 1429-1444.
- [10] Li, X., Wu, X., Yu, H., Zhou, Z., Du, C., & Ren, Z. (2023). Highly selective extraction of aromatics from diesel fuel using dual N-containing heterocyclic deep eutectic solvents. *Chemical Engineering Journal*, 476, 146618.
- [11] Liu, Y., Su, X., Cui, Y., & Zhou, X. (2023). One-step preparation of deep eutectic solvents/reduced graphene oxide composite materials for the removal of dibenzothiophene in fuel oil. *Scientific Reports*, 13(1), 832.
- [12] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical communications*, (1), 70-71.
- [13] Omar, K. A., & Sadeghi, R. (2023). Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 384, 121899.
- [14] Li, C., Li, D., Zou, S., Li, Z., Yin, J., Wang, A., ... & Zhao, Q. (2013). Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 15(10), 2793-2799.
- [15] Mahdavi, A. R., Sobati, M. A., & Movahedirad, S. (2023). Intensification of extractive desulfurization in micro-channels using triethylamine/propionic acid as deep eutectic solvent. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 191, 109459.
- [16] Lima, F., Gouvenaux, J., Branco, L. C., Silvestre, A. J., & Marrucho, I. M. (2018). Towards a sulfur clean fuel: Deep extraction of thiophene and dibenzothiophene using polyethylene glycol-based deep eutectic solvents. *Fuel*, 234, 414-421.
- [17] Khan, N., & Srivastava, V. C. (2021). Quaternary ammonium salts-based deep eutectic solvents: utilization in extractive desulfurization. *Energy & Fuels*, 35(15), 12734-12745.
- [18] Hadj-Kali, M. K., Mulyono, S., Hizaddin, H. F., Wazeer, I., El-Blidi, L., Ali, E., ... & AlNashef, I. M. (2016). Removal of thiophene from mixtures with n-heptane by selective extraction using deep eutectic solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(30), 8415-8423.

- [19] Xu, H., Zhang, D., Wu, F., Wei, X., & Zhang, J. (2018). Deep desulfurization of fuels with cobalt chloride-choline chloride/polyethylene glycol metal deep eutectic solvents. *Fuel*, 225, 104-110.
- [20] Khaleghi, F., & Behroozi, M. (2025). Effective extractive desulfurization using novel, green and cost-effective triethanolamine-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization. *Fuel*, 395, 135219.
- [21] Knaak, J. B., Leung, H. W., Stott, W. T., Busch, J., & Bilsky, J. (1997). Toxicology of mono-, di-, and triethanolamine. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews*, 1-86.
- [22] Zhu, D., Xu, L., Zhang, B., Zhu, L., He, J., Li, H., ... & Jiang, W. (2023). Designing Inorganic–Organic Dual-Acid Deep Eutectic Solvents for Synergistically Enhanced Extractive and Oxidative Desulfurization. *Molecules*, 28(23), 7743.
- [23] Li, J. J., Xiao, H., Tang, X. D., & Zhou, M. (2016). Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for extractive desulfurization. *Energy & Fuels*, 30(7), 5411-5418.
- [24] Gano, Z. S., Mjalli, F. S., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y., & AlNashef, I. M. (2015). Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl₃-based deep eutectic solvents: experimental design and optimization by central-composite design. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 93, 10-20.
- [25] Khan, N., & Srivastava, V. C. (2022). Extractive desulfurization using ethylene glycol and glycerol-based deep eutectic solvents: engineering aspects and intensification using ultrasound. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 180, 108973.
- [26] Shah, D., Gapeyenko, D., Urakpayev, A., & Torkmahalleh, M. (2019). Molecular dynamics simulations on extractive desulfurization of fuels by tetrabutylammonium chloride based Deep Eutectic Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 254-260.
- [27] Lemaoui, T., Benguerba, Y., Darwish, A. S., Hatab, F. A., Warrag, S. E., Kroon, M. C., & Alnashef, I. M. (2021). Simultaneous dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of diesel fuels using acidic deep eutectic solvents as extractive agents: A parametric study. *Separation and Purification Technology*, 256, 117861.
- [28] Abro, R., Kiran, N., Ahmed, S., Muhammad, A., Jatoi, A. S., Mazari, S. A., ... & Plechkova, N. V. (2022). Extractive desulfurization of fuel oils using deep eutectic solvents—A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107369.
- [29] Almashjary, K. H., Khalid, M., Dharaskar, S., Jagadish, P., Walvekar, R., & Gupta, T. C. S. M. (2018). Optimisation of extractive desulfurization using Choline Chloride-based deep eutectic solvents. *Fuel*, 234, 1388-1400.
- [30] Lima, F., Gouvenaux, J., Branco, L. C., Silvestre, A. J., & Marrucho, I. M. (2018). Towards a sulfur clean fuel: Deep extraction of thiophene and dibenzothiophene using polyethylene glycol-based deep eutectic solvents. *Fuel*, 234, 414-421.

- [31] Rahma, W. S. A., Mjalli, F. S., Al-Wahaibi, T., & Al-Hashmi, A. A. (2017). Polymeric-based deep eutectic solvents for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions. *Chemical Engineering Research and Design*, 120, 271-283.
- [32] Makoś, P., & Boczkaj, G. (2019). Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels—Eco-friendly approach. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111916.
- [33] El-Hoshoudy, A. N., Soliman, F. S., & Abd El-Aty, D. M. (2020). Extractive desulfurization using choline chloride-based DES/molybdate nanofluids; Experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 114307.