

## LY TRÍCH KHỬ LƯU HUỖNH TRONG DẦU DIESEL BẰNG CHẤT LỎNG ION

NGUYỄN THỊ BÍCH CHI\*, LÊ NGỌC THẠCH\*\*

### TÓM TẮT

Một số chất lỏng ion chứa alkylmetilimidazolium đã được điều chế và sử dụng rất hiệu quả để ly trích những hợp chất hữu cơ lưu huỳnh trong dầu diesel Việt Nam.  $[C_6MI]Br$  được nhận thấy là tốt hơn cả. Ảnh hưởng của thời gian, nhiệt độ và tỉ lệ mol trên sự ly trích đã được khảo sát và tối ưu hóa. Kết quả từ sự ly trích có oxid hóa và không oxid hóa cho thấy rằng có oxid hóa ( $H_2O_2$ ,  $AcOH$ ) cho kết quả tốt hơn (35%). Chất lỏng ion có thể thu hồi và sử dụng lại.

**Từ khóa:** chất lỏng ion,  $[C_6MI]Br$ , hợp chất hữu cơ lưu huỳnh, ly trích, dầu diesel Việt Nam, sự khử lưu huỳnh.

### ABSTRACT

#### *Extractive desulfurization of diesel oil by ionic liquid*

Some of ionic liquids containing alkylmethylimidazolium are prepared and used efficiently in extraction of organic sulfide compound in diesel oil in Vietnam.  $[C_6MI]Br$  is regarded as the best. The effects of time, temperature and molar ratios on the organic sulfur compound extraction are investigated and optimized. The results from oxidized and non-oxidized extractions show that the extraction with oxidation ( $H_2O_2$ ,  $AcOH$ ) gives the better treatment (35%). The ionic liquid can be recuperated and reused.

**Keywords:** ionic liquid,  $[C_6MI]Br$ , organosulfide compound, extraction, Vietnamese diesel oil, desulfurization.

### 1. Đặt vấn đề

Khí thải từ động cơ của các phương tiện giao thông góp phần không nhỏ vào sự tạo ra khí  $SO_x$ , nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường và mưa acid. Hiện nay, các quốc gia phát triển đang khuyến khích việc làm giảm hàm lượng lưu huỳnh trong các nhiên liệu như: dầu diesel (DO), xăng [1].

Trước đây, các nhà khoa học đã nghiên cứu làm giảm hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel và xăng bằng phản ứng hidrogen hóa ở điều kiện áp suất cao, nhiệt độ cao với các xúc tác đặc biệt [2].

Chất lỏng ion là một chất lỏng thể hệ mới có nhiều đặc điểm hơn các dung môi hữu cơ truyền thống như hòa tan chọn lọc, bền, có điểm sôi rất cao nên tránh được thất

\* CN, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM

\*\* GS TS, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM

thoát khi tiến hành ly trích. Sau khi sử dụng, chất lỏng ion có thể thu hồi, tinh chế dễ dàng và tái sử dụng mà hoạt tính không thay đổi [3].

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu một phương pháp làm giảm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh hương phượng trong dầu diesel bằng phương pháp ly trích sử dụng chất lỏng ion (ionic liquid, IL). Đây là một phương pháp rất mới dựa trên sự tạo phức chất yếu giữa hợp chất hương phượng - chất lỏng ion (do tương tác điện tử  $\pi$ - $\pi$  giữa nhân hương phượng và nhân imidazolium) [4].

Hiện nay, việc nghiên cứu này có tính thời sự vì đây là một phương pháp "xanh" để làm giảm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh trong xăng dầu (SciFinder, tháng 2/2010) [5].

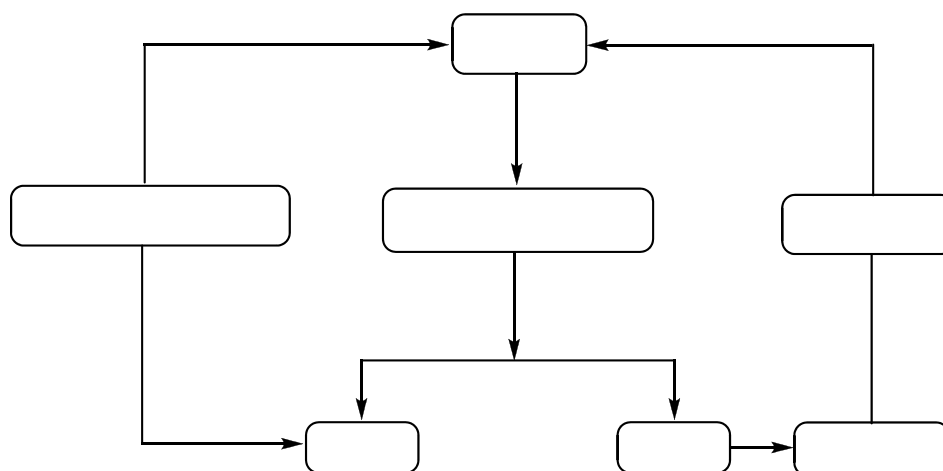
## 2. Thực nghiệm

Sự khảo sát được thực hiện trên dầu diesel đang lưu hành ở thị trường Việt Nam.

Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel được xác định bằng thiết bị phân tích lưu huỳnh RX-350 SH (Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí). Hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu dầu diesel nói trên được xác định là 4079 ppm. Tỷ trọng và độ nhớt của dầu diesel được xác định bằng tỷ trọng kế thủy tinh và nhớt kế Ostwald.

Các chất lỏng ion sử dụng được điều chế theo tài liệu tham khảo [6].

Quy trình ly trích được thực hiện theo sơ đồ 1.



Sơ đồ 1. Quy trình ly trích hợp chất lưu huỳnh trong dầu diesel

**Thực nghiệm tổng quát:** Cho vào bình cầu DO và IL theo tỷ lệ khảo sát. Nếu có kết hợp với sự oxid hóa thì cho thêm  $H_2O_2$  và acid acetic. Đặt tất cả lên một máy đun khuấy từ điều nhiệt với nhiệt độ, thời gian, vận tốc khuấy nhất định. Sau khi tiến hành ly trích, hỗn hợp sản phẩm được để yên, sau đó ly tâm để sự tách lớp được hoàn toàn.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Chọn chất lỏng ion

Cố định tạm thời các điều kiện ly trích:

- Tỷ lệ khối lượng DO:IL là 2:1,
- Khuấy từ,
- 15 phút,
- 60 °C.

Thay đổi lần lượt các chất lỏng ion. Kết quả được ghi trong bảng 1.

**Bảng 1. Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel sau khi ly trích với một số chất lỏng ion**

Stt	Chất lỏng ion *	S (ppm)
1	[C <sub>2</sub> MI]BF <sub>4</sub>	4050
2	[C <sub>4</sub> MI]BF <sub>4</sub>	3980
3	[C <sub>6</sub> MI]BF <sub>4</sub>	3854
4	[C <sub>8</sub> MI]BF <sub>4</sub>	3780
5	[C <sub>2</sub> MI]Br	3920
6	[C <sub>4</sub> MI]Br	3943
7	[C <sub>6</sub> MI]Br	3897
8	[C <sub>8</sub> MI]Br	3761

\*[C<sub>n</sub>MI]PF<sub>4</sub> và [C<sub>n</sub>MI]Br lần lượt là tetrafluorophosphat 1-alkil-3-metilimidazolium và bromur 1-alkil-3-metilimidazolium.

Kết quả trên cho thấy cơ cấu của chất lỏng ion có ảnh hưởng đến khả năng ly trích. Dây alkil càng dài thì khả năng ly trích hợp chất lưu huỳnh càng cao, [C<sub>8</sub>MI] cho kết quả ly trích hợp chất lưu huỳnh tốt nhất. Nhưng khả năng ly trích giữa [C<sub>6</sub>MI]Br và [C<sub>8</sub>MI]Br chênh lệch không đáng kể, mà [C<sub>8</sub>MI]Br có hiệu suất điều chế thường thấp hơn [C<sub>6</sub>MI]Br trong cùng điều kiện [6]. Do đó, chúng tôi quyết định chọn [C<sub>6</sub>MI]Br để khảo sát tiếp tục.

### 3.2. Ly trích không kết hợp oxid hóa

Lần lượt khảo sát ba yếu tố (tỷ lệ khối lượng, thời gian, nhiệt độ) có ảnh hưởng đến kết quả ly trích, chúng tôi thu được điều kiện ly trích tối ưu như sau:

- Tỷ lệ khối lượng DO:IL là 1:1,
- Khuấy từ,
- 15 phút,
- 50 °C.

Với điều kiện này, sau khi ly trích thì hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel còn lại là 3750 ppm. Hiệu suất ly trích, H (%), được tính bằng công thức sau:

$$H(\%) = \frac{(S_o - S)}{S_o} = \frac{(4079 - 3750)}{4079} \times 100\% = 8,06\%$$

Với  $S_o$ : hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel ban đầu

S: hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel sau khi ly trích

Kết quả trên cho thấy ở điều kiện tối ưu khả năng ly trích của chất lỏng ion  $[C_6MI]Br$  vẫn chưa cao (8,06 %). Đó là lý do mà chúng tôi tiến hành khảo sát ly trích hợp chất lưu huỳnh có kết hợp oxid hóa nhằm làm gia tăng khả năng ly trích của chất lỏng ion.

### 3.3. Ly trích có kết hợp oxid hóa [7]

Thay đổi các yếu tố có ảnh hưởng đến sự ly trích như trên nhưng lần này có sự tham dự của một tác nhân oxid hóa là  $H_2O_2$  trong môi trường acid acetic, điều kiện ly trích tối ưu được xác định lại như sau:

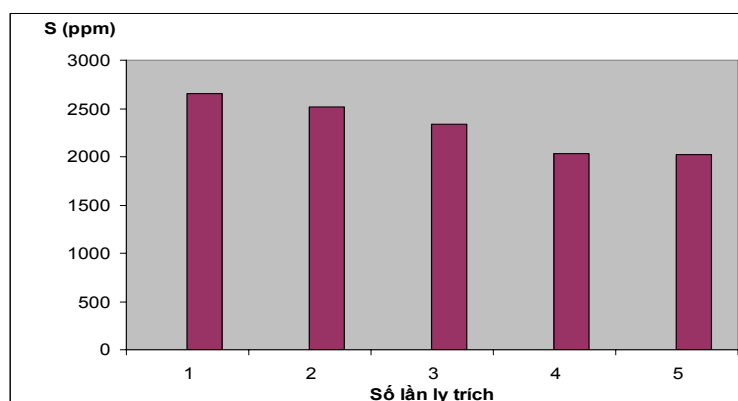
- Tỷ lệ khối lượng DO:IL là 1:1,
- Khuấy từ,
- 10 giờ,
- Nhiệt độ phòng,
- Tỷ lệ thể tích  $H_2O_2:CH_3COOH$  là (2,1:0,75) x 5 ml.

Với điều kiện này, sau khi tiến hành ly trích, hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel còn lại là 2653 ppm. Hiệu suất ly trích tương ứng là:

$$H(\%) = \frac{(4079 - 2653)}{4079} \times 100\% = 34,96\%$$

Hiệu suất trên cho thấy sự ly trích hợp chất lưu huỳnh có kết hợp với sự oxid hóa cho kết quả tốt hơn rất nhiều (34,96 %) so với không kết hợp oxid hóa (8,06 %). Điều này được giải thích có thể là do hợp chất lưu huỳnh hữu cơ sau khi bị oxid hóa trở nên phân cực hơn do đó có độ hòa tan trong chất lỏng ion tăng lên.

Để đánh giá sự ly trích có kết hợp oxid hóa của chất lỏng ion  $[C_6MI]Br$ , chúng tôi tiến hành ly trích nhiều lần theo điều kiện tối ưu liên tiếp lên một mẫu DO. Kết quả được biểu diễn trong đồ thị 1.



### **Đồ thị 1. Hàm lượng lưu huỳnh còn lại trong dầu diesel sau các lần ly trích**

Đồ thị 1 cho thấy sau khi ly trích lần thứ tư, hàm lượng lưu huỳnh bắt đầu không thay đổi nhiều như trước. Điều này có thể được giải thích là do chất lỏng ion ly trích có tính chọn lọc, chỉ có tác dụng trên những hợp chất lưu huỳnh hương phượng [3], mà trong xăng dầu hợp chất lưu huỳnh là một hỗn hợp các hợp chất chi phượng và hương phượng.

Một số chỉ tiêu của dầu diesel (hàm lượng lưu huỳnh, tỷ trọng, độ nhớt) được xác định trước và sau khi ly trích (phương pháp ly trích kết hợp oxid hóa). Kết quả thu được ghi trong bảng 2.

**Bảng 2. Một số chỉ tiêu của dầu diesel trước và sau khi ly trích**

Chỉ tiêu	Trước ly trích	Sau ly trích
S (ppm)	4079	2653
$d_{DO}$ (g/ml)	0,8378	0,8383
$\eta_{DO}$ (cP)	5,534	5,569

Kết quả của bảng 2 cho thấy sự ly trích có ảnh hưởng không đáng kể tới độ nhớt và tỷ trọng.

### **3.4. Thu hồi và tái sử dụng**

Việc thu hồi và tái sử dụng chất lỏng ion có ý nghĩa rất lớn. Hiệu suất thu hồi cao, khả năng tái sử dụng lớn sẽ làm chi phí sản xuất giảm khi áp dụng phương pháp này vào thực tế.

#### **3.4.1. Thu hồi**

Việc khảo sát khả năng thu hồi được thực hiện trên chất lỏng ion sử dụng trong phương pháp ly trích có kết hợp với sự oxid hóa.

Hiệu suất thu hồi ( $H_{\text{thu hồi}}$ ) được tính như sau:

$$H_{\text{thu hồi}} = \frac{V}{V_0} \times 100\%$$

Với:

V: là thể tích chất lỏng ion sau khi thu hồi (ml).

V<sub>0</sub>: là thể tích chất lỏng ion trước khi sử dụng (ml).

Kết quả về hiệu suất thu hồi sau 3 lần thí nghiệm như sau:

**Bảng 3. Hiệu suất thu hồi chất lỏng ion sau khi sử dụng**

Stt	Hiệu suất (%)
1	82,33
2	81,66
3	84,33

Kết quả của bảng 3 cho thấy hiệu suất thu hồi tương đối cao sau từng mỗi mẻ ly trích riêng biệt. Do đó, khi ly trích với khối lượng lớn sự hao hụt do thất thoát chắc chắn sẽ giảm xuống.

#### 3.4.2. Tái sử dụng

Sau khi thu hồi như trên, chất lỏng ion này được tái sử dụng để ly trích. Khả năng tái sử dụng được ghi nhận thông qua việc xác định hàm lượng lưu huỳnh trong 2 mẫu dầu diesel sau khi ly trích bằng loại chất lỏng ion này (phương pháp oxid hóa, điều kiện tối ưu).

**Bảng 4. Hàm lượng hợp chất lưu huỳnh sau khi ly trích bằng chất lỏng ion thu hồi**

Lần	S (ppm)
1	2654
2	2685

Kết quả trên cho thấy chất lỏng ion sau khi thu hồi vẫn còn có khả năng ly trích. Cho nên, nếu được tinh chế trước khi sử dụng lại thì kết quả sẽ còn tốt hơn nữa.

#### 4. Kết luận

Qua nghiên cứu, một số kết luận đã được rút ra như sau:

- Khả năng ly trích hợp chất lưu huỳnh của chất lỏng ion tùy thuộc vào chiều dài dây alkyl: [C<sub>8</sub>MI] > [C<sub>6</sub>MI] > [C<sub>4</sub>MI] > [C<sub>2</sub>MI].
- Nhiệt độ càng cao khả năng ly trích càng kém, do nhiệt độ càng cao hệ thống phức chất π-π trở nên linh động không vững chắc.
- Ly trích có kèm sự oxid hóa tốt hơn, nhưng thời gian ly trích dài hơn.
- Hiệu suất thu hồi tương đối cao.
- Chất lỏng ion có thể tái sử dụng nhiều lần.

Do đó sự ly trích hợp chất lưu huỳnh hữu cơ bằng chất lỏng ion có thể được xem là một phương pháp mới đầy hứa hẹn trong tương lai để góp phần làm giảm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh trong dầu diesel đang sử dụng tại Việt Nam.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. K. Oh, D. S. Baik, Y. C. Han (2003), "Emission characteristic in ultra low sulfur diesel", *International Journal of Automotive Technology*, 4(2), pp. 95-100.
2. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida (1994), "Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(2), pp. 218-222.
3. (a) P. Wasserscheid, W. Keim (2000), "Ionic liquids: New solutions for transition metal catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, pp. 3772-3789; (b) J. S. Wilkes (2002), "A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents", *Green Chem.*, 4, pp. 73-80; (c) K. Mikami (Eds) (2005), *Green Reaction Media in Organic Synthesis*, Blackwell, Kundli; (d) P. Wasserscheid, T. Welton (Eds) (2008), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim.
4. (a) A. Bosmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid (2001), "Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids", *Chem. Commun.*, pp. 2494-2495; (b) S. Zhang, Z. C. Zhang (2002), "Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature", *Green Chem*, 4, pp. 376-379; (c) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, R. D. Rogers (2003), "Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures", *Chem. Commun.*, pp. 476-477; (d) J. E. Ber, P. Wasserscheid, A. Jess (2004), "Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids", *Green Chem.*, 6, pp. 316-322.
5. (a) E. Kuhlmann, M. Haumann, A. Jess, A. Seeberger, P. Wasserscheid (2009), "Ionic liquids in refinery desulfurization: Comparison between biphasic and supported ionic liquid phase suspension processes", *ChemSusChem*, 2(10), pp. 969-977; (b) A. A. P. Kumar, T. Banerjee (2009), "Thiophene separation with ionic liquids for desulphurization: A quantum chemical approach", *Fluid Phase Equilibria*, 278(1-2), pp. 1-8; (c) H. Gao, J. Xing, Y. Li, W. Li, Q. Liu, H. Liu (2009), "Desulfurization of diesel fuel by extraction with Lewis-acidic ionic liquid", *Separation Science and Technology*, 44(4), pp. 971-982; (d) P. Peng, C. Ma, L. Xi, J. Qu, M. Li, X. Gao, X. Mu (2009), "Method for reducing sulfur content in gasoline", *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu*, CN 101376842 A 20090304.
6. (a) Võ Thị Mỹ Lộc, Lê Ngọc Thạch (2005), "Nghiên cứu điều chế một số môi trường xanh: chất lỏng ion halogenur 1-n-butyl-3-methylimidazolium", *Tuyển tập các công trình*, Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa học Hữu cơ Toàn quốc lần thứ 3, Hà Nội, tr. 87-90; (b) Dương Thị Ánh Tuyết, Lê Ngọc Thạch (2007), "Khảo sát phản ứng điều chế chất lỏng ion bromur akilpiridinium trong điều kiện hóa học xanh", *Tuyển tập các công trình*. Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa học Hữu cơ Toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội; (c) Nguyễn Thị Mai Hương, Lê Ngọc Thạch (2009), "Điều

chế một số chất lỏng ion tetrafluoroborat 1-*n*-alkil-3-metilimidazolium trong điều kiện hóa học xanh", *Tạp chí Hóa học*, 47(2), tr. 154-161.

7. (a) Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasa (2002), "Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pp. 4362-4376; (b) W.-H. Lo, H.-Y. Yang, G.-T. Wei (2003), "One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids", *Green Chem.*, 5(5), pp 639-642; (c) E. Lissner, W. F. de Souza, B. Ferrera, J. Dupont (2009), "Oxidative desulfurization of fuels with task-specific ionic liquids", *ChemSusChem*, 2(10), pp. 962-964.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 05-4-2011; ngày chấp nhận đăng: 10-6-2011)