

# Nghiên cứu phương pháp khử sâu các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dầu diesel bằng phương pháp chiết với chất lỏng ion kết hợp với quá trình oxy hóa

TS. Bùi Thị Lệ Thủy

Đại học Mỏ - Địa chất Hà Nội

## Tóm tắt

*Quá trình loại các hợp chất lưu huỳnh (S) bằng cách chiết với chất lỏng ion (IL) n-butyl methylimidazole hydrosulfate ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) và n-butyl pyridin hydrosulfate ([BPy][HSO<sub>4</sub>]) kết hợp với sử dụng chất oxy hóa đã được thực hiện với dầu diesel thương phẩm của Việt Nam. Khi sử dụng hệ chất oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCOOH, các hợp chất S chuyển sang dạng phân cực hơn (sulfone và sulfoxide tương ứng) nên dễ hòa tan vào pha chất lỏng ion và làm tăng hằng số phân bố của chúng, do đó hiệu suất chiết tăng lên. Một số dung môi có nhiệt độ sôi thấp (xyclohexan và ethyl acetate) tỏ ra phù hợp khi sử dụng để chiết loại S từ chất lỏng ion đã qua sử dụng để tái sinh chất lỏng ion. Các dung môi này được thu hồi bằng cách chưng cất và quay vòng.*

## 1. Giới thiệu

Các hợp chất S trong dầu mỏ là nguyên nhân chính gây ra hiện tượng ăn mòn thiết bị và phát thải khí SO<sub>x</sub> ô nhiễm môi trường. Trên thế giới, các quy định về hàm lượng S trong nhiên liệu ngày càng trở nên nghiêm ngặt [1, 2]. Tiêu chuẩn Việt Nam về hàm lượng S vẫn còn cao so với thế giới (hàm lượng S tối đa trong xăng, diesel dùng cho ngành vận tải là 500ppm và trong diesel không phục vụ cho vận tải là 2.500ppm) [3]. Tuy nhiên, để bảo vệ sức khỏe cộng đồng và môi trường, Việt Nam sẽ phải áp dụng các công nghệ khử sâu S trong nhiên liệu, đặc biệt là khi Nhà máy Lọc dầu Dung Quất sử dụng nguyên liệu dầu chua Trung Đông. Vì vậy, nghiên cứu quá trình khử sâu S là yêu cầu cấp bách góp phần chuẩn bị cho việc phát triển ngành công nghiệp lọc - hóa dầu của Việt Nam trong tương lai.

Các quá trình xử lý bằng hydro đang sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu mỏ làm giảm hàm lượng S một cách hiệu quả, song không đáp ứng được nhu cầu khử sâu S. Điều này là do benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) và các dẫn xuất của chúng bền vững với quá trình hydro hóa nên tiêu thụ nhiều năng lượng và hydro hơn [4]. Ngoài ra, để tránh các phản ứng phụ làm giảm chất lượng nhiên liệu, chất xúc tác phải hoạt động hơn, chọn lọc hơn, áp suất hydro cao hơn kéo theo giá đầu tư và chi phí vận hành

cao. Trên thế giới, một số phương pháp loại S không sử dụng hydro đang được nghiên cứu như: oxy hóa loại sâu S, sinh học, hấp phụ chọn lọc, ankylation loại S [5 - 9]. Một phương pháp mới đang được quan tâm là chiết S sử dụng chất lỏng ion.

Chất lỏng ion (hợp chất có nhiệt độ nóng chảy < 100°C) là nhóm chất mới được tìm ra nhưng hứa hẹn nhiều ứng dụng như làm dung môi, xúc tác, đồng xúc tác cho nhiều phản ứng và quá trình khác nhau nhờ có một số tính chất đặc biệt. Một số chất lỏng ion có khả năng chiết các hợp chất S trong nhiên liệu. S trong BT, DBT và các dẫn xuất khó được tách bằng các phương pháp khác nhưng lại tách được dễ dàng bằng chất lỏng ion [10 - 14].

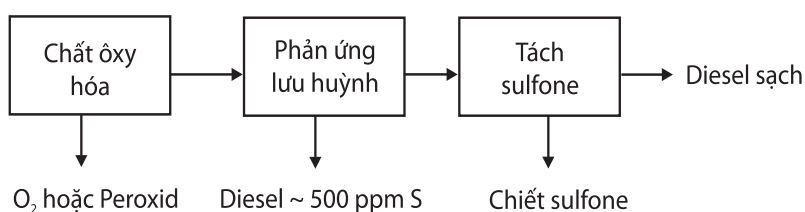
## 2. Cơ sở của quá trình loại S bằng phương pháp chiết kết hợp oxy hóa

### 2.1. Phương pháp loại S bằng oxy hóa (ODS)

Đây là một phương pháp mới để loại sâu S đang được quan tâm vì so với phương pháp khử S bằng hydro (HDS) thì ODS có thể loại S ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, không cần sử dụng H<sub>2</sub> và có độ chọn lọc cao hơn. Các hợp chất chứa S khó tách bằng các phương pháp xử lý với hydro dạng BT, DBT, 4, 6- dimethyl dibenzothiophene (4, 6- DMDBT) có thể bị loại bằng phương pháp này. Trong quá trình oxy hóa, các hợp chất

S dạng này bị chuyển hóa thành các sulfone và sulfoxide tương ứng có ái lực cao và tính chất lý hóa khác đáng kể so với các hợp chất có trong dầu. Do đó, chúng dễ dàng được loại bỏ bằng các phương pháp tách: chưng, chiết, hấp thụ, phân hủy. Các hợp chất chứa nitơ cũng có thể loại cùng một lúc với quá trình ODS [15].

Quá trình oxy hóa thường thực hiện qua 2 giai đoạn. Trong giai đoạn đầu các hợp chất chứa S được oxy hóa chọn lọc thành các sulfoxide và sulfone (Hình 1). Hợp chất sulfone và sulfoxide có các liên kết phân cực lưu huỳnh-oxy (S=O), do đó làm tăng độ hòa tan trong dung môi phân cực. Các sulfone và sulfoxide của hợp chất S trong dầu có thể được tách ra bằng cách chiết với dung môi hữu cơ khác ở giai đoạn hai. Các chất oxy hóa thường được sử dụng là: acid hữu cơ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, anđehit/O<sub>2</sub>, polyoxometylen/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hệ oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-acid formic, các hệ chất oxy hóa hữu cơ [15].

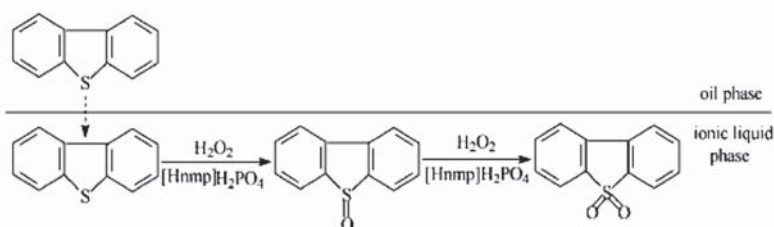


Hình 1. Quá trình oxy hóa loại S

## 2.2. Oxy hóa loại S sử dụng chất lỏng ion như là xúc tác chuyển pha

Như đã trình bày ở trên, quá trình oxy hóa các hợp chất S ít phân cực thành các hợp chất phân cực cao hơn sẽ thuận lợi cho quá trình chiết chúng ra khỏi dầu bằng các dung môi phân cực. Do đó, kết hợp phương pháp oxy hóa và chiết S với chất lỏng ion là ý tưởng hợp lý.

Một nghiên cứu về oxy hóa loại DBT trong n-octane với chất lỏng ion N-methyl-pyrrolidonium phosphate ([Hnmp][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đã cho thấy hiệu suất loại S lên tới 99,8% đối với dầu mẫu và 64,3% đối với dầu thực sau một lần chiết. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxy hóa DBT thành sulfoxide và sulfone là những chất phân cực mạnh và tan tốt vào trong chất lỏng ion như Hình 2.



Hình 2. Quá trình oxy hóa loại S của DBT sử dụng chất lỏng ion [Hnmp][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] như là dung môi và xúc tác

Wang Jianlong và các cộng sự [15] cũng sử dụng chất lỏng ion để làm xúc tác và dung môi cho quá trình loại S trong dầu mẫu (chứa DBT trong n-octane) với chất oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. DBT được loại bỏ khỏi dầu mẫu nhờ quá trình oxy hóa hóa học và chiết với chất lỏng ion Brønsted (IL)

N-methyl-pyrrolidonium tetrafluoroborat ([Hnmp][BF<sub>4</sub>]) như là dung môi và xúc tác. Kết quả thực nghiệm cho thấy, gốc hydroxyl tự do trong hệ [Hnmp][BF<sub>4</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> có thể oxy hóa DBT thành sulfone tương ứng tan vào trong pha chất lỏng ion. Do đó S được loại bỏ khỏi dầu mẫu. Với điều kiện của phản ứng có tỷ lệ mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S là 3:1, nhiệt độ 60°C, thời gian phản ứng là 1 giờ, tỷ lệ thể tích IL/dầu mẫu là 1:1, DBT với hàm lượng 1550mg/l đã được loại hoàn toàn. Chất lỏng ion [Hnmp][BF<sub>4</sub>] có thể được tái sinh 7 lần mà không có sự sụt giảm đáng kể nào về hiệu suất chiết loại hợp chất lưu huỳnh.

Trong nghiên cứu trước của chúng tôi, hai chất lỏng ion n-butyl methylimidazole hydrosulfate ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) và n-butyl pyridin hydrosulfate ([BPy][HSO<sub>4</sub>]) được tổng hợp và sử dụng để chiết S trong dầu. Các chất lỏng ion được sử dụng kết hợp cùng chất oxy hóa với mong muốn làm tăng hiệu suất quá trình chiết, tiết kiệm dung môi và chi phí.

## 3. Thực nghiệm

Dầu diesel chứa 498ppm S của Việt Nam. Methyl imidazole 99,5%, N-butyl bromua 99,5% mua của công ty hóa chất Merk Schuchardt OHG, Đức. Pyridin 99,5%, cyclohexan 99,5%, ethyl acetate 99,5%, acid sulfonic 98%, acid formic và hydroperoxyt được mua của nhà máy hóa chất Quảng Đông Quang Hoa, Trung Quốc. Tất cả đều được sử dụng không qua tinh chế thêm.

### 3.1. Tổng hợp chất lỏng ion

Các chất lỏng ion n-butylmethylimidazole hydrosulfate ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) và n-butyl pyridin hydrosulfate ([BPy][HSO<sub>4</sub>]) được tổng hợp theo phương pháp như đã mô tả trong.

### 3.2. Chiết loại S bằng IL có sử dụng chất oxy hóa

Cho dầu diesel và chất lỏng ion vào bình 3 cổ 250ml. Tiếp theo, thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và acid formic HCOOH theo tỷ lệ mol bằng

nhau (để tạo acid peroxyformic). Khuấy và gia nhiệt ở 60°C trong thời gian 60 phút. Sau khi ngừng khuấy chuyển hỗn hợp sang ống nghiệm và để lắng trong 30 phút (hoặc quay ly tâm). Sau đó tách lớp dầu ở trên ra. Hàm lượng S sau khi chiết được định lượng bằng phương pháp ASTM D 5453 - 08. Quá trình chiết có thể lặp lại nhiều lần để loại sâu lưu huỳnh.

### 3.3. Tái sử dụng chất lỏng ion

Cho chất lỏng ion đã sử dụng chiết S vào 1 bình tam giác trong đó đã có sẵn ethyl acetate (hoặc cyclohexan), tỷ lệ thể tích giữa IL và acetate là 1:1. Sau đó khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Để lắng hỗn hợp sau khi khuấy, tách lớp ethyl acetate ở trên ra. Chất lỏng ion thu được đem đun nhẹ ở 80°C trong 10 giờ để loại bỏ dung môi dư. Lặp lại quá trình 5 lần và sử dụng lại chất lỏng ion để chiết S trong dầu.

Với chất lỏng ion dùng trong quy trình chiết có oxy hóa, quy trình tái sinh như sau:

Chất lỏng ion đã sử dụng được đun đến 110°C để đuổi hết H<sub>2</sub>O (tạo ra trong quá trình oxy hóa, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và acid formic còn dư. Sau đó, chất lỏng ion được tái sinh bằng cách chiết với ethyl acetate hoặc cyclohexan như trên.

## 4. Kết quả và thảo luận

### 4.1. Quá trình chiết S kết hợp với chất oxy hóa

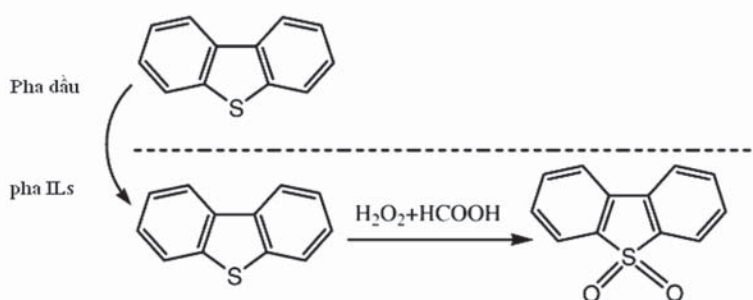
Từ kết quả ở nghiên cứu trước, các chất lỏng ion n-butyl methylimidazole hydrosulfate ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) và n-butyl pyridin hydrosulfate ([BPy][HSO<sub>4</sub>]) có khả năng chiết S trong dầu diesel với hiệu suất cao. Trong nghiên cứu này, với mục đích làm tăng hơn nữa hiệu quả chiết bằng chất lỏng ion, chúng tôi đã tiến hành chiết S kết hợp với hệ chất oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/acid formic.

Kết quả loại S trong dầu thương phẩm của các chất lỏng ion kết hợp với chất oxy hóa qua 5 giai đoạn được thể hiện qua Bảng 1. Có thể thấy rằng nồng độ S của dầu mẫu giảm từ 498ppm đến 8ppm sau 5 lần chiết lặp lại khi sử dụng [BMIM][HSO<sub>4</sub>] và giảm đến 16ppm khi sử dụng [BPy][HSO<sub>4</sub>].

Tương tự như khi không dùng chất oxy hóa [1], khả năng chiết của chất lỏng ion gốc imidazole trong trường hợp này cũng cao hơn của chất lỏng ion gốc pyridin.

**Bảng 1.** Hiệu suất chiết loại S của các chất lỏng ion có sử dụng chất oxy hóa (60°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1)

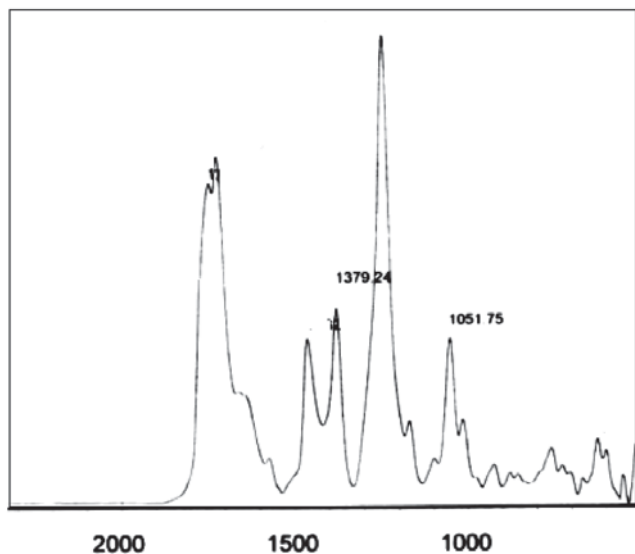
Chất lỏng ion	[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]		[BPy][HSO <sub>4</sub> ]	
	Hàm lượng S trong dầu (ppm kl)	Hiệu suất chiết (% kl)	Hàm lượng S trong dầu (ppm kl)	Hiệu suất chiết (% kl)
0	498	0	498	0
1	150	70	206	58,6
2	60	88	88	82,3
3	25	95	37	92,6
4	14	97	25	95
5	8	98,5	16	96,8
6			8	98,5



**Hình 3.** Quá trình oxy hóa loại diphenylsulfide sử dụng chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] như là xúc tác chuyển pha [20]

Hiệu suất chiết loại S của cả hai chất lỏng ion khi dùng kết hợp với chất oxy hóa đều cao hơn trường hợp chỉ dùng chất lỏng ion. Phương pháp này là sự kết hợp quá trình oxy hóa và chiết. Theo đó, các hợp chất S như thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene bị oxy hóa thành các hợp chất sulfone và sulfoxide của chúng. Các hợp chất tạo thành có độ phân cực cao hơn nên hệ số phân bố của chúng trong chất lỏng ion tăng lên. Do đó, chúng dễ chuyển sang pha chất lỏng ion. Cơ chế oxy hóa dibenzothiophene sử dụng chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] như là xúc tác chuyển pha được đưa ra trong Hình 3.

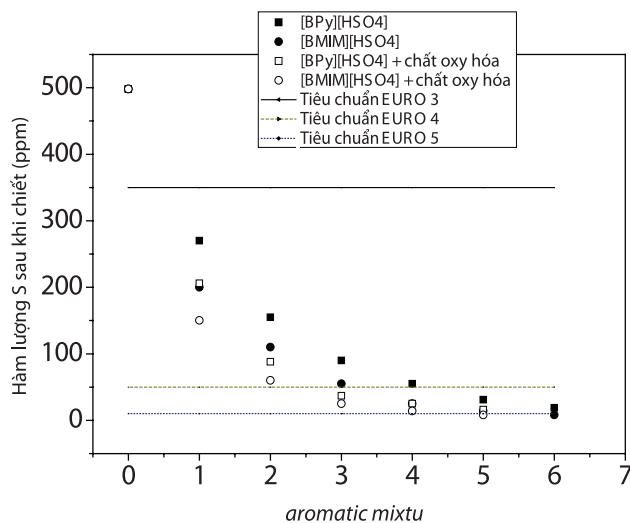
Để chứng tỏ sự hình thành của các hợp chất sulfone và sulfoxide trong pha chất lỏng ion, sau khi quy trình chiết S kết thúc, chất lỏng ion được tách riêng khỏi pha dầu và được chiết lại bằng ethyl acetate để các hợp chất S trong chất lỏng ion tan vào ethyl acetate. Sau đó tách lấy ethyl acetate đem đo phổ FT-IR. Trên phổ hấp phụ hồng ngoại (Hình 4) có bước sóng đặc trưng nằm trong khoảng 1371cm<sup>-1</sup> và 1050cm<sup>-1</sup>. Điều đó chỉ ra sự có mặt của sulfone và sulfoxide trong ethyl acetate.



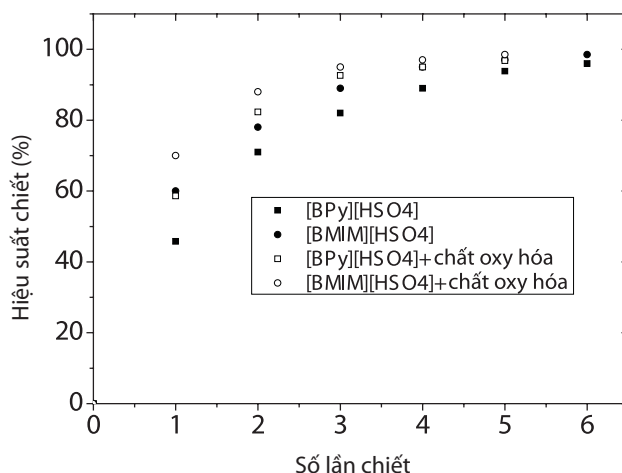
**Hình 4.** Phổ đồ FT-IR của ethyl acetate hòa tan sản phẩm oxy hóa dibenzothiophene và dẫn xuất trong dầu diesel

Để khẳng định vai trò của chất oxy hóa sử dụng trong quá trình chiết, kết quả trong nghiên cứu này được so sánh với kết quả chiết S trong dầu khi chỉ dùng chất lỏng ion trong nghiên cứu trước [1]. Kết quả Hình 2 và Hình 3 cho thấy quá trình chiết loại S của dầu diesel bằng chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] kết hợp với chất oxy hóa đạt hiệu suất cao hơn trường hợp chỉ dùng chất lỏng ion. Hàm lượng S trong dầu diesel sau 5 lần chiết bằng chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] có sử dụng thêm chất oxy hóa và không sử dụng chất oxy hóa lần lượt là 8ppm và 14ppm, với hiệu suất là 98,4% và 97% tương ứng. Để đạt tiêu chuẩn về hàm lượng S trong dầu diesel là < 10ppm thì chỉ cần chiết diesel lặp lại 5 lần với chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] có sử dụng thêm chất oxy hóa nhưng phải chiết 6 lần với chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] không sử dụng thêm chất oxy hóa.

Kết quả tương tự cũng thu được khi sử dụng chất lỏng ion dạng [BPy][HSO<sub>4</sub>]. Hàm lượng S trong dầu diesel đạt 31ppm sau 5 lần chiết, 19ppm sau 6 lần chiết, với hiệu suất 93,8% và 96%. Khi sử dụng thêm chất oxy hóa thì hàm lượng S đạt 16ppm sau 5 lần chiết, hiệu suất 96,8%. Như vậy, với cả hai loại chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] và [BPy][HSO<sub>4</sub>], để đạt được hiệu suất loại S tương đương thì khi sử dụng chất oxy hóa sẽ giảm được một lần chiết lặp lại. Tuy nhiên, phương pháp chiết kết hợp sử dụng chất oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCOOH cần bổ sung một lượng chất oxy hóa. Do đó, quá trình chiết liên tục cần cân nhắc yếu tố kinh tế trước khi quyết định chọn phương pháp có sử dụng kết hợp chất oxy hóa hay không.



**Hình 5.** Chiết loại S trong dầu diesel bằng các chất lỏng ion sử dụng và không sử dụng chất oxy hóa (60°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1)



**Hình 6.** Hiệu suất chiết loại S trong dầu diesel bằng các chất lỏng ion sử dụng và không sử dụng chất oxy hóa (60°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1)

Hiệu quả của quá trình loại S của chất oxy hóa khi dùng kết hợp với IL giảm đi khi hàm lượng S trong dầu giảm (Bảng 2). Điều này là do giai đoạn cuối của quá trình loại S là giai đoạn loại các hợp chất dạng dẫn xuất của thiophene và dibenzothiophene. Các chất này có hằng số phân bố trong chất lỏng ion thấp và khó loại. Nhưng khi so sánh các giai đoạn với cùng hàm lượng ban đầu của S trong dầu thì quá trình có chất oxy hóa hiệu suất vẫn cao hơn. Ví dụ với [BPy][HSO<sub>4</sub>] ở lần chiết thứ 4 không sử dụng chất oxy hóa bắt đầu với hàm lượng S là 90ppm giảm xuống còn 55ppm đạt 40%, lần chiết thứ 3 có sử dụng chất oxy hóa bắt đầu với hàm lượng S là 88ppm giảm xuống còn 37ppm đạt 58%.

**Bảng 2.** Hiệu quả của chất oxy hóa khi dùng kết hợp với IL (60°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1)

	Hàm lượng S trong dầu (ppm kl) sau khi chiết bằng [BMIM][HSO <sub>4</sub> ] (ppm kl)		Hiệu suất của mỗi lần chiết (%)		Hàm lượng S trong dầu (ppm kl) sau khi chiết bằng [BPy][HSO <sub>4</sub> ] (ppm kl)		Hiệu suất của mỗi lần chiết (%)	
		Có chất oxy hóa		Có chất oxy hóa		Có chất oxy hóa		Có chất oxy hóa
0	498	498			98	498		
1	200	150	60	70	270	206	46	59
2	110	60	45	61	155	88	43	57
3	55	25	50	57	90	37	42	58
4	25	14	55	44	55	25	40	35
5	14	8	44	43	31	16	43	36

**4.2. Quá trình tái sinh dung môi**

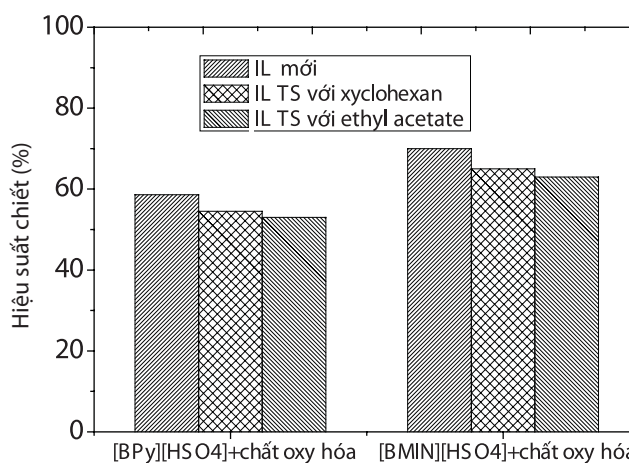
Để tái sinh chất lỏng ion sau khi chiết có thể sử dụng một trong các cách sau: nếu hợp chất S có nhiệt độ sôi thấp, lựa chọn tốt nhất và rẻ nhất để loại bỏ S là chưng cất vì chất lỏng ion có áp suất hơi bão hòa rất thấp (không đo được) nên sẽ còn lại ở pha lỏng. Tuy nhiên, áp suất riêng của các hợp chất S thường thấp và bị ảnh hưởng (giảm) do tương tác thuận nghịch với chất lỏng ion. Để cải thiện phương pháp này, trong nghiên cứu, một lượng nhỏ xyclohexan (2,5%kl) được đưa vào để tách tetrahydrothiophene bằng cách sục với không khí ở 100°C trong 30 phút. Kết quả cho thấy phương pháp này khá hiệu quả.

Tuy nhiên, việc tái sinh chất lỏng ion sau khi chiết với dầu diesel lại khó khăn hơn. Việc tách dibenzothiophene và các dẫn xuất thế alkyl của chúng với nhiệt độ sôi trên 200°C bằng cách chưng cất đơn giản là không kinh tế, vì chỉ khoảng 20% S dạng benzothiophene được loại ra khỏi chất lỏng ion [BMIM][OCSO<sub>4</sub>] bằng cách sục với không khí ở 100°C trong 3 ngày. Vì vậy, trong trường hợp này thường dùng phương pháp chiết lại (reextraction). Dung môi chiết thường là các hydrocarbon có nhiệt độ sôi thấp như n-pentan hoặc n-hexan. Bảng 3 chỉ ra ảnh hưởng của các hydrocarbon dùng làm tác nhân chiết đến hệ số phân bố.

Từ Bảng 3 cho thấy, hằng số K<sub>N</sub> của các hydrocarbon mạch ngắn (như pentan) thấp trong khi các hợp chất này lại là dung môi chiết lý tưởng. Một cách khác để tái sinh chất lỏng ion là: nếu chúng bền nước (ví dụ các chất lỏng ion trong nghiên cứu này) thì có thể hòa tan chất lỏng ion đã sử dụng trong nước. Có nghiên cứu cho thấy đã thu hồi được chất lỏng ion gần như không chứa S [13]. Nhưng phương pháp này không kinh tế khi dùng lượng

**Bảng 3.** Hằng số phân bố của một số hydrocarbon (dầu mẫu (500ppm DBT trong hydrocarbon), tỷ lệ khối lượng dầu:IL = 1:1, 15 phút khuấy, nhiệt độ phòng)

Hydrocarbon	Hằng số phân bố K <sub>N</sub> (mg S/kg (IL) <sup>-1</sup> /mgS/ kg (dầu) <sup>-1</sup> )	
	[BMIM][OCSO <sub>4</sub> ]	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
Pentan	0,3	0,7
Xyclohexen	1,4	0,7
n-Dodecan	1,9	0,8
Dầu trắng	1,6	0,7



**Hình 7.** Khả năng tái sử dụng chất lỏng ion bằng cách chiết với các dung môi khác nhau (60°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1, chiết dầu 1 lần với chất lỏng ion)

lớn vì phải tiêu tốn năng lượng cho việc bay hơi nước khỏi chất lỏng ion. Việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ bằng cách chiết với CO<sub>2</sub> siêu tới hạn cũng được báo cáo nhưng có lẽ không phù hợp cho việc tái sinh nhiều chất lỏng ion do tiêu tốn nhiều năng lượng.

Trong bài báo này, khả năng tái sinh chất lỏng ion [BPy][HSO<sub>4</sub>] và [BMIM][OCSO<sub>4</sub>] bằng ethyl acetate và xyclohexan được nghiên cứu. Ethyl acetate và xyclohexan có khả năng hòa tan tốt các hợp chất S hoặc các hợp chất sulfone và sulfoxide mà không hòa tan chất lỏng ion. Để

đánh giá khả năng tái sinh, chất lỏng ion vừa tái sinh được dùng để chiết loại S trong dầu diesel. Kết quả cho thấy khả năng loại S của chất lỏng ion tái sinh khá cao (Hình 4). Cụ thể, hiệu suất chiết S bằng chất lỏng ion [BPy][HSO<sub>4</sub>] và [BMIM][OCSO<sub>4</sub>] sau khi tái sinh bằng xyclohexan và ethyl acetate đều giảm đi khoảng 7% và 8% tương ứng. Với quy mô lớn, việc tái sinh chất lỏng ion có thể được thực hiện tốt hơn sẽ cải thiện hơn nữa các kết quả này tức là tăng khả năng tái sử dụng chất lỏng ion.

## 5. Kết luận

Việc sử dụng kết hợp chất oxy hóa trong quá trình chiết S bằng các chất lỏng ion n-butyl methylimidazole hydrosulfate và n-butyl pyridin hydrosulfate đã làm tăng hiệu suất chiết của chất lỏng ion và do đó giảm bớt được số lần cần phải chiết lặp lại để thu được dầu có yêu cầu về hàm lượng S nhất định. Cơ chế của quá trình được giải thích là do sự hình thành các hợp chất dạng sulfone và sulfoxide có tính phân cực cao nên dễ hòa tan vào chất lỏng ion hơn các hợp chất S ban đầu. Một số hydrocarbon (xyclohexan) và dung môi (ethyl acetate) có nhiệt độ sôi thấp phù hợp dùng để tái sinh chất lỏng ion. Hiệu suất chiết sau khi tái sinh giảm không đáng kể.

Bảng chú thích các chữ viết tắt

[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	N-butyl methyl imidazole hydrosulfate
[BPy][HSO <sub>4</sub> ]	N-butyl pyridin hydrosulfate
[Hnmp][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	N-methyl-pyrrolidonium phosphate
[Hnmp][BF <sub>4</sub> ]	N-methyl-pyrrolidonium
[BMIM][OCSO <sub>4</sub> ]	N-butyl methyl imidazole octylsulfate
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Ethyl methyl imidazole ethylsulfate
BT	benzothiophene
DBT	dibenzothiophene
4-MDBT	4-methyl dibenzothiophene
4,6-DMDBT	4, 6-dimethyl dibenzothiophene
IL	chất lỏng ion
ODS	oxy desulfua hóa

## Tài liệu tham khảo

1. B.S.Liu, D.F.Xu, J.X.Chu, W.Liu, C.T.Au. *Deep desulfurization by the adsorption process of fluidized catalytic cracking (FCC) diesel over mesoporous Al-MCM-41 materials*. Energy Fuels. 2007; 21(1): p. 250 - 255.
2. D.Huang, Z.Zhai, Y.C.Lu, L.M.Yang, Luo G S. *Optimization of composition of a directly combined catalyst in dibenzothiophene oxydation for deep desulfurization*. Ind Eng Chem Res. 2007; 46(5): p.1447 - 1451.

3. Quyết định số 33/2004/QĐ-BKHCN ngày 29/10/2004 của Bộ trưởng Bộ Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Tiêu chuẩn Việt Nam.

4. X.Ma, K.Sakanishi, I.Mochida. *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel*. Ind Eng Chem Res. 1994; 33(2): p. 218 - 222.

5. L.Setti, P.Farinelli, S.Dimartino. *Developments in destructive and non-destructive pathways for selective desulfurizations in oil-biorefining processes*. Appl Microbiol Biotechnol. 1999; 52(1): p. 111 - 117.

6. Y.Horii, H.Onuki, S.Do, T.Takatori, H.Sato, T.Uukuro, T.Sugawara. *Desulfurization and denitration of light oil by extraction*. US Patent: 5494572. 1996.

7. A.Takahashi, F.H.Yang, R.T. Yang. *New sorbents for desulfurization by  $\pi$ -Complexation: Thiophene/Benzene adsorption*. Ind Eng Chem Res. 2002; 41(10): p. 2487 - 2496.

8. R.T.Yang, Hernandez- A.J Maldonado, F. H.Yang. *Desulfurization of transportation fuels with zeolites Under Ambient Conditions*. Science. 2003; 301: p. 79 - 81.

9. A.Boesmann, L.Datsevich, A.Jess, A.Lauter, C.Schmitz, P.Wasserscheid. *Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids*. Chem. Commun. 2001; 23: p. 2494 - 2495.

10. J.EBer, A.Jess, P.Wasserscheid. *Ionische Flüssigkeiten - Neuartige Zusatzstoffe für die thermische verfahrenstechnik*. Chem. Ing. Tech. 2003; 75, p. 1149 - 1150.

11. A.Jess, P.Wasserscheid, J.EBer. *Ionische Flüssigkeiten als entrainer in der extraktivdestillation*. Chem. Ing. Tech. 2004; 76: p. 1407 - 1408.

12. J.EBer. *Diploma Thesis, RWTH Aachen*. 2002.

13. S.Zhang, Z.C.Zhang and Z.Zhang. *Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature*. Green Chem. 2002; 4(4): p. 376 - 379.

14. S.Zhang, Q.Zhang and Z.C.Zhang. *Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 2004; 43: p. 614 - 622.

15. Gaofei Zhang, Fengli Yu, Rui Wang. *Research advances in oxydative desulfurization technologies for the production of low sulfur fuel oils*. Petroleum & Coal. 2009; 51(3): p. 196 - 207.