

Nghiên cứu khả năng sử dụng chất lỏng ion để tách lưu huỳnh trong dầu diesel

TS. Bùi Thị Lệ Thủy

Đại học Mở - Địa chất Hà Nội

Tóm tắt

Khả năng tách lưu huỳnh (S) của chất lỏng ion không chứa halogen n-butyl pyridin axetat ([BPy][Ac]) được nghiên cứu trên dầu diesel của Việt Nam. Kết quả nghiên cứu cho thấy chất lỏng ion này phù hợp để loại sâu lưu huỳnh trong nhiên liệu. Quá trình tách pha dễ dàng do chất lỏng ion có tỷ trọng lớn và hoàn toàn không tan trong nhiên liệu. Hàm lượng lưu huỳnh giảm từ 498ppm xuống còn 18ppm sau 6 lần chiết (30°C, tỷ lệ thể tích chất lỏng ion/dầu = 1:1). Hiệu suất chiết giảm khi giảm tỷ lệ thể tích của chất lỏng ion và dầu. Khả năng chiết phụ thuộc vào cấu trúc của chất lỏng ion và hợp chất chứa lưu huỳnh. Sau khi tái sinh chất lỏng ion được sử dụng lại.

1. Giới thiệu

Theo tiêu chuẩn châu Âu thì từ năm 2010 gần như phải loại sạch các hợp chất lưu huỳnh ra khỏi nhiên liệu (< 10ppm). Do đó hiệu quả của các quá trình khử lưu huỳnh là rất quan trọng [1, 2].

Các quá trình xử lý với hydro đang sử dụng trong công nghiệp làm giảm hàm lượng lưu huỳnh một cách hiệu quả. Tuy nhiên các quá trình này không đáp ứng được nhu cầu khử sâu lưu huỳnh vì benzothiophen, dibenzothiophen và các dẫn xuất của chúng bền vững với quá trình hydro hóa nên cần nhiều năng lượng và hydro hơn. Ngoài ra, để tránh các phản ứng phụ làm giảm chất lượng nhiên liệu, chất xúc tác phải hoạt động hơn, chọn lọc hơn kéo theo một số vấn đề như giá đầu tư cao và chi phí vận hành cao [3].

Do đó, việc tìm ra các phương pháp mới để loại sâu lưu huỳnh và khắc phục được các nhược điểm trên đang thu hút rất nhiều sự quan tâm của thế giới.

Trên thế giới, trong những năm gần đây, một số quá trình loại lưu huỳnh không sử dụng hydro đang được nghiên cứu. Quá trình loại lưu huỳnh sử dụng xúc tác sinh học để chuyển lưu huỳnh thành các hợp chất sunfat đã được báo cáo [4]. Phức chất chứa nikel và platin đã được sử dụng có hiệu quả để ankyl hóa và khử lưu huỳnh trong dibenzothiophen [5]. Quá trình oxy hóa và khử lưu huỳnh dùng hydroperoxit và axit formic đã được nghiên cứu bởi Zhao và cộng sự [6]. Quá trình chiết dibenzothiophen với chất lỏng ion và oxy hóa benzothiophen thành sulfon trong pha lỏng đã được báo cáo [7].

Chất lỏng ion là một nhóm chất mới nhưng chúng hứa hẹn nhiều ứng dụng như làm dung môi, xúc tác, đồng xúc tác cho nhiều phản ứng và quá trình khác nhau. Đặc tính ưu việt của chúng là: tính đa dạng (sự kết hợp các anion và các cation khác nhau có thể tạo ra một số lượng lớn các chất lỏng ion với các tính chất khác nhau), nhiệt độ nóng chảy thấp, áp suất hơi bão hòa rất thấp, ổn định nhiệt và điện hóa, phân cực, dẫn điện và nhiệt, có thể điều chỉnh được các tính chất như hoạt tính hóa học, tính axit, đặc biệt là tính tan, độ nhớt, khả năng cộng kết, độ phân cực (cần thiết cho quá trình chiết) bằng cách thay đổi cấu trúc của các cation và anion cấu tạo nên chúng.

Chất lỏng ion có khả năng cộng kết cao với các phân tử khác và có áp suất hơi bão hòa thấp nên rất thích hợp dùng làm dung môi chiết. Quá trình chiết dựa trên cơ sở là các hợp chất lưu huỳnh dễ tan trong chất lỏng ion hơn các hydrocarbon. Một số nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng chất lỏng ion làm dung môi chiết [8 - 10] hoặc dùng phối hợp với tác nhân oxy hóa [11 - 13]. Chiết loại lưu huỳnh sử dụng chất lỏng ion được Andreas Jess và cộng sự đặc biệt quan tâm [14 - 18]. Andreas Jess cho rằng chiết với chất lỏng ion là lựa chọn tốt nhất cho giai đoạn tách lưu huỳnh cuối cùng sau khi đã thực hiện khử lưu huỳnh bằng hydro với xúc tác. Quá trình tách lưu huỳnh bằng chất lỏng ion có nhiều ưu điểm: thực hiện ở điều kiện thường, chất lỏng ion dễ tách pha, không bay hơi, có thể tái sử dụng, đặc biệt có thể điều chỉnh khả năng chiết lưu huỳnh bằng cách thay đổi cấu trúc cation và anion của chúng.

Với mục đích sử dụng các dung môi không có halogen, trong nghiên cứu này, chất lỏng ion n-butyl pyridin axetat ([BPy][Ac]) được tổng hợp và sử dụng làm dung môi chiết lưu huỳnh trong dầu diesel thương phẩm. Tỷ lệ dung môi và khả năng tái sử dụng chất lỏng ion cũng được nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

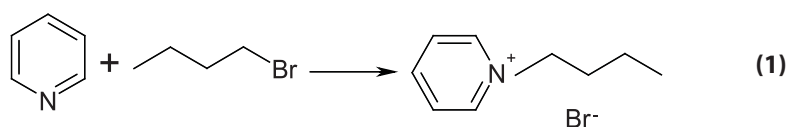
Dầu diesel thương phẩm được mua từ cửa hàng bán lẻ Việt Nam. Pyridin 99,5%, amoni axetat 99%, xyclohexan 99,5%, etyl axetat 99,5% và metanol 99,5% được mua từ Nhà máy Hóa chất Quảng Đông Quang Hoa (Trung Quốc). N-butyl bromua 98% được mua từ công ty hóa chất Merk Schuchardt OHG, Đức. Tất cả đều được sử dụng không qua tinh chế thêm.

2.1. Tổng hợp chất lỏng ion n-butyl pyridin axetat [BPy][Ac]

Quy trình tổng hợp IL [BPy][Ac] gồm 2 giai đoạn:

- Tổng hợp chất lỏng ion N-butyl pyridin bromua ([BPy][Br]) (phản ứng 1):

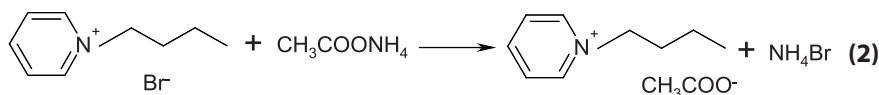
Nhỏ từ từ n-butyl bromua vào bình cầu 500ml chứa pyridin. Sau đó khuấy và gia nhiệt ở 70°C trong 48 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được khuấy rửa 3 lần với etyl axetat để loại bỏ các chất chưa phản ứng sau đó cho vào bình khuấy, gia nhiệt trong chân không ở 80°C trong 10 giờ để loại etyl axetat. Chất rắn thu được có màu trắng đục, nóng chảy ở nhiệt độ 75°C.



- Tổng hợp chất lỏng ion N-butyl pyridin axetat ([BPy][Ac]) (phản ứng 2):

Cho lượng mol bằng nhau của n-butyl pyridin bromua [BPy][Br] và amoni axetat vào bình cầu 500ml trong đó đã có sẵn 250ml metanol. Sau đó gia nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ.

Hỗn hợp phản ứng thu được chứa kết tủa dạng keo màu nâu đỏ. Dem đi lọc bằng giấy lọc thu được chất lỏng ion [BPy][Ac] màu đỏ có độ nhớt tương đối lớn. Sau đó làm bay hơi chân không để loại bỏ dung môi thừa.



2.2. Chiết loại lưu huỳnh bằng chất lỏng ion

Cho dầu diesel và chất lỏng ion vào bình cầu, khuấy trong 50 phút ở nhiệt độ phòng. Sau khi ngừng khuấy chuyển hỗn hợp sang ống nghiệm để quay ly tâm hoặc chuyển sang phễu chiết nhỏ và để lắng trong 30 phút, tách lấy lớp dầu ở phía trên. Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sau khi chiết được định lượng bằng phương pháp ASTM D 5453 - 08 [19].

Quá trình chiết có thể lặp lại nhiều lần để loại sâu lưu huỳnh.

Hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu và trong sản phẩm phản ứng được xác định trên máy phân tích lưu huỳnh. Hiệu suất chiết các hợp chất chứa lưu huỳnh trong diesel được xác định như sau:

$$X = \frac{S_0 - S}{S_0} 100$$

Trong đó:

X: hiệu suất chiết lưu huỳnh %.

S_0 : hàm lượng lưu huỳnh tổng ban đầu (kl).

S: hàm lượng lưu huỳnh cuối (kl).

Dầu diesel trong nghiên cứu này có hàm lượng lưu huỳnh ban đầu là 498ppm kl.

2.3. Tái sử dụng chất lỏng ion

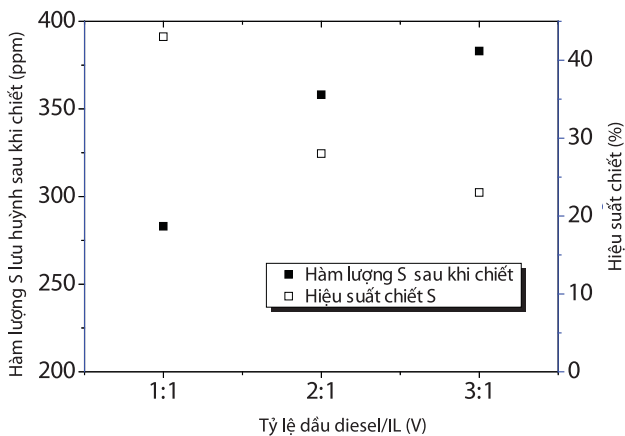
Cho chất lỏng ion sau khi đã sử dụng chiết vào bình cầu chứa etyl axetat, tỷ lệ thể tích giữa chất lỏng ion và etyl axetat là 1:1. Sau đó khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Để lắng hỗn hợp sau khi khuấy, tách lớp etyl axetat ở trên ra. Chất lỏng ion thu được đem gia nhiệt ở 80°C trong 10 giờ để loại bỏ dung môi dư. Lặp lại quá trình 5 lần và sử dụng lại chất lỏng ion để chiết lưu huỳnh trong dầu. Dung môi etyl axetat sau khi chiết có thể thu hồi bằng cách chưng cất đơn giản (T_s của etyl axetat là 77°C). Hợp chất lưu huỳnh thu hồi được có thể là nguyên liệu cho các quá trình khác.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ dầu diesel/chất lỏng ion [BPy][Ac] đến khả năng chiết lưu huỳnh

Nồng độ chất lỏng ion [BPy][Ac] trong hỗn hợp chiết có ảnh hưởng quyết định đến hiệu suất tách lưu huỳnh ra khỏi dầu do hằng số phân bố của mỗi hợp chất chứa lưu huỳnh giữa một chất lỏng ion nhất định và dầu là cố định. Nếu dùng ít chất lỏng ion thì hiệu suất chiết thấp. Do đó, để loại sâu lưu huỳnh cần thực hiện quá trình chiết lặp lại nhiều lần gây tốn kém thời

gian, phức tạp hóa quá trình. Nếu dùng nhiều chất lỏng ion thì việc thu hồi chất lỏng ion lại phức tạp và tốn kém. Vì vậy, cần phải nghiên cứu mức độ ảnh hưởng của dầu diesel/chất lỏng ion dùng để chiết đến hiệu suất chiết. Các thí nghiệm được thực hiện ở cùng điều kiện với tỷ lệ thể tích của dầu diesel/chất lỏng ion thay đổi. Kết quả được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ dầu diesel/chất lỏng ion đến khả năng chiết lưu huỳnh của IL [BPy][Ac] (30°C, 50 phút, chiết 1 lần)

Kết quả cho thấy khi lượng chất lỏng ion bằng với lượng dầu diesel, hàm lượng lưu huỳnh trong dầu giảm từ 498 ppm xuống còn 234ppm (H = 43%) sau một lần chiết. Khi dùng chất lỏng ion thì không cần dùng H₂ nên có thể thực hiện ở áp suất thấp, nhiệt độ thường. Khi giảm thể tích chất lỏng ion dùng để chiết đi 2 hoặc 3 lần thì hiệu suất giảm từ 43% xuống còn 28% và 23% tương ứng. Sự giảm này có thể áp dụng khi thực hiện chiết ở quy mô lớn để giảm chi phí. Khi đó, quá trình chiết cần lặp lại nhiều lần hơn hoặc cần chiết liên tục. Một số nghiên cứu trước đây về chiết lưu huỳnh trong dầu sử dụng một số chất lỏng ion gốc tetraflorolat cũng cho kết quả hứa hẹn tương tự với hiệu suất chiết tương đối cao (Bảng 2).

Bảng 1. Khả năng chiết lưu huỳnh của một số chất lỏng ion trong dầu Dongying (25°C, 20 phút, hàm lượng lưu huỳnh trong dầu ban đầu là 711ppmkl)

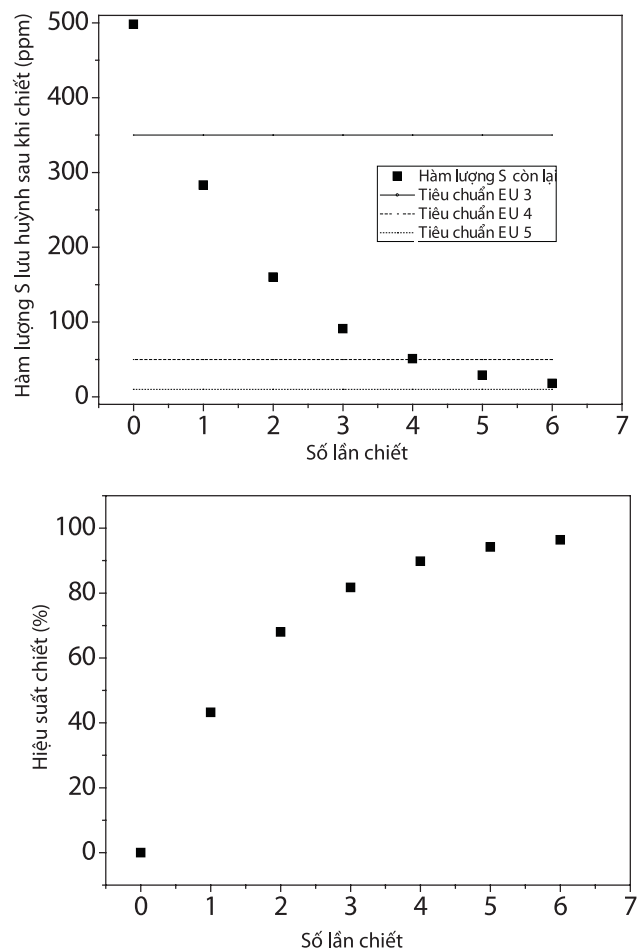
Chất lỏng ion	Tỷ lệ dầu diesel/IL (khối lượng)	Hiệu suất chiết (% kl)
[OMIM]/BF ₄	1:1	29,96
[OMIM]/BF ₄	5:1	10,13
[OPy]/BF ₄	1:1	16,17
[OPy]/BF ₄	5:1	8,16

Việc chiết một lần như thí nghiệm trên (hàm lượng lưu huỳnh trong dầu đạt 283ppm) chưa đạt được yêu cầu

quy định về hàm lượng lưu huỳnh đang kêu gọi trên thế giới. Theo lý thuyết của quá trình chiết thì mức độ tách càng cao nếu thực hiện chiết lặp lại càng nhiều lần. Việc chia nhỏ một lượng dung môi để chiết nhiều lần cho hiệu suất tách cao hơn việc chiết một lần với chính lượng dung môi đó. Do đó chúng tôi đã tiến hành chiết lặp lại một mẫu dầu diesel với chất lỏng ion [BPy][Ac].

3.2. Hiệu suất chiết lưu huỳnh qua các lần chiết lặp lại

Kết quả loại lưu huỳnh trong dầu diesel thương phẩm bằng [BPy][Ac] thực hiện qua 6 giai đoạn được trình bày ở Hình 2. Có thể thấy rằng nồng độ lưu huỳnh của dầu mẫu giảm từ 498ppm đến 18ppm sau 6 lần chiết lặp lại. Hiệu suất chiết đạt 96,4%. Như vậy sau 4 lần chiết với chất lỏng ion thì dầu diesel đã đạt tiêu chuẩn Euro 4 và sau 6 lần chiết thì gần đạt tiêu chuẩn Euro 5. Từ đó, có thể thấy rằng để đạt được hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn nữa cần thực hiện thêm một số lần chiết tùy theo yêu cầu.



Hình 2. Quá trình chiết lặp lại lưu huỳnh trong dầu diesel (30°C, tỷ lệ thể tích chất lỏng ion/dầu = 1:1)

Kết quả nghiên cứu cho thấy chất lỏng ion là dung môi tiềm năng để loại sâu lưu huỳnh trong dầu. Khả năng chiết lưu huỳnh của chất lỏng ion được giải thích do hai loại tương tác chính giữa chất lỏng ion và các hợp chất lưu huỳnh:

+ Tương tác dạng liên kết hydro xảy ra giữa nguyên tử hydro của hợp chất chứa lưu huỳnh với dị tố của chất lỏng ion. Dạng tương tác này liên quan đến việc tách các hợp chất mạch hở chứa lưu huỳnh.

+ Hiệu ứng vòng thơm là tương tác π - π trong những hợp chất có cấu trúc vòng thơm giống nhau. Tức là tương tác π - π giữa vòng thơm của chất lỏng ion và vòng thơm của hợp chất chứa lưu huỳnh. Tương tác này phù hợp để tách các hợp chất vòng thơm chứa lưu huỳnh như: thiophen, benzothiophen, dibenzothiophen và các dẫn xuất.

Do đó, hệ số phân bố của các hợp chất lưu huỳnh trong chất lỏng ion phụ thuộc vào bản chất hóa học của chất lỏng ion và hợp chất lưu huỳnh. Thông thường, hệ số phân bố của các hợp chất thơm chứa lưu huỳnh cao hơn của các hợp chất béo (Bảng 2) [17]. Ví thể khi chiết lưu huỳnh trong dầu mẫu (pha thiophen, benzothiophen, dibenzothiophen với nồng độ cho trước vào hydrocacbon như n-octan), hiệu suất chiết thường cao hơn chiết với xăng và diesel thực. Quá trình chiết với chất lỏng ion sẽ hiệu quả hơn nếu thực hiện sau bước khử lưu huỳnh bằng hydro. Các hợp chất béo chứa lưu huỳnh dễ dàng bị loại trong quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro. Các hợp chất thơm như: thiophen, benzothiophen, dibenzothiophen và các dẫn xuất của chúng khó tách còn lại sẽ được tách bằng cách chiết với chất lỏng ion.

Bảng 2. Hệ số phân bố của một số hợp chất chứa lưu huỳnh trong [BMIM]/OcSO₄ [17]

Hợp chất lưu huỳnh	Hệ số phân bố (K _D)
Dodecanethiol ^a	0,1
Tetrahydrothiophen ^a	0,4
Thiophen ^a	0,7
BT ^b	1,6
DBT ^b	1,9
4-MDBT ^b	1,3
4,6-DMDBT ^b	0,9

Khả năng tái sinh và tái sử dụng của xúc tác cũng như dung môi trong các quá trình hóa học là một tính chất

quan trọng chỉ đứng sau hoạt tính. Tính chất này quyết định xúc tác hay dung môi đó có được dùng trong công nghiệp hay không. Xúc tác hay dung môi có khả năng tái sinh và tái sử dụng sẽ tiết kiệm chi phí để tổng hợp chúng. Ngoài ra, việc tái sinh xúc tác và dung môi còn tránh được việc thải ra môi trường một lượng lớn chất thải làm ảnh hưởng đến môi trường.

Trong nghiên cứu này, chất lỏng ion sau khi dùng để chiết các hợp chất lưu huỳnh trong dầu được tái sinh bằng dung môi thích hợp. Sau khi tái sinh chất lỏng ion lại được dùng để chiết lưu huỳnh trong dầu diesel.

3.3. Khả năng tái sinh chất lỏng ion [BPy]Ac

Kết quả loại lưu huỳnh bằng chất lỏng ion sau khi tái sinh bằng cách chiết ba lần với xyclohexan (tỷ lệ thể tích chất lỏng ion/xyclohexan là 1:1) được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất chiết lưu huỳnh trong diesel của IL trước và sau khi tái sinh (30°C, tỷ lệ thể tích chất lỏng ion/dầu = 1:1, chiết 5 lần liên tục)

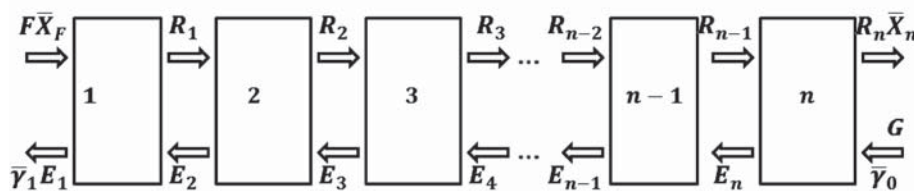
Tỷ lệ thể tích dầu diesel/IL	Hiệu suất chiết lưu huỳnh (% kl)	
	Chất lỏng ion sạch	Chất lỏng ion tái sinh
1:1	94,2	88,8
2:1	92,6	87,0

So với hiệu suất chiết của chất lỏng ion sạch thì hiệu suất chiết của chất lỏng ion sau khi tái sinh thấp hơn một chút. Kết quả tương tự cũng đạt được khi thay đổi tỷ lệ thể tích của dầu/chất lỏng ion. Với các quá trình liên tục người ta có thể tính toán để tái sinh chất lỏng ion một cách hợp lý để tiết kiệm chi phí.

Trong công nghiệp quá trình chiết gián đoạn lặp lại như trong nghiên cứu này có thể thay bằng một quá trình liên tục sử dụng phương pháp chiết nhiều bậc ngược chiều [20]. Có thể tiến hành trong các thiết bị khuấy mắc nối tiếp nhau hoặc trong một tháp (tháp đĩa, tháp đệm, tháp đĩa hình vành khăn có cánh khuấy...). Dầu diesel (F) đi vào đầu này, chất lỏng ion (G) đi vào đầu kia của hệ thống được mô phỏng trên Hình 3.

^a: dầu mẫu, hợp chất lưu huỳnh hòa tan trong i-octane/1-octene, tỷ lệ khối lượng chất lỏng ion/dầu = 1:1, 15 phút.

^b: dầu mẫu, hợp chất lưu huỳnh hòa tan trong n-dodecan, tỷ lệ khối lượng chất lỏng ion/dầu = 1:1, 15 phút.



Hình 3. Sơ đồ nguyên tắc chiết nhiều bậc ngược chiều [20]

Bảng chú thích các chữ viết tắt

[BPy]/Ac	n-butyl pyridin amoni axetat
[BPy]Br	n-butyl pyridin bromua
[OMIM]/BF ₄	n-octyl metyl imidazol tetraflorolat
[OPy]/ BF ₄	n-octyl pyridin tetraflorolat
BT	benzothiophen
DBT	dibenzothiophen
4-MDBT	4-metyl dibenzothiophen
4,6-DMDBT	4,6-dimetyl dibenzothiophen
IL	chất lỏng ion

Pha dầu đang chiết (R) và chất lỏng ion hòa tan lưu huỳnh (E) đi ngược chiều và tiếp xúc trực tiếp với nhau. Như vậy khi chất lỏng ion hòa tan ít lưu huỳnh nhất lại tiếp xúc với dầu có nồng độ lưu huỳnh bé nhất nên có khả năng tách được triệt để lưu huỳnh trong dầu. Ngược lại, khi cho chất lỏng ion có nồng độ lưu huỳnh đậm đặc tiếp xúc với dầu có hàm lượng lưu huỳnh cao thì chất lỏng ion thu được có nồng độ càng cao. Quá trình này có thể tiết kiệm dung môi, thời gian và chi phí.

4. Kết luận

Chất lỏng ion là một nhóm dung môi mới với nhiều tính chất ưu việt. Các nghiên cứu ban đầu cho thấy dung môi này có thể dùng để chiết lưu huỳnh trong dầu diesel như là một công nghệ bổ sung sau công nghệ khử lưu huỳnh bằng hydro truyền thống. Quá trình được thực hiện nhẹ nhàng ở áp suất thấp do không cần sử dụng hydro.

Sau 5 lần chiết lặp lại hàm lượng lưu huỳnh đã giảm từ 498ppm xuống còn 18ppm. Theo lý thuyết chiết, hàm lượng lưu huỳnh có thể giảm hơn nữa khi thực hiện chiết lặp lại thêm vài lần.

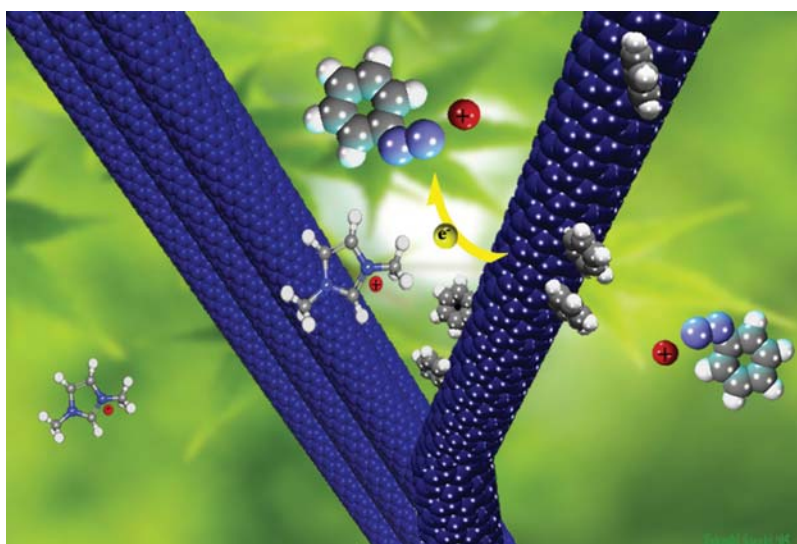
Quá trình chiết có thể thực hiện ở áp suất thấp, nhiệt độ thường nên giảm được chi phí đầu tư cho thiết bị nếu thực hiện trong qui mô công nghiệp. Chất lỏng ion gần như không bay hơi nên không bị mất mát dung môi. Ngoài ra, chất lỏng ion có khả năng tái sinh và tái sử dụng cao nên tránh lãng phí dung môi và giảm ô nhiễm môi trường.

Tuy các chất lỏng ion có hạn chế về giá thành vì chưa được sản xuất nhiều với quy mô công nghiệp nhưng chúng lại bền, ổn định, có thể sử dụng lại. Những nghiên cứu sâu về quá trình chiết liên tục để tiết kiệm dung môi và tái sinh dung môi một cách hợp lý cần được thực hiện

để có thể áp dụng phương pháp này vào thực tế.

Tài liệu tham khảo

- Huang D, Wang Y J, Yang L M, Luo G S, 2006. *Chemical Oxidation of Dibenzothiophene with a Directly Combined Amphiphilic Catalyst for Deep Desulfurization*. Ind Eng Chem Res, 45(6), p.1880 - 1885.
- Liu B S, Xu D F, Chu J X, Liu W, Au C T, 2007. *Deep desulfurization by the adsorption process of fluidized catalytic cracking (FCC) diesel over mesoporous Al-MCM-41 materials*. Energy Fuels, 21(1), p. 250 - 255.
- Ma X, Sakanishi K, Mochida I, 1994. *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel*. Ind Eng Chem Res, 33(2), p. 218 - 222.
- Gomez E, Santos V E, Alcon A, Martin A B, Garcia-Ochoa F, 2006. *Oxygen-uptake and mass-transfer rates on the growth of pseudomonas putida CECT5279: Influence on biodesulfurization (BDS) capability*. Energy Fuels, 20(4), p. 1565 - 1571.
- Liu Z C, Hu J R, Giao J S, 2006. *FCC naphtha desulfurization via alkylation process over ionic liquid catalyst*. Petroleum Processing and Petrochemicals, 37(10), p. 22 - 26.
- Zhao D S, Li F T, Liu W L, 2006. *Photochemical oxidative desulfurization of fluidized catalytic cracking gasoline*. Petrochemical Technology, 35(10), p. 963 - 966.
- Huang C P, Chen B H, Zhang J, Liu Z C, Li Y X, 2004. *Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids [J]*. Energy Fuels, 18(6), p. 1862 - 1864.
- Planeta J, Karasek P, Roth M, 2006. *Distribution of sulfur-containing aromatics between [hmim][Tf2N] and supercritical CO₂: A case study for deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids*. Green Chem, 8(1), p. 70 - 77.



Các nghiên cứu ban đầu cho thấy chất lỏng ion có thể dùng để chiết lưu huỳnh trong dầu diesel như là một công nghệ bổ sung sau công nghệ khử lưu huỳnh bằng hydro truyền thống.

9. Y. Nie, C.X. Li, Z.H. Wang, 2007. Extractive Desulfurization of Fuel Oil Using Alkylimidazole and Its Mixture with Dialkylphosphate Ionic Liquids *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, p. 5108 - 5112.

10. L. Alonso, A. Arce, O. Rodríguez, M. Francisco, A. Soto, 2007. Phase behavior of 1-methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: the influence of *n*-alkane chain length. *AIChE J.* 53, p. 3108 - 3115.

11. L. Lu, S. Cheng, J. Gao, G. Gao, M. He, 2007. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H_2O_2 , *Energy Fuels* 21, p. 383 - 384.

11. H. Zhao, S. Xia, P. Ma, *J. Chem.*, 2005. Review Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions *Technol. Biotechnol.* 80, p. 1089 - 1096.

12. W. Zhu, H. Li, X. Jiang, Y. Yan, J. Lu, J. Xia; Zhu W S, Li H M, Jiang X, Yan Y, Lu J, Xia J, 2007. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids. *Energy Fuels* 21, p. 2514 - 2516.

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

14. J. Eßer, A. Jess, P. Wasserscheid, 2003. Ionische Flüssigkeiten - Neuartige Zusatzstoffe für die thermische Verfahrenstechnik. *Chem. Ing. Tech.* 75, p. 1149 - 1150.

15. A. Jess, P. Wasserscheid, J. Eßer; Ionische Flüssigkeiten als Entrainer in der Extraktivdestillation; *Chem. Ing. Tech.* 76 (2004), p. 1407 - 1408.

16. J. Eßer, P. Wasserscheid, A. Jess, 2004. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids, *Green Chem.* 6, p. 316-322.

17. A. Jess, J. Eßer, in: R.D. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), 2005. *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities, ACS Symposium Series*, vol. 902, American Chemical Society, Washington, p. 83-96.

18. ASTM D5453 - 09 Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.

19. Phạm Văn Toàn, 2003. Các quá trình thiết bị trong công nghệ hóa chất và thực phẩm. Nhà xuất bản Khoa Học và Kỹ thuật.