

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT LỎNG ION HỌ PYRIDINIUM VÀ ỨNG DỤNG CHIẾT TÁCH LƯU HUỖNH TỪ DẦU DIESEL

Vũ Thị Hồng Phượng¹

Tóm tắt: Chất lỏng ion (ILs) trên cơ sở pyridin N-butylpyridinium acetate [BPy][Ac] và N-butyl pyridinium nitrate [BPy][NO₃] đã được tổng hợp và xác định đặc trưng cấu trúc bằng phổ hồng ngoại IR. ILs đã được thử nghiệm chiết tách các hợp chất lưu huỳnh trong dầu diesel thương phẩm. Kết quả cho thấy khả năng tách các hợp chất lưu huỳnh của [BPy][NO₃] cao hơn [BPy][Ac]. Hiệu quả tách lưu huỳnh của ILs tăng dần theo thời gian và cao nhất ở 30 °C. Do đó, [BPy][Ac] và [BPy][NO₃] có thể sử dụng như các dung môi có triển vọng đối với việc xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel.

Từ khóa: chất lỏng ion, lưu huỳnh

1. Mở đầu

Chất lỏng ion hiện nay ngoài việc được sử dụng như một dung môi xanh, nó còn đóng vai trò làm xúc tác cho nhiều phản ứng và các quá trình khác nhau. Trong đó, việc sử dụng chất lỏng ion để chiết tách lưu huỳnh trong dầu diesel là một phương pháp mới, đã và đang được nghiên cứu, ứng dụng trong những năm gần đây [1]. Nghiên cứu của Andreas Jess và các cộng sự cho rằng sử dụng chất lỏng ion là sự lựa chọn tốt nhất cho giai đoạn tách lưu huỳnh cuối cùng sau khi đã thực hiện hydrodesulfua hóa với xúc tác [2]. Quá trình khử lưu huỳnh bằng phương pháp hydrodesulfurization truyền thống tuy mang lại hiệu quả nhưng không đáp ứng được yêu cầu tách sâu. Một số hợp chất lưu huỳnh như dibenzothiophene, methyl dibenzothiophene và 4,6-dimethyl dibenzothiophene không được tách triệt để khỏi nhiên liệu [3]. Bên cạnh đó, phương pháp hydrodesulfurization tiêu thụ nhiều năng lượng và hydrogen. Vì vậy, hiện nay việc sử dụng chất lỏng ion để chiết tách lưu huỳnh là một phương pháp xanh để làm giảm hợp chất lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu mỏ. Chất lỏng ion được sử dụng để chiết tách lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel vì chất lỏng ion không hòa tan trong dầu diesel, có ái lực cao với các hợp chất chứa lưu huỳnh, độ bay hơi thấp và độ ổn định nhiệt cao. Nguyên tắc chung của phương pháp này là sử dụng những chất lỏng ion có khả năng hòa tan các hợp chất lưu huỳnh trong nhiên liệu và không tan hydrocarbon. Theo các nghiên cứu gần đây, chất lỏng ion họ pyridinium là một trong số các hợp chất có khả năng chiết tách benzothiophen, dibenzothiophen và các dẫn xuất khó tách trong nhiên liệu diesel mà các phương pháp khác không tách được [4], [5]

¹ ThS. Viện kinh tế biển, trường Đại học Bà Rịa, Vũng Tàu

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

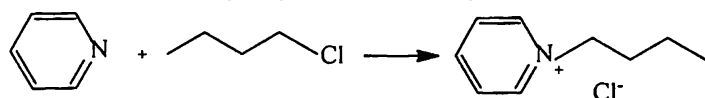
Pyridine (99%, Pháp), N-butylchloride (99%, Merck), Ethyl acetate (99%, Trung Quốc), n-hexan (99%, Trung Quốc), AgNO₃ (99%, Trung Quốc), dầu Diesel thương phẩm (Việt Nam).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp ILs N-butylpyridinium acetate [BPy][Ac] và N-butyl pyridinium nitrate [BPy][NO₃]

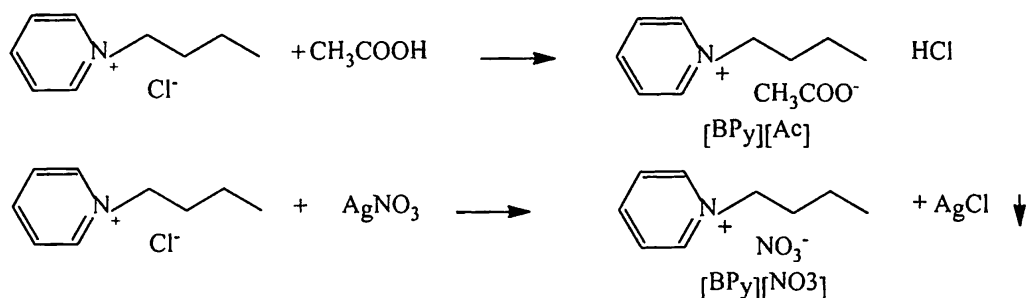
Quá trình tổng hợp ILs N-butylpyridinium acetate [BPy][Ac] và N-butyl pyridinium nitrate [BPy][NO₃] trải qua 2 giai đoạn.

Giai đoạn 1: Tổng hợp ILs N-butyl pyridinium chloride [BPy][Cl]



Phản ứng được thực hiện bằng phương pháp khuấy từ gia nhiệt trong điều kiện cố định tỷ lệ mol N-butylchloride/pyridine với lượng dư 10% N-butylchloride và không sử dụng dung môi hữu cơ ở nhiệt độ 100 °C với thời gian phản ứng là 60 giờ. Lọc lấy phần tinh thể rắn và rửa sạch bằng ethyl axetat để trung tính. Loại bỏ phần dung môi rửa, sau đó đem phần sản phẩm đi cô quay chân không ở 70 °C để đuổi vết dung môi. Thu hồi sản phẩm, cân và tính hiệu suất phản ứng. Đặc trưng sản phẩm được xác định bằng phổ hồng ngoại IR.

Giai đoạn 2: Tổng hợp ILs N-butylpyridinium acetate [BPy][Ac] và N-butyl pyridinium nitrate [BPy][NO₃]



Thực hiện phản ứng N-butyl pyridinium chloride với acid acetic với tỷ lệ mol 1:1 trong môi trường nước tại nhiệt độ phòng. Sau một thời gian, hỗn hợp xuất hiện kết tủa màu trắng đục. Lọc lấy kết tủa và rửa lại bằng nước, sau đó đem sấy và cân khối lượng kết tủa. Đặc trưng sản phẩm được xác định bằng phổ hồng ngoại IR.

Thực hiện phản ứng N-butyl pyridinium chloride với bạc nitrate với tỷ lệ mol 1:1 trong môi trường nước tại nhiệt độ phòng. Sau một thời gian, hỗn hợp xuất hiện kết tủa

màu trắng đục. Lọc lấy kết tủa và rửa lại bằng nước, sau đó đem sấy và cân khối lượng kết tủa. Đặc trưng sản phẩm được xác định bằng phổ hồng ngoại IR.

2.2.2. Chiết tách lưu huỳnh bằng ILs [BPy][Ac], [BPy][NO₃]

Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tách lưu huỳnh bằng ILs [BPy][Ac], [BPy][NO₃]

Quá trình chiết tách lưu huỳnh được thực hiện trong điều kiện khuấy từ gia nhiệt trong khoảng thời gian đã chọn với tỷ lệ khảo sát ILs/DO = 1/1 ở nhiệt độ phòng. Chiết lấy phần dầu DO sau khi khuấy và đo hàm lượng lưu huỳnh.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tách lưu huỳnh bằng ILs [BPy][Ac], [BPy][NO₃].

Quá trình chiết tách lưu huỳnh được thực hiện trong điều kiện khuấy từ gia nhiệt ở các nhiệt độ đã chọn với tỷ lệ DO/ILs = 1:1, thời gian 60 phút. Chiết lấy phần dầu DO sau khi khuấy và đo hàm lượng lưu huỳnh.

Hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu trước và sau khi chiết với chất lỏng ion được xác định bằng máy đo hàm lượng lưu huỳnh LAB X-3500SCL (Oxford Instruments). Hiệu suất tách lưu huỳnh trong dầu diesel được xác định như sau:

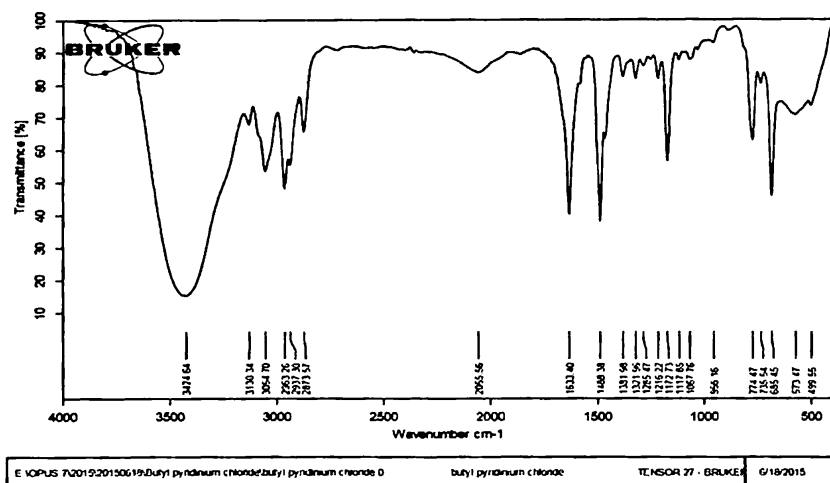
$$H = .100$$

Trong đó: S, S₀ lần lượt là hàm lượng lưu huỳnh trong dầu DO trước và sau khi tách bằng ILs.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp N-butyl pyridiniumchloride [BPy][Cl]

Đặc trưng phổ hồng ngoại IR được thể hiện trong hình 1 và bảng 1 sau:



Hình 1. Phổ IR của [BPy][Cl]

Bảng 1. Đặc trưng phổ IR của [BPy][Cl]

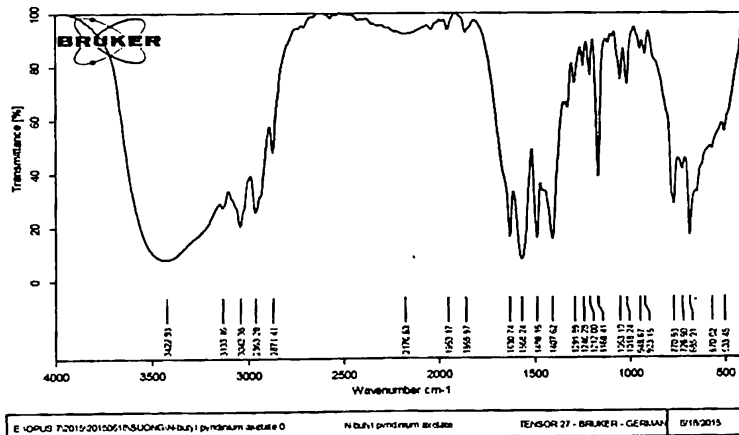
Tần số hấp thụ đặc trưng (cm ⁻¹)	Đặc trưng liên kết	Đặc trưng nhóm chức
3030	= C - H	Đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm =C-H trong hợp chất hydrocarbon thơm.
1625 - 1590	C = C	Đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết đôi C=C trong hợp chất hydrocarbon thơm.
1700 - 1600	C = N	Đặc trưng cho liên kết C = N
1400 - 600	C - N	Đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C - N trong hợp chất amine.
2940 - 2920	C - H	Đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C - H trong hydrocarbon no mạch thẳng.
770 - 730 và 710 - 690	C - H	Đặc trưng cho một nhóm thế trong hydrocarbon thơm.
735		Đặc trưng cho ion chlorua trong hợp chất.

Sự có mặt của liên kết đôi C=C và liên kết C=N trong vùng hấp thụ đặc trưng cho cấu trúc vòng của hợp chất pyridine. Cấu trúc của mạch alkyl trong chất lỏng ion đặc trưng bằng sự có mặt của tần số hấp thụ 2940 - 2920 cm⁻¹ và nằm ở vị trí thế mono gắn trên nguyên tử N. Tần số tại vị trí 735cm⁻¹ đặc trưng cho anion [Cl]⁻. Như vậy, những kết quả trên đã giúp xác định một cách khá rõ ràng những đặc trưng của chất lỏng ion [BPy][Cl].

Hiệu suất phản ứng 36,32%.

3.2. Tổng hợp ILs *N*-butylpyridinium acetate [BPy][Ac] và *N*-butyl pyridinium nitrate [BPy][NO₃]

Đặc trưng phổ hồng ngoại IR của [BPy][Ac] được thể hiện trong hình 2 và bảng 2.



Hình 2. Phổ IR của [BPy][Ac]

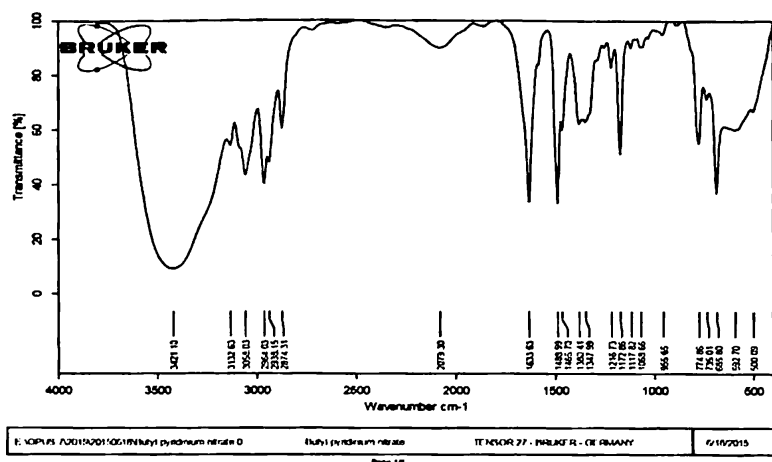
Bảng 2. Đặc trưng phổ IR của [BPy][Ac]

Tần số hấp thụ đặc trưng (cm ⁻¹)	Đặc trưng liên kết	Đặc trưng nhóm chức
3080 - 3010	= C - H	Đặc trưng cho dao động hóa trị nhóm =C - H trong hợp chất hydrocarbon thơm
1625 - 1430	C = C	Đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=C trong hợp chất hydrocarbon thơm.
1700 - 1600	C = N	Đặc trưng cho liên kết C = N của hydrocarbon no mạch thẳng
1 1400 - 600	C - N	Đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C - N trong hợp chất amine
2940 - 2920	C - H	Đặc trưng cho liên kết C - H của hydrocarbon no mạch thẳng
770 - 730 và 710 - 690	C - H	Đặc trưng cho một nhóm thế trong hydrocarbon thơm.
2975 - 2950	C - H	Đặc trưng cho dao động hóa trị C - H của nhóm - CH ₃ trong hydrocarbon no mạch thẳng.
1610 - 1550	- COO ⁻	Đặc trưng cho ion carboxylate

Sự có mặt của liên kết đôi C=C và liên kết C=N trong vùng hấp thụ đặc trưng cho cấu trúc vòng của hợp chất pyridine. Cấu trúc của mạch alkyl trong chất lỏng ion đặc trưng bằng sự có mặt của tần số hấp thụ 2975 - 2950 cm⁻¹ và nằm ở vị trí thế mono gắn trên nguyên tử N. Tần số tại vị trí 1610 - 1550 cm⁻¹ đặc trưng cho anion [CH₃COO]⁻. Như vậy, những kết quả trên đã giúp xác định một cách khá rõ ràng những đặc trưng của chất lỏng ion [BPy][Ac].

Hiệu suất phản ứng: 71.82%

Đặc trưng phổ hồng ngoại IR của [BPy][Ac] được thể hiện trong hình 3 và bảng 3.



Hình 3. Phổ IR của [BPy][NO₃]

Bảng 3. Đặc trưng phổ IR của [BPy][NO₃]

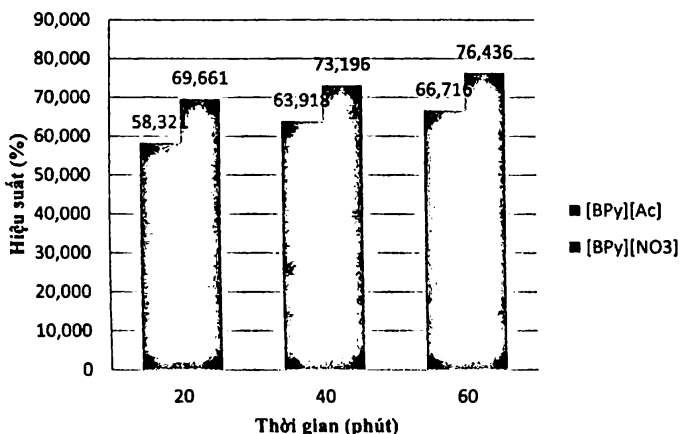
Tần số hấp thụ đặc trưng (cm ⁻¹)	Đặc trưng liên kết	Đặc trưng nhóm chức
3080 - 3010	= C - H	Đặc trưng cho dao động hóa trị nhóm =C - H trong hợp chất hydrocarbon thơm
1625 - 1430	C = C	Đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=C trong hợp chất hydrocarbon thơm.
1700 - 1600	C = N	Đặc trưng cho liên kết C = H của hydrocarbon no mạch thẳng
1 1400 - 600	C - N	Đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C - N trong hợp chất amine
2940 - 2920	C - H	Đặc trưng cho liên kết C - H của hydrocarbon no mạch thẳng
770 - 730 và 710 - 690	C - H	Đặc trưng cho một nhóm thế trong hydrocarbon thơm.
2975 - 2950	C - H	Đặc trưng cho dao động hóa trị C - H của nhóm -CH ₃ trong hydrocarbon no mạch thẳng.
1600 - 1650	- NO ₃	Đặc trưng cho - NO ₃ của gốc nitrate.

Sự có mặt của liên kết đôi C=C và liên kết C=N trong vùng hấp thụ đặc trưng cho cấu trúc vòng của hợp chất pyridine. Cấu trúc của mạch alkyl trong chất lỏng ion đặc trưng bằng sự có mặt của tần số hấp thụ 2940 - 2920 cm⁻¹ và nằm ở vị trí thế mono gắn trên nguyên tử N. Tần số tại vị trí 1660 - 1650 cm⁻¹ đặc trưng cho anion [NO₃]⁻. Như vậy, những kết quả trên đã giúp xác định một cách khá rõ ràng những đặc trưng của chất lỏng ion [BPy][NO₃]. Hiệu suất phản ứng: 64,04%.

3.3. Chiết tách lưu huỳnh bằng ILs BPy][Ac], [BPy][NO₃]

- Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất chiết tách lưu huỳnh trong dầu Diesel

Kết quả nghiên cứu được trình bày trong hình 1.

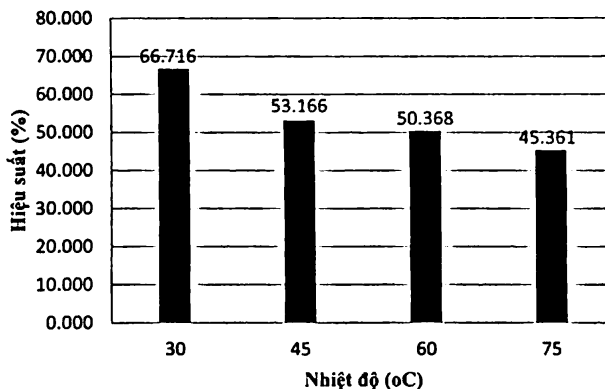


Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tách lưu huỳnh

Kết quả hình 1 cho thấy khi tăng thời gian khuấy thì hiệu suất của quá trình chiết tách lưu huỳnh tăng. Cụ thể, đối với [BPy][Ac], hiệu suất tăng từ 58,32% lên 63,918% ở 40 phút và 66,716% ở 60 phút. [BPy][NO₃] có hiệu suất tăng từ 69,661% lên 73,196% và 76,436% ở điều kiện tương tự. Nguyên nhân của việc tăng hiệu suất là do khi tăng thời gian khuấy trộn sẽ làm tăng khả năng tương tác giữa chất lỏng ion và các hợp chất lưu huỳnh, do đó khả năng lôi cuốn các hợp chất lưu huỳnh ra khỏi dầu DO tốt hơn.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chiết tách lưu huỳnh trong dầu Diesel

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tách lưu huỳnh trong dầu DO bằng chất lỏng ion [BPy][Ac] được trình bày trong hình 2.



Hình 2. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tách lưu huỳnh

Kết quả khảo sát cho thấy khi tăng nhiệt độ, hiệu suất tách lưu huỳnh giảm. Cụ thể, ở điều kiện nhiệt độ phòng, cả hai chất lỏng ion [BPy][Ac] và [BPy][NO₃] đều cho hiệu suất tách cao nhất, lần lượt là 60,088% và 70,103%. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ lên 45, 60 và 75°C, hiệu suất tách lưu huỳnh giảm dần. Điều này có thể được giải thích như sau: khi nhiệt độ tăng sẽ làm tăng tính linh động giữa chất lỏng ion và hợp chất lưu huỳnh. Do đó, các lực tương tác giữa chất lỏng ion và hợp chất lưu huỳnh giảm và làm giảm khả năng lôi cuốn hợp chất lưu huỳnh khỏi dầu diesel.

4. Kết luận

1. Tổng hợp được chất lỏng ion [BPy][Ac] và [BPy][NO₃] đi từ [BPy][Cl] bằng phương pháp khuấy từ gia nhiệt ở điều kiện thường trong môi trường nước đạt hiệu suất lần lượt là 71,823% và 64,040%.

2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết tách lưu huỳnh bằng chất lỏng ion [BPy][Ac] và [BPy][NO₃]. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất quá trình chiết đạt hiệu suất cao khi tăng thời gian chiết tại nhiệt độ phòng.

3. Sử dụng chất lỏng ion [BPy][Ac] và [BPy][NO₃] để chiết tách lưu huỳnh trong dầu diesel cho hiệu suất lần lượt là 60,088% và 70,013%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] 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, 5108-5112 .
- [2] A.Jess, J.Eßer, R.D.Rogers, K.R.Seddon (2005), "Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities", *American Chemical Society*, Washington, 83-96.
- [3] Mara G. Freire, Pedro J. Carvalho, Ana M. Fernandes, Isabel M. Marrucho, António J. Queimada c, João A.P. Coutinho (2007), "Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect", *Colloid Interface Sci.*, 314, 621-630.
- [4] S.Zhang, Q.Zhang and Z.C.Zhang (2004), "Extractivedesulfurization and denitrogenation of fuels using IonicLiquids". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004; 43: p. 614 - 622.
- [5] S.Zhang, Z.C.Zhang and Z.Zhang (2002), "Novel propertiesof ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at roomtemperature". *Green Chem*, 4(4): p. 376 - 379.

**Title: THE SYNTHETIC STUDY OF THE PYRIDINIUM BASED IONIC LIQUIDS
AND THE EFFECT OF EXTRACTION DESULFURIZATION
ON DIESEL OIL**

VU THI HONG PHUONG

Institute of Marine Economy, BaRia - VungTau University

Abstract: *The pyridinium-based ionic liquids (ILs) N-butylpyridinium acetate [BPy][Ac] and N-butyl pyridinium nitrate [BPy][NO₃] were synthesized and determined by Infra red (IR) spectroscopy. ILs has been tested for the extraction of sulfur compounds in commercial diesel oil. The results show that the sulfur extraction efficiency of [BPy][NO₃] is higher than of [BPy][Ac]. The effect of sulfur removal of the ILs increases with the highest reach at 30 degrees C. According to the results, [BPy][Ac] and [BPy][NO₃] might be used as promising solvents of extraction desulfurization on diesel oil.*

Keywords: *ionic liquids and sulfur.*