

Dénitrification de l'Hydrocarbure Diesel en Utilisant un Solvant à Eutectique Profond le Diéthanolamine-Glycérol

Denitrification Diesel Hydrocarbon using Diethanolamine-Glycerol Deep Eutectic solvent

Omar BERKANE¹, Hocine SIFAOU¹, Fabrice MUTELET² and Hakim BELKHALFA³

¹ Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux et Catalyse (LPCMC), Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algérie.

² Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR CNRS 7274), Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine, 1 Rue Grandville, 54000 Nancy, France.

³ Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), 30000 Ouargla, Algérie.

omar.berkane@univ-bejaia.dz
hocine.sifaoui@univ-bejaia.dz
fabrice.mutelet@univ-lorraine.fr
belkalfa.hakim@crapc.dz

Résumé: Le solvant à eutectique profond, le diéthanolamine : glycérol [1 :2] a été préparé et utilisé pour éliminer les composés aromatiques azotés, la pyridine et la quinoléine de n-décane. Le n-décane est prise comme une molécule modèle du diesel. Pour cela, deux systèmes d'équilibre liquide-liquide (ELL) {n-décane + pyridine/quinoléine + SEP} ont été mesurés expérimentalement à 298.15 K et à la pression atmosphérique. Les valeurs expérimentales obtenues ont été vérifiées et validées par les deux méthodes de corrélation d'Othmer-Tobias et Bachman. Les résultats expérimentaux montrent que le rendement pour l'extraction à un seul étage de la pyridine et de la quinoléine de n-décane est supérieur à 80 %. Les deux diagrammes d'équilibre liquide-liquide des deux systèmes ternaires sont de catégorie 1, avec une miscibilité partielle entre le n-décane et le SEP et une miscibilité totale entre les composés azotés avec le n-décane et le SEP. Les valeurs expérimentales d'ELL des systèmes ternaires ont été corrélées avec la méthode NRTL (Non Random Two-liquids) et le modèle COSMO-RS (CONductor-like Screening MODEL for Real Solvents). Les résultats de la corrélation de la méthode NRTL sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales pour les deux systèmes, par contre les résultats du modèle COSMO-RS, sur le plan qualitatif sont en bonne cohérence avec les résultats expérimentaux, mais d'un point de vue quantitatif un écart plus au moins important est enregistré avec les deux mélanges. En conclusion, on peut dire que le SEP (diéthanolamine : glycérol) peut être un agent extractant prometteur des composés azotés des hydrocarbures.

Mots Clefs : Extraction liquide-liquide, SEP, Décane, Pyridine, Quinoléine, NRTL, COSMO-RS.

Abstract: The deep eutectic solvent, Diethanolamine: glycerol [1:2], was prepared and used to remove nitrogenous aromatic compounds, pyridine and quinoline, from n-decane. N-Decane is considered a model molecule for diesel. To this end, two liquid-liquid equilibrium (LLE) systems {n-decane + pyridine/quinoline + SEP} were experimentally measured at 298.15 K and atmospheric pressure. The experimental values obtained were verified and validated by the Othmer-Tobias and Bachman correlation methods. The experimental results show that the yield for the single-stage extraction of pyridine and quinoline from n-decane is greater than 80 %. The two liquid-liquid equilibrium diagrams for the two ternary systems are category 1 type, with partial miscibility between n-decane and SEP and complete miscibility between the nitrogen compounds with n-decane and SEP. The experimental ELL values of the ternary systems were correlated using the NRTL (Non-Random Two-liquids) method and the COSMO-RS (CONductor-like Screening MODEL for Real Solvents) model. The NRTL correlation results are in very good agreement with the experimental values for two systems. In contrast, the COSMO-RS model results, while qualitatively consistent with the experimental results, show a

more or less significant quantitative discrepancy between the two mixtures. In conclusion, SEP (diethanolamine:glycerol) can be considered a promising extracting agent for nitrogen compounds from hydrocarbons.

I. Introduction

La qualité et la quantité des composés azotés présents dans le gazole dépendent de l'origine du pétrole brut dont il est issu. Généralement, la teneur en azote des pétroles bruts est inférieure à 1 % en poids ; dans environ 90 % des cas, elle est inférieure à 0.25 % en poids dans de nombreux pétroles bruts, elle est même inférieure à 0,1 % en poids certains. Les composés azotés des pétroles bruts sont essentiellement classés en composés basiques (dérivés de la pyridine et de l'aniline) et non basiques (dérivés du pyrrole). Dans les pétroles bruts, les composés azotés les plus abondants sont les dérivés de la pyridine et du pyrrole, avec une faible concentration d'amines primaires [1].

L'utilisation de carburants azotés, tels que les dérivés de l'essence et du gazole, soulève d'importantes préoccupations environnementales et sanitaires, principalement dues aux émissions d'oxydes d'azote (N_xO_y). Ces émissions contribuent fortement à la pollution atmosphérique et présentent un grand risque pour la santé humaine et la vie aquatique ([1], [2]). Bien qu'il n'existe pas de limites directes à la teneur en azote dans les carburants, la présence de ces composés est indirectement réglementée par des spécifications relatives à des propriétés telles que la formation de gommages, la stabilité au stockage et la stabilité thermique [1]. La présence de composés azotés peut compliquer le traitement et le raffinage du pétrole, nécessitant parfois des étapes supplémentaires de prétraitement ou des modifications spécifiques du procédé. Dans certains cas, des mesures de prétraitement particulières, voire des solutions de contournement du procédé, peuvent s'avérer nécessaires. Les composés azotés basiques, comme les pyridines et les amines, peuvent réagir avec les acides présents dans le pétrole pour former des sels organiques plus lourds, provoquant l'encrassement des équipements. À haute température, les acides peuvent se libérer des couples acide-base, ce qui peut entraîner une corrosion localisée en présence d'eau ([3], [4]). Actuellement, la méthode de choix dans l'industrie pour l'élimination de l'azote est l'hydrodenitrogenation. Cependant, cette méthode exige des conditions d'exploitation contraignantes, des investissements importants en ressources hydrogène et en équipements, et sa mise en œuvre pour atteindre une efficacité de denitrogenation optimale est complexe [5]. Dans les procédés catalytiques, les composés azotés s'adsorbent de manière compétitive sur les sites actifs, limitant ainsi l'accès et la conversion d'autres composés. Par exemple, leur présence réduit l'efficacité de l'hydrodésulfuration en entrant en compétition avec les composés soufrés. Un exemple tiré de la littérature montre qu'il est nécessaire d'augmenter la température d'environ 100 °C pour atteindre les mêmes niveaux de conversion d'hydrocraquage en présence d'ammoniac qu'en son absence ([6], [7]).

L'utilisation d'un procédé d'extraction par solvant impliquant deux phases liquides non miscibles est devenue une technique intéressante pour éliminer les composés azotés indésirables des hydrocarbures. Cette approche est attrayante en raison des conditions simples requises, notamment la température et la pression ambiantes, ce qui contribue à minimiser les coûts d'exploitation [8]. De plus, cette technologie suscite un intérêt croissant en tant que complément potentiel au procédé d'hydrodésulfuration catalytique, qui vise à éliminer le soufre des charges d'alimentation. En effet, les performances de l'hydrodésulfuration catalytique dépendent fortement de la nature du solvant utilisé, et l'extraction liquide-liquide offre une grande flexibilité dans ce choix. Ainsi, grâce à ses atouts en termes de facilité de mise en œuvre, de conditions de réaction douces et de flexibilité quant au milieu réactionnel, cette technique d'extraction apparaît comme une solution prometteuse pour améliorer la denitrogenation des carburants ([9], [10]). Traditionnellement, des solvants organiques tels que le méthanol [9], l'éthanol [11], le N-méthylformamide (NMF) et le N,N-diméthylformamide (DMF) ([10], [12]) sont utilisés. Cependant, malgré les coefficients de partage (β) importants rapportés pour ces solvants dans l'extraction de composés azotés, leur application industrielle présente plusieurs inconvénients. Parmi ceux-là figurent une volatilité élevée, un intervalle de température à l'état liquide étroit, une faible stabilité thermique et chimique, ainsi que des effets néfastes sur l'environnement dus à leur rejet dans l'atmosphère. De plus, certains solvants organiques forment des azeotropes et ont de bas points d'ébullition, ce qui limite les plages de températures de leur utilisation ([9], [10]). D'autres inconvénients signalés sont leur miscibilité avec les hydrocarbures et leur coût élevé, qui soulèvent des préoccupations environnementales et économiques ([11], [12]). Par conséquent, un solvant de dénitrification efficace devrait idéalement être un extractant physique non chimique, présentant une forte affinité, une faible volatilité, une immiscibilité avec l'hydrocarbure et un faible impact environnemental.

Comme les solvants organiques, certains liquides ioniques (LIs) sont également utilisés dans la littérature ([13]-[17]) pour extraire les composés azotés hétérocycliques de l'essence et du diesel. Bien que ces derniers possèdent de nombreuses propriétés avantageuses, ils présentent également des inconvénients majeurs, tels que le coût élevé de leur production, dans certains cas, des problèmes de toxicité ([18]-[20]), qui ont jusqu'à présent freiné leur industrialisation. Parallèlement, une nouvelle classe de solvants alternatifs aux propriétés similaires à celles des liquides ioniques, appelés solvants à eutectique profond (SEPs), a émergé et gagne de plus en plus du terrain.

Les SEPs ont récemment suscité un vif intérêt en tant qu'alternative verte prometteuse aux solvants organiques volatils et aux liquides ioniques ([21]-[25]). Ces solvants sont généralement formés par le mélange d'un accepteur de liaison hydrogène (ALH) et d'un donneur de liaison hydrogène (DLH), ce qui donne une phase liquide dont le point de fusion est inférieur à celui de ses composants à l'état pur ([26]-[30]). Les SEPs partagent non seulement les propriétés intéressantes des liquides ioniques, telles que la stabilité chimique, la volatilité négligeable et la possibilité d'ajuster leurs propriétés,

mais offrent également des avantages remarquables [31]. Leur synthèse est remarquablement simple : elle consiste juste à mélanger des composés à des compositions molaires bien déterminées, ce qui en fait un procédé économe en utilisant des matières premières peu coûteuses ([23], [25], [32]). De plus, les SEPs sont biodégradables et non toxiques [33], conformément aux principes de la chimie verte. Grâce à ces caractéristiques attrayantes, les SEPs trouvent de nombreuses applications en catalyse, en électrochimie, en extraction et dans divers autres domaines, démontrant ainsi leur vaste potentiel ([34]-[39]). Cependant, leur utilisation pour la dénitrification des fiouls, à l'exception de quelques publications, reste relativement inexplorée, ce qui présente des perspectives de recherche prometteuses à approfondir.

Pour l'utilisation des SEPs dans la dénitrification, quelques travaux de recherche de I. M. Alnashet et al. ([40]-[45]) ont été publiés. Leur groupe a étudié les performances de certains SEPs, tels que le bromure de methyltriphenylphosphonium (MTPPBr) comme ALH et l'acide acétique (AA), l'éthylène glycol (EG), le triéthylène glycol (TEG) et le glycérol (Gly) comme DLH, avec des rapports molaires (1:1), (1:4), (1:4), (1:4) respectivement. Ils ont étudié également le bromure de tetrapropylammonium (TPABr) et l'acide acétique (AA) avec un rapport molaire (1:4), la bétaine (Bet) et l'acide lévulinique (LA) avec un rapport molaire (1:7), pour extraire des composés aromatiques, des composés hétéroaromatiques soufrés et des composés hétéroaromatiques azotés, en particulier la pyridine, la quinoléine et le pyrrole, à partir de n-alcanes (n-hexane, n-heptane, n-octane et n-décane) à une température $T=298,15$ K et à pression atmosphérique. Leurs résultats ont montré que la meilleure extraction et la meilleure sélectivité pour la pyridine à partir du n-décane étaient obtenues avec le SEP (Bet:LA), exprimées par le coefficient de partage $\beta = 75.88$ et la sélectivité $S = 48451.5$, et de la quinoléine à partir du n-décane avec le (MTPPBr:AA), $\beta = 12.65$ et $S = 2991$. Il a également été constaté que l'influence de la longueur de la chaîne des n-alcanes (n-hexane, n-heptane et n-octane) étudiée dans les SEPs (MTPPBr:EG) et (MTPPBr:Gly) n'a pas d'effet significatif sur le coefficient de distribution de la pyridine. En revanche, la sélectivité de la pyridine suit l'ordre suivant : n-octane > n-heptane > n-hexane. D'autres études sur la dénitrification des hydrocarbures ont été menées ; notamment, H. F. Hizaddin et al. [46] ont étudié l'élimination de la pyridine, de la quinoléine, du pyrrole et de l'indoline du n-hexadécane à l'aide de SEP à base de bromure de tétrabutylammonium (TBABr) + éthylène glycol (EG) et de bromure de tétrabutylphosphonium (TBPBr) + éthylène glycol (EG) à un rapport molaire de (1:2). L'étude a été réalisée à une température de 298.15 K et à pression atmosphérique. Les résultats de cette étude montrent que les valeurs les plus élevées du coefficient de distribution (β) pour la pyridine et la quinoléine ont été obtenues avec le SEP (TBPBr:EG), et que les valeurs les plus élevées de leur sélectivité (S) ont été obtenues avec le SEP (TBABr:EG).

Dans ce travail, un SEP composé de diéthanolamine et de glycérol (DEOA:Gly) dans un rapport molaire de (1:2) a été préparé et utilisé pour l'extraction liquide-liquide de deux composés azotés modèles, la pyridine et la quinoléine, à partir d'un hydrocarbure aliphatique le n-décane à une température de 298.15 K et à pression atmosphérique. Les coefficients de partages, les sélectivités et les rendements d'extraction ont été mesurés pour différents solutions des deux mélanges. Le choix de ce SEP (DEOA:Gly) repose principalement sur sa composition, constituée de deux molécules non toxiques et biodégradables (triéthanolamine et glycérol). De plus, ses propriétés sont proches de celles des SEPs à base de chlorure de choline (ChCl), ce qui lui permet de les remplacer avantageusement dans diverses réactions chimiques et applications industrielles potentielles [47]. Les performances de ce SEPs ont été comparées à celles de SEP, de liquides ioniques et de solvants organiques décrits dans la littérature. Les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide ont été corrélées à l'aide des modèles NRTL et COSMO-RS. Cette étude vise à évaluer le potentiel de ce SEP comme alternative durable aux solvants organiques pour la dénitrification des coupes pétrolières par extraction liquide-liquide.

II. Procédure Expérimentale

A. Produits Utilisés

Les produits utilisés dans ce travail et leurs propriétés physico-chimiques telles que la nomenclature, le nombre CAS, la masse molaire, la pureté et leur origine sont rassemblés dans le tableau I, les produits sont : la pyridine, la quinoléine, le n-décane, la diéthanolamine et le glycérol. Tous sont d'origine de Sigma-Aldrich et sont utilisés sans purification supplémentaire.

TABLEAU I

LES PRODUITS CHIMIQUES UTILISES ET LEURS PROPRIETES.

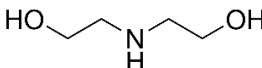
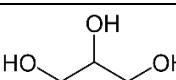
Produit	CAS N°	M/g mol ⁻¹	Pureté/ masse %	Origine
Pyridine	110-86-1	79.10	≥ 99	Sigma Aldrich
Quinoléine	91-22-5	129.16	≥ 98	
n-Décane	124-18-5	142.28	≥ 99	
Diéthanolamine	111-42-2	105.14	≥ 99.5	
Glycérol	56-81-5	92.09	≥ 99	
Ethanol	64-17-5	46.07	≥ 99.8	

B. Préparation du SEP

Le SEP utilisé dans cette étude est préparé par la méthode de chauffage. L'accepteur de la liaison hydrogène (HBA) la diéthanolamine et le donneur de la liaison hydrogène (HBD) le glycérol, ont été pesés avec précision et placés dans un ballon à fond rond selon un rapport molaire (1:2), comme indiqué dans le tableau II. La pesée a été effectuée à l'aide d'une balance de marque OHAUS Adventurer d'une précision de $\pm 0,0001$ g. Le mélange est ensuite agité et chauffé à 70 °C à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation magnétique, sous pression atmosphérique jusqu'à l'obtention d'une phase liquide homogène indiquant la formation du SEP, ensuite le chauffage est arrêté et le mélange est récupéré.

TABLEAU II

HBA, HBD ET LE SEP PREPARE ET UTILISE

Solvant	Structure moléculaire
HBA	
Diéthanolamine (DEOA)	
HBD	
Glycérol (Gly)	
SEP [Diéthanolamine : Glycérol] (DEOA:Gly)	
Rapport molaire [1:2]	Masse molaire : 94.44 g mol ⁻¹

C. Appareillage et Procédure d'Analyse des Echantillons

1) *Teste de Solubilité* : Avant l'utilisation du SEP préparé [DEOA :Gly][1:2], pour l'extraction des composés azotés du n-décane, des tests de solubilité préliminaires ont été réalisés à l'aide de la méthode de la cellule d'équilibre, qui a démontré une solubilisation préférentielle des composés aromatiques azotés dans la phase SEP.

Pour la réalisation de ces tests, des quantités égales de n-décane/SEP et de composé azoté/SEP ont été placées dans des flacons de 15 ml. En utilisant un agitateur magnétique de type Avantor VWR KS 4000, les échantillons ont été maintenus en agitation pendant quatre heures à la température de 25°C. Ils sont ensuite laissés au repos pendant une nuit afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique et la séparation totale des deux phases. Après séparation des deux phases, les échantillons ont été dilués dans de l'éthanol pur et analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), les conditions et les détails de l'analyse par CPG sont indiqués dans le tableau III. La miscibilité du n-décane dans le SEP a été également analysée dans les mêmes conditions expérimentales et les résultats obtenus exprimés en fraction molaire varient entre 0.002 et 0.007. Cette faible solubilité est un avantage pour le procédé d'extraction envisagé, car elle minimise la purification indésirable de cet alcane non polaire dans la phase SEP. La solubilité limitée observée peut être attribuée à la polarité du SEP, qui résulte de sa capacité à former des liaisons hydrogène, ainsi qu'aux interactions défavorables avec la molécule d'alcane non polaire. Le SEP également présente une solubilité très faible pour le n-décane, ce qui permet son utilisation pour l'extraction des composés azotés en question.

TABLEAU III

CONDITIONS OPERATOIRES DE LA CPG POUR LA QUANTIFICATION DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DANS LA PHASE ALCANE ET LA PHASE SEP.

Elément	variable	Spécification			
Equipment		GCMS-TQ8040 NX			
Colonne	Type	RXi 5-MS (Restek)			
	dimension	30 m × 0.25 mm × 0.25 µm			
	Gaz vecteur	Hélium			
	Débit	1 ml/min			
Four	Température		Rate	Température finale/°C	Temps d'attente /min
		1	-	40	1
		2	20	280	3
Injecteur	Volume d'injection	1 µl			
	Rapport de répartition	40			
	Température	250 °C			
Détecteur	Type	Spectrométrie de masse			
	Température	Source d'ion	200 °C		
		Interface	250 °C		

2) *Mesures d'Equilibre Liquide-Liquide* : Afin de mesurer les équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires {n-décane + pyridine/quinoléine + SEP}, des mélanges ont été préparés avec le composé azoté (pyridine ou quinoléine) à différents pourcentages massiques dans le n-décane, ainsi avec un rapport fixe (2 :1) entre les phases alcane et SEP. Des quantités bien définies de ces trois composés ont été pesées avec précision afin d'obtenir des mélanges situés dans le domaine biphasique, puis agités vigoureusement à 400 tr/min à l'aide d'un agitateur Avantor VWR KS 4000 pendant 4 heures à 298,15 K ($\pm 0,1$ K), suivies d'une décantation pendant une nuit pour atteindre l'équilibre thermodynamique et la séparation totale des deux phases. Les deux phases, la phase supérieure riche en n-décane et la phase inférieure riche en SEP ont été séparées et pesées avec précision. La masse de chaque constituant dans chaque phase a été quantifiée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Sachant que les SEPs sont des substances non volatiles, possédant une pression de vapeur extrêmement faible, leur introduction directe dans un système de chromatographie en phase gazeuse (CPG) peut entraîner des problèmes tels qu'une vaporisation incomplète et l'encrassement de la colonne. Pour éviter ces risques, lors de l'analyse de la phase riche en SEP, les précautions suivantes ont été prises : premièrement, pour réduire la quantité de SEP introduite dans le système CPG, les échantillons de la phase riche en SEP ont été dilués avec de l'éthanol avant leur injection. De plus, après chaque injection de la phase riche en SEP, un cycle de nettoyage a été effectué à haute température pour purger la colonne de tout résidu de SEP. Deuxièmement, après chaque série de 5 à 6 injections de phase riche en SEP, les composants critiques tels que le septum et le liner ont été remplacés (nettoyage du liner et remplacement de la laine de verre). Cependant, la teneur correspondante en SEP dans chaque phase a été calculée par bilan massique après analyse de la composition des autres espèces telles que le l'alcane, la pyridine et la quinoléine. Tous les échantillons des phases riches en alcane et riches en SEP ont été dilués avec de l'éthanol pur avant leur analyse par CPG. Les fractions molaires ont été calculées en considérant le SEP comme un seul composé dans le mélange. Par contre les tests de la miscibilité de la pyridine et de la quinoléine dans le SEP donnent une totale solubilité. Cette solubilité remarquable peut être attribuée aux interactions favorables entre les groupements aromatiques de la pyridine et de la quinoléine et le SEP. De plus, l'atome d'azote hétérocyclique est capable d'établir des liaisons hydrogène et des interactions attractives fortes avec ce SEP fortement polaire. La dissolution complète des composés hétéroaromatiques souligne le potentiel du SEP en tant qu'agent d'extraction sélectif pour la séparation de mélanges complexes contenant des hydrocarbures et des composés aromatiques azotés.

3) *Validation des Mesures d'ELL* : Pour valider les mesures expérimentales d'équilibre liquide-liquide de ces mélanges ternaires, deux méthodes ont été utilisées à savoir la méthode d'Othmer-Tobias [48] et la méthode de Bachman [49]. Les équations d'Othmer-Tobias (1) et de Bachman (2), ont été utilisées pour vérifier la cohérence des données expérimentales des lignes de liaison d'équilibre liquide-liquide :

$$\ln \left(\frac{1-x_3^{SEP}}{x_3^{SEP}} \right) = a + b \ln \left(\frac{1-x_1^D}{x_1^D} \right) \quad (1)$$

$$x_2^D = c + d \left(\frac{x_2^{SEP}}{x_1^D} \right) \quad (2)$$

Où a et b sont les paramètres de l'équation de Othmer-Tobias, c et d sont les paramètres de l'équation de Bachman, les indices 1, 2 et 3 sont relatif aux différents composés, le n-décane, le composé azoté et le SEP respectivement. Les paramètres de corrélation de ces deux équations et le coefficient de corrélation correspondant (R^2) sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

LES PARAMETRES DE CORRELATION DE L'EQUATION D'OTHMER TOBIAS ET DE L'EQUATION DE BACHMAN ET LE COEFFICIENT DE CORRELATION R^2 DES DEUX SYSTEMES ETUDIES.

Système	Othmer-Tobias			Bachman		
	a	b	R^2	c	d	R^2
n-décane (1) + pyridine (2) + SEP (3)	1.8393	1.1533	0.9894	0.7813	0.0208	0.9983
n-décane (1) + quinoléine (2) + SEP (3)	5.4709	4.9302	0.9912	0.8856	0.0031	0.9999

4) *Le Coefficient de Partage, la Sélectivité et le Rendement* : Afin d'évaluer le pouvoir extractant du SEP étudié de la pyridine et de la quinoline à partir de l'hydrocarbure n-décane, le coefficient de partage du soluté (pyridine/quinoléine) (β), la sélectivité (S) et le rendement ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux des équilibres liquide-liquide à l'aide des expressions suivantes :

$$\beta_2 = \frac{x_2^{SEP}}{x_2^D} \quad (3)$$

$$\beta_1 = \frac{x_1^{SEP}}{x_1^D} \tag{4}$$

$$S = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{x_2^{SEP} x_1^D}{x_1^{SEP} x_2^D} \tag{5}$$

$$R\% = \frac{x_2^0 - x_2^D}{x_2^0} * 100 \tag{6}$$

Avec : β_2 est le coefficient de partage du composé azoté entre la phase SEP et la phase décane, β_1 est le coefficient de partage de n-décane entre sa phase et la phase SEP, S est la sélectivité du composé azoté entre le SEP et le n-décane et R est le rendement d'extraction du composé azoté par le SEP à partir de n-décane. Le x est la fraction molaire, les indices 1 et 2 désignent respectivement le n-décane et le composé azoté, les exposants SEP et D indiquent successivement la phase SEP et la phase décane et x_2^0 est la fraction molaire du composé azoté dans la solution initiale, c'est-à-dire dans le mélange avant l'extraction.

III Modélisation

Pour corrélér et prévoir les diagrammes d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires étudiés (n-décane + pyridine/quinoléine + SEP) deux modèles ont été utilisés, la méthode NRTL et le Modèle COSMO-RS. Dans l'application de ces deux modèles le SEP est considéré comme un seul composé.

A. La méthode NRTL

La méthode NRTL ([50]-[52]) est une méthode thermodynamique qui repose sur deux concepts importants : le concept de la composition locale et le concept de la dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules. Cette méthode permet de représenter de manière satisfaisante les équilibres liquide-liquide et les coefficients d'activité à dilution infinie pour un grand nombre de mélanges binaires. Dans le cas d'un mélange à multi-constituants l'expression du coefficient d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \tag{7}$$

Avec:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}),$$
$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT = \Delta g_{ji}/RT \text{ et } \alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

Et Δg_{ij} est le paramètre énergétique caractérisant l'interaction entre les composants i et j . Dans ce travail, le paramètre non-aléatoire α est pris égal à 0.3. Les paramètres d'interaction binaire (Δg_{ji} et Δg_{ij}) sont déterminés en minimisant la fonction objective suivante :

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 \{ (x_i^{D,exp} - x_i^{D,cal})^2 + (x_i^{SEP,exp} - x_i^{SEP,cal})^2 \} \tag{8}$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et $x_i^{D,exp}$ et $x_i^{D,cal}$ sont respectivement les fractions molaires expérimentales et calculées. Les indices supérieurs D et SEP désignent respectivement la phase riche en n-décane et la phase riche en SEP. L'algorithme développé par Michelsen pour le calcul de l'équilibre multiphasique à pression et température fixes a été utilisé dans ce travail. La procédure complète est décrite dans la littérature [53]. Les droites de raccordement expérimentales mesurées dans cette étude ont été utilisées pour déterminer les paramètres d'interaction binaires. Les paramètres d'interaction binaires et l'écart quadratique moyen (EQM) calculés à l'aide de l'équation (9) sont présentés dans le tableau V.

$$EQM = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 \{ (x_i^{D,exp} - x_i^{D,cal})^2 + (x_i^{SEP,exp} - x_i^{SEP,cal})^2 \}}{6N}} \tag{9}$$

TABLEAU V

VALEURS DES PARAMETRES D'INTERACTION BINAIRE DE L'EQUATION NRTL

DES MELANGES TERNAIRES ETUDIES.

Mélange ternaire	ij	Δg_{ij} (J.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	EQM
n-décane (1) + pyridine (2) + SEP (3)	12	8.555	2.792	0.002
	13	3.800	3.660	
	23	1.936	5.629	

n-décane (1) + quinoléine (2) + SEP (3)	12	1.516	2.760	0.004
	13	4.048	7.396	
	23	0.476	2.480	

B. Le Modèle COSMO-RS

Le modèle COSMO-RS développé par Klamt ([54], [55]) qui est une combinaison de calculs de chimie quantique et de la thermodynamique statistique. Ce modèle a été utilisé pour représenter les diagrammes d’ELL des deux mélanges ternaire étudiés dans ce travail. Ce modèle est utilisé dans la prévision des propriétés, telles que la densité, la pression de vapeur saturante, les coefficients d’activité et les diagrammes de phases des corps purs et de leurs mélanges. Les diagrammes de phases des systèmes ternaires étudiés ont été calculés à l’aide du logiciel COSMOtherm, version C30 en utilisant les fichiers COSMO nécessaire pour chaque composé, extrait de sa base de données. Le logiciel génère deux paramètres fondamentaux, le profile sigma qui représente la distribution de probabilité des densités de charges sur la surface d’une molécule, définissant ses caractéristiques de surface et le potentiel sigma qui quantifié la disposition de la surface d’une molécule d’un composé à interagir avec des régions de densités de charges spécifiques. En combinant le profile sigma et le potentiel sigma, COSMO-RS est capable de prédire plusieurs propriétés thermodynamiques pour des mélanges à multi-composants. Cette approche offre une compréhension approfondie des interactions intermoléculaires et de leur influence sur le comportement des mélanges.

IV Résultats et Discussions

Les mesures expérimentales d’équilibre liquide-liquide, les valeurs des coefficients de partages, les valeurs de sélectivité et les valeurs du rendement sont rassemblées dans le tableau VI. Les lignes d’équilibre entres phases expérimentales, corrélées par la méthode NRTL et calculées par le modèle COSMO-RS pour les deux systèmes ternaires étudiés sont représentées dans un triangle équilatéral sur la Fig. 1.

TABLEAU VI
MESURES EXPERIMENTALES D’ELL EN FONCTION DES FRACTIONS MOLAIRES, COEFFICIENT DE PARTAGE (β),
SELECTIVITE (S) ET RENDEMENTS (R) DES MELANGES TERNAIRES {N-DECANE (1) + PYRIDINE/QUINOLEINE (2) + (DEOA:GLY (1:2)) SEP (3)}
A 298.15 K ET 1.01 BAR, AVEC $x_3=1-x_1-x_2$.

Phase Alcane		Phase SEP				
n-Décane (1) + Pyridine (2) + SEP (3)						
x_1^D	x_2^D	x_1^{SEP}	x_2^{SEP}	β	S	R
0.9422	0.0503	0.0119	0.0722	1.44	113.5	41.6
0.9102	0.0814	0.0141	0.1452	1.78	115.6	51.2
0.8735	0.1144	0.0158	0.2525	2.21	121.9	63.2
0.8522	0.1403	0.0164	0.3327	2.37	122.9	67.8
0.8316	0.1573	0.0141	0.3965	2.52	148.6	71.2
0.8222	0.1653	0.0217	0.4384	2.72	103.3	75.1
0.8230	0.1594	0.0242	0.4718	2.96	100.6	80.2
0.7955	0.1857	0.0255	0.5270	2.84	88.6	78.8
0.9899	0.0000	0.0071	0.0000			
n-Décane (1) + Quinoléine (2) + SEP (3)						
0.9427	0.0384	0.0060	0.0155	0.40	63.5	33.0
0.9278	0.0574	0.0092	0.0527	0.92	92.7	49.1
0.9123	0.0715	0.0074	0.1598	2.24	276.3	66.9
0.9020	0.0814	0.0083	0.2804	3.44	375.1	75.1
0.8957	0.0871	0.0091	0.3643	4.18	410.8	79.6
0.8937	0.0884	0.0077	0.4180	4.73	549.9	83.2
0.8871	0.0887	0.0116	0.4922	5.55	424.9	87.4
0.8846	0.0863	0.0160	0.5491	6.36	351.9	88.4
0.9769	0.0000	0.0023	0.0000			

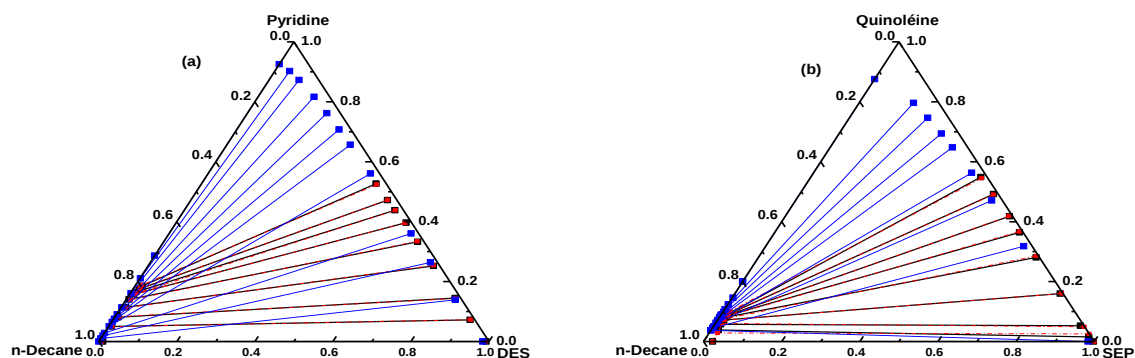


Fig. 1. diagrammes ternaires d'ELL des systèmes ternaires : (a) (n-décane + pyridine + SEP), (b) (n'décane + quinoléine + SEP) en fonction des fractions molaires, (—■—) conodales mesurées expérimentalement, (—■—) conodales calculées par la méthode NRTL, (—■—) conodales calculées par le modèle COSMO-RS.

Les deux diagrammes ternaires représentés sur la Fig. 1, correspondent à la catégorie de type I, selon la classification de Sorensen et al. [56], où le n-décane présente une miscibilité partielle avec le SEP, tandis que les composés hétéroaromatiques azotés (pyridine/quinoléine) présentent une miscibilité totale avec le n-décane et le SEP. Les droites de partage dans les deux diagrammes sont de pentes positives, indiquant une distribution préférentielle de la pyridine/quinoléine vers la phase riche en SEP à l'équilibre. Cette distribution préférentielle démontre qu'elle suffit d'une petite quantité du SEP pour obtenir la séparation des composés azotés de l'alcane. De plus les deux diagrammes présentent un large domaine biphasique ce qui rend l'extraction très facile. Par ailleurs, l'utilisation d'un extractant non réactifs, régénérable par simple séparation, est recommandée. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des phases SEP et alcane dans cette étude a démontré la présence de pics distincts de pyridine et de quinoléine dans les deux phases, indiquant l'absence de réaction chimique entre l'alcane, le SEP et les composés hétéroaromatiques, ce qui prouve que l'extraction est due à un mécanisme physique non chimique. On remarque aussi que la concentration résiduelle de la quinoléine dans la phase alcane est plus faible que celle de la pyridine, ceci peut être attribué à la morphologie de la molécule de la quinoléine qui est une molécule riche en électrons π qui favorisent son interaction avec les SEP qui est un composé fortement polaire. Les résultats de la modélisation par la méthode NRTL et le modèle COSMO-RS des courbes conodales déterminées expérimentalement, montrent que, les droites conodales calculées par la méthode NRTL, sont superposables sur celles mesurées expérimentalement pour les deux mélanges, ce qui veut dire que les résultats de la méthode NRTL sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Par contre les résultats du modèle COSMO-RS, d'un point de vue qualitatif, les courbes conodales estimées par ce dernier sont en très bonne cohérence avec celles mesurées expérimentalement dans les deux systèmes, d'un point de vue quantitatif un écart entre les pentes des lignes d'équilibre calculées par ce modèle et celles mesurées expérimentalement est plus claire dans le mélange avec la pyridine.

Pour les paramètres d'extraction, on remarque que les valeurs maximales des coefficients de partage de la pyridine et de la quinoléine sont relativement élevées, avec des valeurs de 2.96 pour la pyridine et 6.36 pour la quinoléine. Les valeurs maximales de la sélectivité sont également très importantes pour les deux systèmes, 148.6 pour le système avec la pyridine et 549.9 pour le système avec la quinoléine. Les valeurs maximales du rendement sont aussi très satisfaisantes pour les deux systèmes, pour la pyridine est de 80.2 pourcent et pour la quinoléine est de 88.4 pourcent. Ces valeurs élevées de ces trois paramètres témoignent d'une capacité exceptionnelle de ce SEP (diéthanolamine : glycérol [1:2]) à éliminer des composés hétéroaromatiques azotés de l'hydrocarbure n-décane. En comparaison entre l'extraction de la pyridine et de la quinoléine, on remarque que les valeurs de ces paramètres d'extraction sont plus élevées avec la quinoléine, ceci s'explique par la richesse en liaisons π de la molécule de la quinoléine qui favorise les interactions attractives avec le SEP qui est formé de deux molécules fortement polaires qui sont la diéthanolamine ($\mu=2.79$ D) et le glycérol ($\mu=4.21$ D). En comparant ces résultats aux résultats publiés par le groupe de recherche de I. M. AlNashef ([40]-[42]), les rendements d'extraction obtenus avec le SEP étudié sont légèrement inférieurs à ceux des deux SEPs utilisés par cette équipe de chercheurs qui sont le bromure de tetrapropylammonium : acide acétique [TPABr:AA](1:4) et la bétaine : acide lévulinique [Bet:AL] (1:7) pour l'extraction de la pyridine et le bromure de methyltriphenylphosphonium : acide acétique [MTPPBr:AA] (1:4) pour l'extraction de la quinoléine. L'avantage du SEP utilisé c'est sa composition de deux molécules non toxiques et biodégradables qui sont diéthanolamine et le glycérol.

V Conclusion

Dans ce travail, le liquide eutectique profond à base de diéthanolamine et de glycérol avec un rapport molaire de (1:2) a été préparé et ses performances d'extraction ont été testées pour la dénitrification du carburant diesel. Le n-décane est choisi comme composé modèle du diesel, la pyridine et la quinoléine représentent les composés hétéroaromatiques azotés existants dans le pétrole brut. Les valeurs d'équilibre liquide-liquide des deux systèmes ternaires {n-décane + pyridine + SEP} et {n-décane + quinoléine + SEP} ont été mesurées à $T=298.15$ K et à pression atmosphérique et représentées sur un triangle équilatéral. Les diagrammes ternaires d'ELL des deux systèmes sont de type 1, avec une faible miscibilité entre l'alcane et le SEP et une totale miscibilité entre les hétéroaromatiques azotés avec l'alcane et le SEP. Les deux diagrammes présentent de larges domaines biphasiques, ce qui constitue un avantage pour l'application de ce SEP. Il a été également constaté dans les deux systèmes que les paramètres d'extraction, le coefficient de distribution β est supérieur à 1, la sélectivité est supérieure à 100 et le rendement maximum est supérieur 80 pourcents. Les valeurs d'ELL mesurées expérimentalement et représentées sous forme de droites d'équilibre entre les deux phases dans un diagramme ternaire pour chaque système, ont été modélisées par la méthode NRTL et le modèle COSMO-RS. Les résultats de la méthode NRTL sont en très bonne concordance avec les résultats expérimentaux, par contre les résultats du modèle COSMO-RS, sur le plan qualitatif sont en bonne cohérence avec les résultats expérimentaux, mais d'un point de vue quantitatif un écart plus au moins important est enregistré avec les deux mélanges. Compte tenu de la qualité non toxique et biodégradable du SEP utilisé dans cette étude et de ses résultats d'extraction obtenus, on peut confirmer le SEP (triéthanolamine : glycérol) est un solvant d'extraction prometteur pour les composés hétéroaromatiques azotés présents dans le diesel.

Références

- [1] G. H. C. Prado, Y. Rao and A. De Klerk, Nitrogen removal from oil: A review, *Energy and Fuels*, vol. 31, pp 14-36, 2017.
- [2] R. Abro, M. Abro, S. Gao, A. W. Bhutto, Z. M. Ali, A. Shah, X. Chen and G. Yu, Extractive denitrogenation of fuel oils using ionic liquids: A review, *RSC Adv.*, vol. 6, pp 93932-93946, 2016.
- [3] P. Dufresne, A. Quesada and S. Mignard, Influence of Nitrogen Feed Content On the Performances of a Zeolite Hydrocracking Catalyst, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 53, pp 301-315, 1989.
- [4] P. Dufresne, A. Quesada and S. Mignard, Influence of Nitrogen Feed Content On The Performances of A Zeolite Hydrocracking Catalyst, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 53, pp 301-315, 1989.
- [5] M. C. Ali, Q. Yang, A. A. Fine, W. Jin, Z. Zhang, H. Xing and Q. Ren, Efficient removal of both basic and non-basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents, *Green Chemistry*, vol. 18, pp157-164, 2015.
- [6] G. C. Laredo, P. M. Vega-Merino, F. Trejo-Zarraga and J. Castillo, Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review, *Fuel Processing Technology*, vol. 106, pp 21-32, 2013.
- [7] H. Yang, J. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y. J. Zhu and Z. Ring, Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil, *Fuel Processing Technology*, vol. 85, pp 1415-1429, 2004.
- [8] J. Zhang, J. Xu, J. Qian and L. Liu, Denitrogenation of straight-run diesel with complexing extraction, *Pet. Sci. Technol.*, vol. 31, pp 777-782, 2013.
- [9] D. B. Won, S. J. Park, K. J. Han and C. J. Kim, Liquid-liquid equilibria for methanol + hexadecane + heterocyclic nitrogen-containing compounds at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 193, pp 217-227, 2002.
- [10] H. D. Kim, I. C. Hwang, S. J. Park and K. W. Lee, Liquid-Liquid equilibrium for (N,N-Dimethylformamide (DMF) + Hexadecane) at temperatures between (293.15 and 313.15) K and ternary mixtures of (DMF + Hexadecane) with either quinoline, or pyridine, or pyrrole, or aniline, or indole at $T = 298.15$ K, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, pp 1266-1270, 2010.
- [11] I. C. Hwang, K. L. Kim, S. J. Park and K. J. Han, Liquid-liquid equilibria for binary system of ethanol + hexadecane at elevated temperature and the ternary systems of ethanol + heterocyclic nitrogen compounds + hexadecane at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, pp 1919-1924, 2007.
- [12] I. C. Hwang, S. J. Park, D. W. Seo and K. J. Han, Binary liquid-liquid equilibrium (LLE) for N-methylformamide (NMF) + Hexadecane between (288.15 and 318.15) K and ternary LLE for systems of NMF + Heterocyclic nitrogen compounds + Hexadecane at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp 78-82, 2009.
- [13] A. Baelhadj and F. Mutelet, Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Dodecane + Toluene or Thiophene or Pyridine + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Methyl Sulfate, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, pp 1749-1755, 2017.
- [14] A. Ramalingam and S. Kannaiyan, Phase Equilibria upon Denitrification of Liquid Fuels Using Imidazolium-Based Ionic Liquids: Experiment and Quantum Chemical Calculations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, pp 12948-12959, 2015.
- [15] H. F. Hizaddin, M. K. Hadj-Kali, A. Ramalingam and M. A. Hashim, Extraction of nitrogen compounds from diesel fuel using imidazolium and pyridinium based ionic liquids: Experiments, COSMO-RS prediction and NRTL correlation, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 405, pp 55-67, 2015.
- [16] K. Ke-dra-Krolik, F. Mutelet, J-C Moïse and J-N Jaubert, Deep Fuels Desulfurization and Denitrogenation Using 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate, *Energy Fuels*, vol. 25, pp 1559-1565, 2011.
- [17] K. Ke-dra-Krolik, M. Fabrice and J-N Jaubert, Extraction of Thiophene or Pyridine from n-Heptane Using Ionic Liquids. Gasoline and Diesel Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp 2296-2306, 2011.
- [18] M. H. Ibrahim, M. Hayyan, M. A. Hashim and A. Hayyan, The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review, *Renew Sustain Energy Rev.*, vol. 76, pp 1534-1549, 2017.
- [19] R. Martinez-Palou and R. Luque, Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks: an industrial perspective, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp 2414-2447, 2014.
- [20] B. Peric, J. Sierra, E. Marti, R. Cruanas, M. A. Garau, J. Arming, U. Bottin-Weber and S. Stolte, Ecotoxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids, *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp 99-105, 2013.
- [21] F. Lima, L. C. Branco, A. J. D. Silvestre and I. M. Marrucho, Deep desulfurization of fuels: Are deep eutectic solvents the alternative for ionic liquids? *Fuel*, vol. 293, pp 120297, 2021.
- [22] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications*, vol. 1, pp 70-71, 2003.

- [23] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer and F. Jérôme, Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp 7108-7146, 2012.
- [24] M. Francisco, M. Sc. Adriana Van Den Bruinhorst and M. C. Kroon, Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new genecoefficientn of designer solvents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp 3074-3085, 2013.
- [25] E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.*, vol. 114, pp 11060-11082, 2014.
- [26] C. Florindo, F. Lima, B. D. Ribeiro and I. M. Marrucho, Deep eutectic solvents: overcoming 21st century challenges, *Current Opinion in Green Sustainable Chemistry*, vol. 18, pp 31-36, 2019.
- [27] B. E. Gurkan, E. J. Maginn and E. B. Pentzer, Deep eutectic solvents: A new class of versatile liquids, *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, pp 11313–11315, 2020.
- [28] Y. Marcus, Deep Eutectic Solvents, 1st ed., Ed. Springer Nature Switzerland, Switzerland 2019.
- [29] H. Vanda, Y. Dai, E. G. Wilson, R. Verpoorte and Y. H. Choi, Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, pp 628-638, 2018.
- [30] T. R. Sekharan, Deep Eutectic Solvents as an Alternate to Other Harmful Solvents, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 12, pp 847-860, 2022.
- [31] V. Andrich, Deep eutectic solvents vs ionic liquids : Similarities and differences, *Microchemical Journal*, vol. 159, pp 105539, 2020.
- [32] S. Khandelwal, Y. K. Tailor and M. Kumar, Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations, *J. Mol. Liq.*, vol. 215, pp 345–386, 2016.
- [33] K. Radosevic, M. C. Bubalo, V. G. Srcek, D. Grgas, D. L. Dragicevic and R. I. Redovnikovic, Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 112, pp 46-53, 2015.
- [34] P. Liu, C. M. Pedersen, J. Zhang, R. Liu and Z. Zhang, Ternary deep eutectic solvents catalysed d-glucosamine self-condensation to deoxyfructosazine: NMR study, *Green Energy Environ.*, vol. 6, pp 261-270, 2021.
- [35] F. A. Hansen, E. Santigosa-Murillo, M. Ramos-Payan, M. Munoz, E. L. Oiestad and S. Pedersen-Bjergaard, Electromembrane extraction using deep eutectic solvents as the liquid membrane, *Analytica Chimica Acta*, vol. 1143, pp 109-116, 2021.
- [36] C. A. Nkuku and R. J. LeSuer, Electrochemistry in deep eutectic solvents, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, pp 13271-13277, 2017.
- [37] T. Luo, C. Wang, X. Ji, G. Yang, J. Chen, C. G. Yoo, S. Janaswamy and G. Lyu, Innovative production of lignin nanoparticles using deep eutectic solvents for multifunctional nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 183, pp 781–789, 2021.
- [38] V. M. Paradiso, A. Clemente, C. Summo, Q. A. Pasqualone and F. Caponio, Extraction of phenolic compounds from extra virgin olive oil by a natural deep eutectic solvent: Data on UV absorption of the extracts, *Data In Brief*, vol. 8, pp 3-6, 2016.
- [39] M. Q. Farooq, N. M. Abbasi and J. L. Anderson, Deep eutectic solvents in sepacoefficientns: Methods of prepacoefficientn, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography, *J. Chromatogr. A*, vol. 1633, pp 461613, 2020.
- [40] A. S. Darwish, F. A. Hatab, T. Lemaoui, O. A. Z. Ibrahim, G. Almustafta, B. Zhuman, S. E. E. Warrag, M. K. Hadj-Kali, Y. Benguerba and I. M. Alnashef, Multicomponent extraction of aromatics and heteroaromatics from diesel using acidic eutectic solvents: Experimental and COSMO-RS predictions, *J. Mol. Liq.*, vol. 336, pp 116575, 2021.
- [41] T. Lemaoui, Y. Benguerba, A. S. Darwish, F. A. Hatab, S. E.E. Warrag, M. C. Kroon and I. M. Alnashef, Simultaneous dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of diesel fuels using acidic deep eutectic solvents as extractive agents: A parametric study, *Sep. Purf. Technol.*, vol. 256, pp 117861, 2021.
- [42] F. A. Hatab, A. S. Darwish, T. Lemaoui, S. E. E. Warrag, Y. Benguerba, M. C. Kroon and I. M. AlNashef, Extraction of Thiophene, Pyridine, and Toluene from n-Decane as a Diesel Model Using Betaine-Based Natural Deep Eutectic Solvents, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, pp 5443-5457, 2020.
- [43] S. E. E. Warrag, A. S. Darwish, F. Abuhatab, I. A. Adeymi, M. C. Kroon and I. M. Alnashef, Combined Extractive Dearomatization, Desulfurization and Denitrogenation of Oil Fuels Using Deep Eutectic Solvents: A Parametric Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, pp 11723-11733, 2020.
- [44] S. E. E. Warrag, A. S. Darwish, I. A. Adeymi, M. K. Hadj-Kali, M. C. Kroon and I. M. AlNashef, Extraction of pyridine from n-alkane mixtures using methyltriphenylphosphonium bromide-based deep eutectic solvents as extractive denitrogenation agents, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 517, pp 112622, 2020.
- [45] S. E. E. Warrag, R. D. Alli and M. C. Kroon, Liquid–Liquid Equilibrium Measurements for the Extraction of Pyridine and Benzothiazole from n-Alkanes Using Deep Eutectic Solvents, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 64, pp 4882-4890, 2019.
- [46] P. K. Naik, P. Dehury, S. Paul and T. Banerjee, Evaluation of Deep Eutectic Solvent for the selective extraction of toluene and quinoline at T=308.15 K and P=1 bar, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 423, pp 146-155, 2016.
- [47] B. S. Dordevic, D. Z. Troter, V. B. Veljkovic, M. L. J. Kijevcanin, I. R. Radovic and Z. B. Todorovic, The physicochemical properties of the deep eutectic solvents with triethanolamine as a major component, *J. Serb. Chem. Soc.*, 85 (2020) 1303-1315.
- [48] D. F. Othmer, W. S. Bergen, N. Schlechter and P. F. Eruins, Liquid-Liquid Extraction Data, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 37, pp 890-894, 1945.
- [49] I. Bachman, Tie Lines in Ternary Liquid Systems, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 12, pp 38-39, 1940.
- [50] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, vol. 14, pp 135-144, 1968.
- [51] S. Gebreyohannes, B.J. Neely, K.A.M. Gasem, Generalized Nonrandom Two-Liquid (NRTL) Interaction Model Parameters for Predicting Liquid–Liquid Equilibrium Behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp 12445–12454, 2014.
- [52] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. De Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria, 3rd ed., Ed. Prentice Hall, New Jersey, United States, 1999.
- [53] M. L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 9, pp 21-40, 1982.
- [54] A. Klamt, Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena, *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp 2224-2235, 1995.
- [55] A. Klamt, F. Eckert, COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 172, pp 43-72, 2000.
- [56] J. M. Sorensen, T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part I: Retrieval., *Fluid Phase Equilibria*, vol. 2, pp 297-309, 1979.