

Nghiên cứu loại lưu huỳnh trong xăng bằng phương pháp hấp phụ sử dụng zeolit X

TS. Nguyễn Anh Dũng

Trường Đại học Mở - Địa chất

ThS. Cao Thị Thu Hằng

Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Bài báo nghiên cứu quá trình hấp phụ lưu huỳnh (3-Methylthiophene (3-MT), Benzothiophene (BT)) bằng NiX. NiX được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion từ NaX. Kết quả thực nghiệm cho thấy, với cùng một thể tích mao quản, NiX có khả năng hấp phụ lưu huỳnh tốt hơn so với NaX do sự hình thành của phức π giữa lưu huỳnh và Ni^{2+} . Đường đẳng nhiệt hấp phụ của quá trình hấp phụ lưu huỳnh (3-MT và BT) bằng NiX có dạng Langmuir đơn lớp. Cấu trúc phân tử chất chứa lưu huỳnh ảnh hưởng mạnh tới khả năng hấp phụ lưu huỳnh của NiX. Lượng 3-MT hấp phụ tối đa (mmol-S/g - chất hấp phụ) nên NiX lớn hơn BT do 3-MT có kích thước phân tử nhỏ hơn. Tuy nhiên, ở vùng nồng độ cân bằng thấp, BT có ái lực hấp phụ với NiX lớn hơn 3-MT do BT có mật độ electron cao hơn trong cấu trúc phân tử.

1. Giới thiệu

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường đã trở thành mối quan tâm của mọi quốc gia trên thế giới. Việc giảm thiểu khí thải độc hại, đặc biệt là SO_x và CO_x là vấn đề sống còn để đảm bảo phát triển bền vững. Vì vậy, song song với việc nâng cao hiệu suất làm việc của động cơ thì việc sử dụng nhiên liệu sạch ngày càng được quan tâm. Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng ngày càng bị hạn chế [1, 2].

Phương pháp truyền thống để loại lưu huỳnh trong xăng là sử dụng quá trình hydrodesulfur hóa. Hiện nay, phương pháp này vẫn được sử dụng phổ biến trong hầu hết các nhà máy lọc dầu trên thế giới. Nhưng phương pháp này yêu cầu phải tiến hành ở điều kiện khắc nghiệt, áp suất và nhiệt độ cao (300 - 340°C, 20 - 100atm). Thêm vào đó, để giảm sâu hàm lượng lưu huỳnh (xuống dưới 15ppmw) thể tích thiết bị phản ứng và lượng chất xúc tác sử dụng phải tăng lên nhiều lần mới có thể đạt được yêu cầu [3]. Đồng thời, loại sâu lưu huỳnh bằng phương pháp này đối diện với nguy cơ làm giảm trị số octane của xăng. Vì vậy, việc tìm giải pháp thích hợp để loại sâu lưu huỳnh và không làm giảm trị số octane của xăng, đồng thời có tính khả thi đang là đề tài được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, phương pháp truyền thống vẫn rất có giá trị, đặc biệt trong việc loại sơ bộ lưu huỳnh trước khi tiến hành loại sâu lưu huỳnh trong xăng bằng các phương pháp khác.

Sử dụng chất hấp phụ để loại sâu lưu huỳnh là hướng đi mới rất có tiềm năng do quá trình thực hiện ở điều kiện thường [4, 5] nhưng phải tìm ra được chất hấp phụ thích hợp. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tiến hành tổng hợp chất hấp phụ NiX từ NaX bằng phương pháp trao đổi ion. Hiệu quả quá trình hấp phụ, ảnh hưởng của bản chất hợp chất chứa lưu huỳnh tới quá trình hấp phụ, mô hình quá trình hấp phụ được nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

NaX zeolit được cung cấp bởi Viện Dầu mỏ Pháp (Institut Français du Pétrole, IFP, France). $Ni(NO_3)_2$ (99%) là sản phẩm của Công ty Carlo Erba. 3-methylthiophene (3-MT, C_6H_6S , 99%) và benzothiophene (BT, C_8H_6S , 97%) được mua của Công ty Acros Organics (New Jersey, USA). Iso-octane (C_8H_{18} , 99,5%) là sản phẩm của Fimalia Carlo Erba (Milan, Italy).

Quá trình tổng hợp NiX từ NaX bằng phương pháp trao đổi ion được mô tả tóm tắt trong Hình 1.

Diện tích bề mặt và kích thước mao quản của chất hấp phụ được phân tích bằng phương pháp hấp phụ/dải hấp phụ nitơ sử dụng thiết bị SAA (Thermo Finnigan, Sorptomatic model). Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD) được tiến hành trên máy Rigaku, Rint 2200 HV. Lượng kim loại trên zeolit được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (Atomic Absorption Spectrometer - AAS) sử dụng máy Varian, SpectrAA 300.

Quá trình hấp phụ được thực hiện trong lọ nhỏ, vial, (15cm³). Tỷ lệ nhiên liệu: chất hấp phụ là 85 [6] được khuấy liên tục trong 8 giờ [7]. Khi hệ đạt cân bằng, mẫu được lấy ra và phân tích bằng máy sắc khí (HP 5890 Series 2) sử dụng detector ion hóa ngọn lửa (FID detector) và cột HP-5 (30cm x 0,32mm x 0,25mm).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp và phân tích đặc trưng mẫu chất hấp phụ

Quá trình trao đổi ion ở pha lỏng không chỉ bị giới hạn bởi cân bằng nhiệt động lực học mà còn bởi yếu tố không gian do sự hình thành quá trình solvat hóa của các cation có thể trao đổi trong môi trường nước. Một trong những phương pháp hiệu quả để khắc phục vấn đề này là tăng nhiệt độ trong quá trình trao đổi ion. Trong nghiên cứu này, nhiệt độ quá trình trao đổi ion được thay đổi từ 30 - 90°C. Ở mỗi nhiệt độ, nhóm tác giả tiến hành thí nghiệm 3 lần. Kết quả đo AAS thể hiện trên Hình 2.

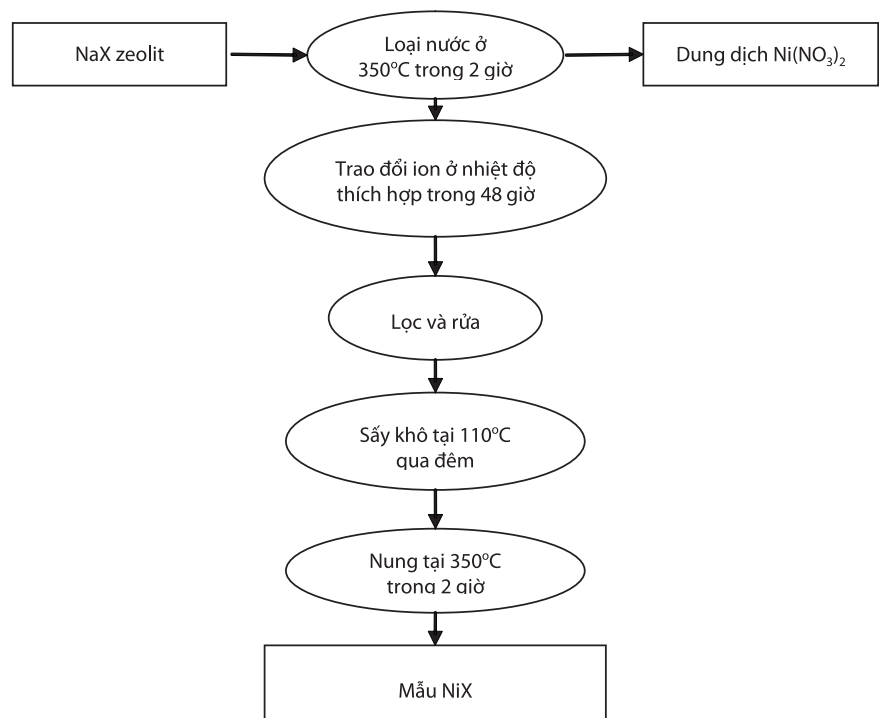
Hình 2 cho thấy lượng Ni trên zeolit tăng khi tăng nhiệt độ quá trình trao đổi ion. Nhiệt độ tăng làm tăng tốc độ khuếch tán của ion kim loại tới mao quản của zeolit. Ngoài ra, tăng nhiệt độ cũng thúc đẩy quá trình dehydration do cấu trúc zeolit dao động mạnh hơn. Tuy nhiên, tăng nhiệt độ cũng có thể gây ra hiện tượng phá vỡ cấu trúc zeolit, đặc biệt với zeolit NaX do zeolit này có tính bền nhiệt kém [8]. Vì vậy, nhóm tác giả đã tiến hành phân tích nhiễu xạ tia X và đo diện tích bề mặt bằng phương pháp hấp phụ vật lý (BET) của các mẫu trước và sau khi tiến hành trao đổi ion.

Theo kết quả ở Bảng 1, khi nhiệt độ của quá trình trao đổi ion ở 60°C và 90°C diện tích bề mặt của mẫu NiX giảm đột ngột. Kết hợp với kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu này (Hình 3), nhóm tác giả nhận thấy có sự phá vỡ cấu trúc của zeolit. Trong khi đó, ở 45°C, kết quả phân

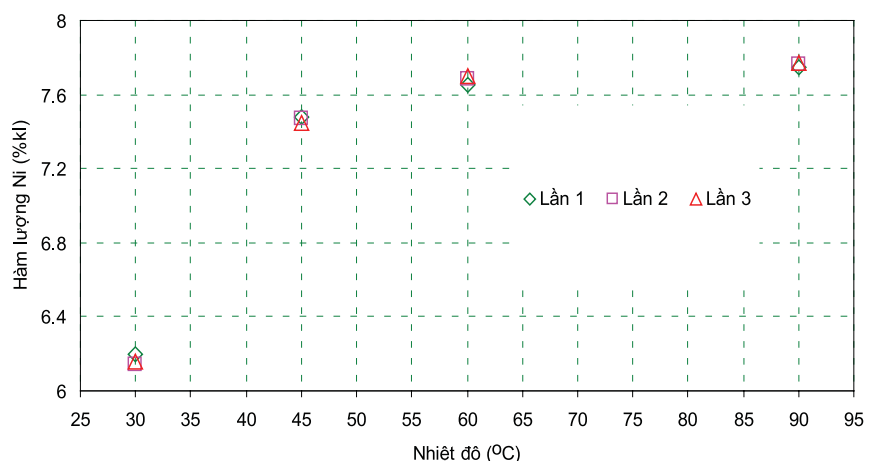
tích nhiễu xạ tia X trong Hình 3 cho thấy cấu trúc zeolit được bảo toàn. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích diện tích bề mặt. Khi tiến hành trao đổi ion ở 45°C, diện tích bề mặt của mẫu NiX thu được giảm không đáng kể so với NaX.

Căn cứ vào các kết quả trên, mẫu vật liệu NiX thu được khi tiến hành trao đổi ion ở 45°C được lựa chọn cho nghiên cứu trong bài báo này. Kết quả phân tích cấu trúc của các mẫu chất hấp phụ sử dụng phương pháp hấp phụ vật lý được trình bày trong Bảng 2.

Từ kết quả thực nghiệm tổng hợp trong Bảng 2 và 3 cho thấy, mẫu NiX có thể tích mao quản nhỏ hơn nhiều



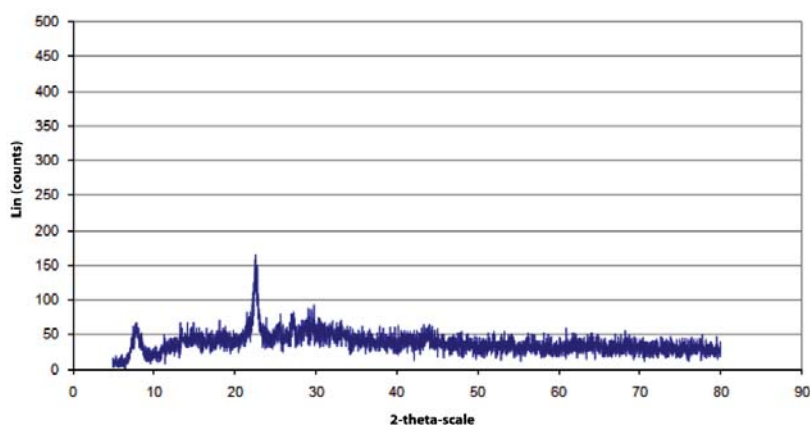
Hình 1. Sơ đồ quá trình tổng hợp mẫu chất hấp phụ bằng phương pháp trao đổi ion



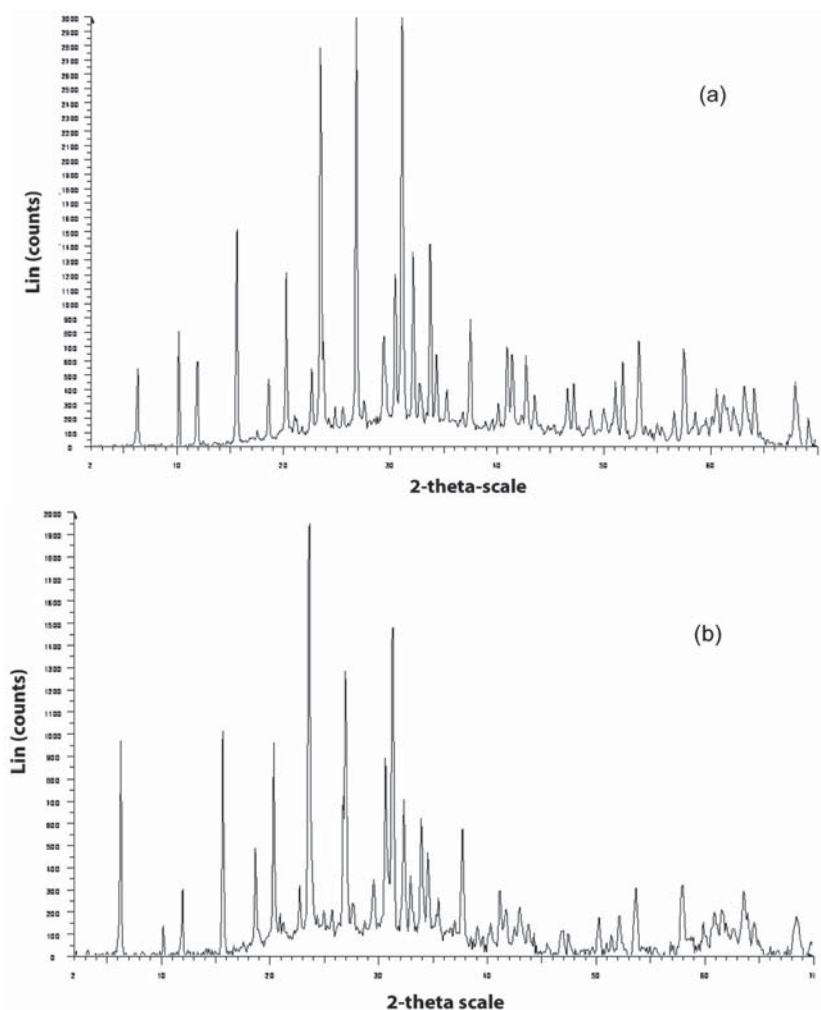
Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hàm lượng kim loại trao đổi ion

Bảng 1. Kết quả phân tích diện tích bề mặt

Mẫu, nhiệt độ tổng hợp	Diện tích bề mặt (BET, m ² /g)
NaX	639
NiX, 30°C	527
NiX, 45°C	512
NiX, 60°C	284
NiX, 90°C	251



Hình 3. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X mẫu NiX được tổng hợp ở 90°C



Hình 4. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X: (a) NaX và (b) NiX (7,48wt Ni) tổng hợp tại 45°C

so với NaX. Ni có kích thước lớn hơn Na nên trong mao quản của zeolit, Ni chiếm nhiều không gian hơn, do đó làm giảm thể tích mao quản của mẫu.

3.2. Hấp phụ loại lưu huỳnh trong xăng

Theo nhiều nghiên cứu, các chất chứa lưu huỳnh trong xăng thường là các hợp chất của thiophen, điển hình là 3-methylthiophene (3-MT) và Benzothiophene (BT). Đồng thời, việc sử dụng iso-octane làm cấu tử để mô phỏng xăng trong quá trình thí nghiệm cũng được sử dụng rộng rãi [3, 4, 9, 10]. Chính vì vậy, chúng tôi sử dụng 3-MT trong iso-octane và BT trong iso-octane làm nguyên liệu để nghiên cứu khả năng hấp phụ chọn lọc lưu huỳnh của NiX. Hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu được thay đổi từ 500 - 2.500ppmw.

Để đánh giá khả năng hấp phụ lưu huỳnh trong xăng của NiX cũng như ảnh hưởng của hàm lượng Ni tới khả năng hấp phụ lưu huỳnh, 3 mẫu NiX có hàm lượng Ni khác nhau được tổng hợp. Dựa vào kết quả thí nghiệm từng mẫu, nhóm tác giả đã tiến hành xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ 3-MT và BT trong iso-octane của các mẫu NiX với hàm lượng Ni khác nhau dựa vào lượng lưu huỳnh hấp phụ và nồng độ cân bằng (nồng độ lưu huỳnh trong nhiên liệu khi hệ đạt trạng thái cân bằng).

Điều thú vị là đường đẳng nhiệt hấp phụ của cả 3-MT và BT trong iso-octane đều khớp với đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả quá trình hấp phụ đơn lớp. Phương trình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir tương ứng là [9, 11]:

$$Q_s = \frac{Q_{max} b C_s}{1 + b C_s} \quad (1)$$

Hoặc dưới dạng:

$$\frac{C_s}{Q_s} = \frac{C_s}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} b} \quad (2)$$

Trong đó: Q_s và Q_{max} lần lượt là lượng lưu huỳnh hấp phụ (mmol-S/g - chất hấp phụ) và lượng lưu huỳnh hấp phụ tối đa (mmol-S/g - chất hấp phụ); C_s là nồng độ cân bằng (mmol-S/g - xăng); b là hằng số hấp phụ lưu huỳnh (g- xăng/mmol-S).

Từ phương trình (2) có thể xác định được các giá trị b và Q_{max} bằng phương pháp bình phương cực tiểu giữa C_s/Q_s và C_s . Kết quả thu được được tổng hợp trong Bảng 3 và 4.

Sau khi xác định được giá trị của Q_{max} và b như trong Bảng 3 và 4, nhóm tác giả tiến hành xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ 3-MT và BT trong iso-octane của các mẫu vật liệu dựa vào các giá trị Q_{max} và b vừa tìm được.

Để so sánh khả năng hấp phụ lưu huỳnh của mẫu NiX với mẫu NaX cần xét trên cùng một đơn vị thể tích mao quản. Kết quả tính toán xác định lượng lưu huỳnh hấp phụ trên một đơn vị thể tích mao quản chất hấp phụ sử dụng thể tích V_{μ} - Dubinin trong Bảng 2 được thể hiện trên Hình 5 và 6. Rõ ràng, trên cùng một đơn vị thể tích, đối với cả 3-MT và BT, NiX có khả năng hấp phụ tối đa cao hơn (Q_{max}) so với NaX. Điều này có thể được lý giải bởi sự hình thành phức π giữa Ni^{2+} và lưu huỳnh [9] do Na^+ không có khả năng tạo thành phức π với lưu huỳnh.

Hình 5 cho thấy NaX có khả năng hấp phụ 3-MT tốt hơn so với NiX mặc dù Q_{max} của NaX nhỏ hơn Q_{max} của NiX. Trong trường hợp này ảnh hưởng của yếu tố không gian của vật liệu hấp phụ đóng vai trò quan trọng hơn ái lực hấp phụ do kích thước phân tử của 3-MT nhỏ. Khi diện tích bề mặt giảm, đối với mẫu NiX, khả năng tiếp cận của 3-MT tới tâm hấp phụ giảm đi nên làm giảm khả năng hấp phụ. Ngược lại, kết quả trên Hình 6 cho thấy NiX có khả năng hấp phụ BT tốt hơn so với NaX. BT có kích thước phân tử lớn nên khả năng tiếp cận tới tâm hấp phụ của chúng giảm do ảnh hưởng của yếu tố không gian. Trong trường hợp này, vai trò của ái lực hấp phụ tăng lên dẫn tới NiX có khả năng hấp phụ BT tốt hơn NaX. Khi nồng độ BT càng tăng càng thấy rõ vai trò của ái lực hấp phụ, khả năng hấp phụ của NiX tốt hơn nhiều so với NaX.

Hình 7 và 8 cho thấy lượng lưu huỳnh hấp phụ trên các mẫu NiX có hàm lượng Ni khác nhau không có nhiều sự khác biệt về hình dáng nhưng trong phạm vi khảo sát, lượng Ni trên chất hấp phụ đóng vai trò quan trọng đến khả năng hấp phụ hợp chất chứa lưu huỳnh.

Trong trường hợp hấp phụ 3-MT (Hình 7), có thể thấy mặc dù mẫu 5,22%kl NiX có hàm lượng Ni cao hơn so với mẫu 2,61%kl NiX nhưng khả năng hấp phụ 3-MT lại thấp hơn, mẫu 7,48%kl NiX có khả năng hấp phụ cao nhất. Như

Bảng 2. Kết quả đo hấp phụ vật lý

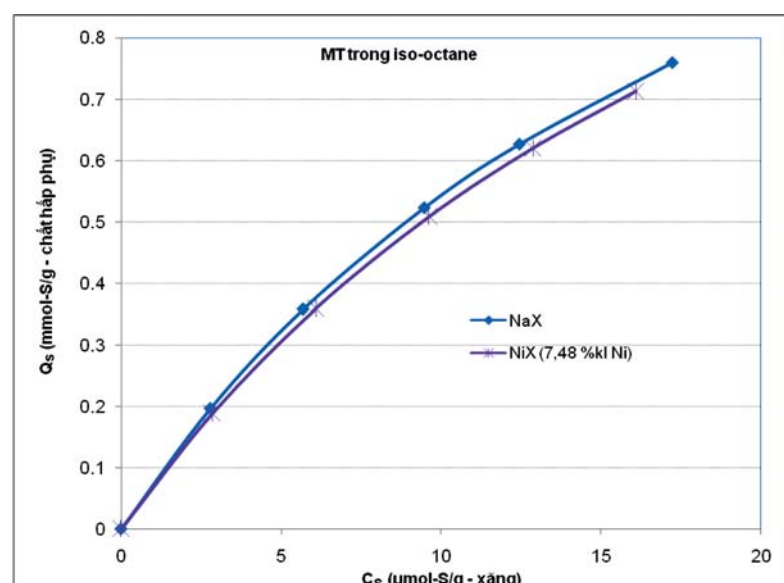
Tính chất	NaX	NiX (7,48%wt Ni)
Diện tích bề mặt (m ² /g)	619	512
V _μ (t-plot) (cm ³ /g)	0,235	0,086
V _μ (Dubinin) (cm ³ /g)	0,249	0,139

Bảng 3. Hệ số của phương trình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir 3-MT trong iso-octane

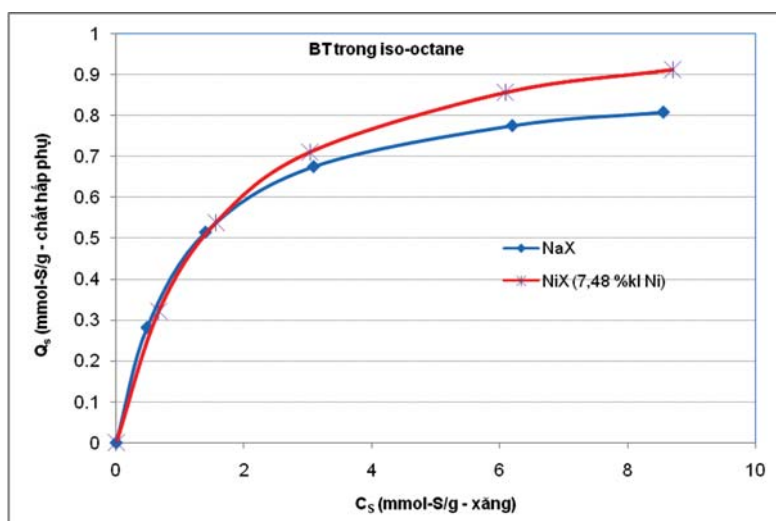
Chất hấp phụ	Q_{max} (mmol-S/g - chất hấp phụ)	b (g-xăng/mmol-S)
NaX	1,6998	0,0468
NiX (2,61%wt Ni)	1,6866	0,0474
NiX (5,22%wt Ni)	1,7467	0,0419
NiX (7,48%wt Ni)	1,7768	0,0416

Bảng 4. Hệ số của phương trình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir BT trong iso-octane

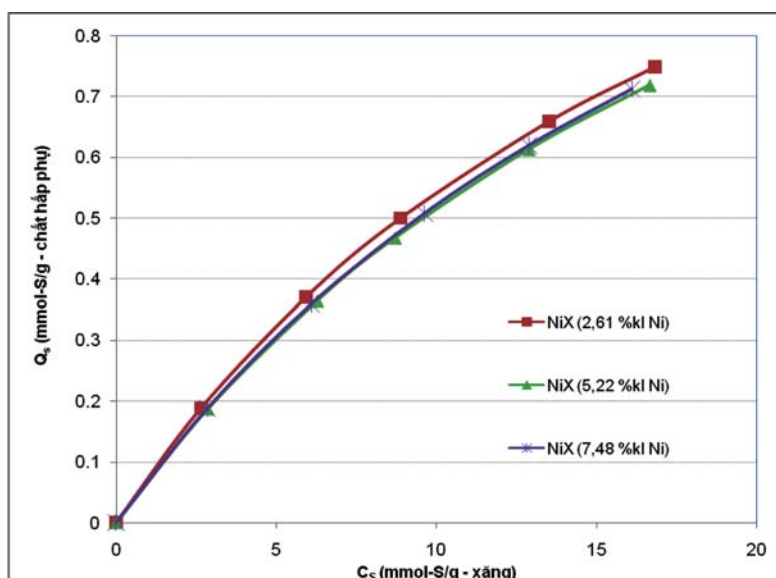
Chất hấp phụ	Q_{max} (mmol-S/g - chất hấp phụ)	b (g-xăng/mmol-S)
NaX	0,9088	0,9334
NiX (2,61%wt Ni)	1,0705	0,5070
NiX (5,22%wt Ni)	1,0641	0,5623
NiX (7,48%wt Ni)	1,0746	0,6044



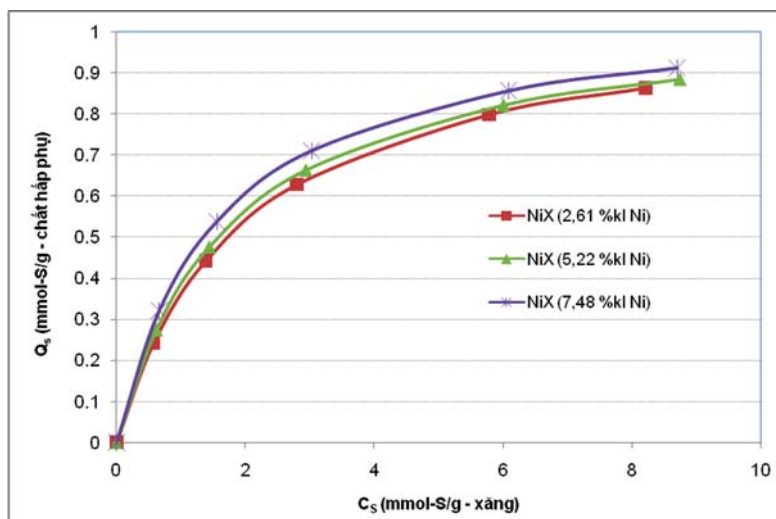
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ 3-MT trong iso-octane



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ BT trong iso-octane



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ 3-MT trong iso-octane



Hình 8. Đường đẳng nhiệt hấp phụ BT trong iso-octane

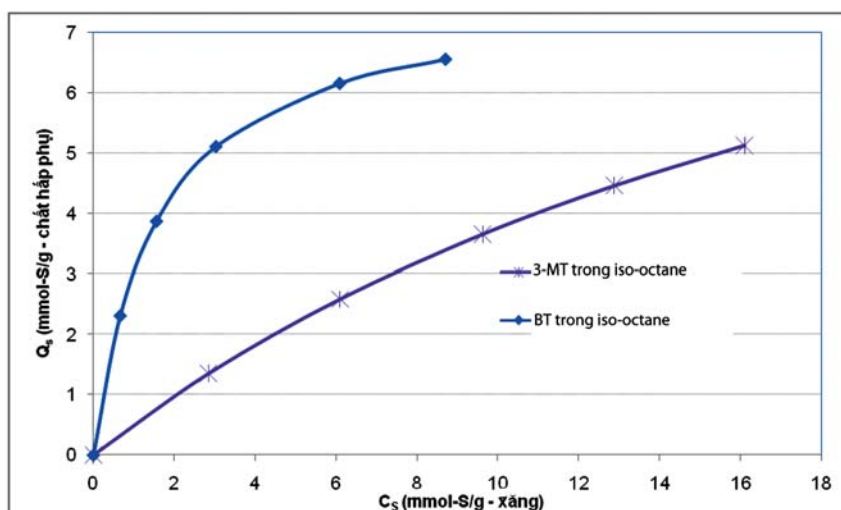
phân tích ở trên, đối với quá trình hấp phụ 3-MT, do kích thước nhỏ của 3-MT nên ảnh hưởng của yếu tố không gian của vật liệu hấp phụ trong một giới hạn nhất định đóng vai trò quan trọng hơn yếu tố ái lực hấp phụ của vật liệu hấp phụ. Ở mẫu 5,22%kl NiX, sự phân bố Ni ở vị trí thích hợp để 3-MT tiếp xúc được trong quá trình hấp phụ thấp hơn mẫu 2,61%kl NiX. Tuy nhiên, phương pháp hấp phụ hóa học dùng CO hoặc H₂ không lý giải được giả thuyết thứ hai do cả CO và H₂ đều có kích thước phân tử nhỏ hơn 3-MT nên CO (và H₂) có thể “nhìn thấy” các Ni ở các vị trí mà 3-MT không thể (vì vậy, để giải thích cụ thể hiện tượng này cần nghiên cứu sâu hơn). Đối với quá trình hấp phụ BT (Hình 8), khả năng hấp phụ tăng dần với hàm lượng Ni. Với BT, do kích thước phân tử lớn nên ái lực hấp phụ đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ BT lên NiX, vì vậy khả năng hấp phụ BT tăng với hàm lượng Ni.

Hình 9 mô tả ảnh hưởng của cấu trúc phân tử chất chứa lưu huỳnh tới khả năng hấp phụ của NiX (7,48%wt Ni). Rõ ràng, các cấu tử khác nhau có khả năng hấp phụ lên NiX (7,48%wt) khác nhau. Do kích thước phân tử của 3-MT nhỏ hơn BT nên khi hấp phụ lên NiX (7,48%wt), 3-MT có Q_{max} lớn hơn rất nhiều so với BT, khoảng 1,6 lần (Bảng 3 và 4). Tuy nhiên, ở vùng nồng độ cân bằng thấp, đường đẳng nhiệt hấp phụ BT trên NiX (7,48%wt) dốc hơn so với đường đẳng nhiệt hấp phụ của 3-MT trên NiX (7,48%wt). Như vậy, ái lực hấp phụ lên NiX (7,48%wt) của BT cao hơn nhiều so với 3-MT. Điều này được lý giải bởi cấu trúc phân tử của BT gồm 2 vòng thơm nên có mật độ electron cao hơn so với 3-MT (có 1 vòng thơm). Do vậy, BT có khả năng tạo phức π với Ni trong cấu trúc zeolit tốt hơn so với 3-MT.

4. Kết luận

Qua nghiên cứu này, nhóm tác giả rút ra một số kết luận sau:

- Đã tổng hợp thành công NiX từ NaX có diện tích bề mặt lớn và có khả năng hấp phụ lưu huỳnh tốt;



Hình 9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của NiX zeolit (7,48%wt Ni) với các cấu tử chứa lưu huỳnh khác nhau trong iso-octane

- Quá trình hấp phụ 3-MT và BT trong iso-octane lên NiX (2,61; 5,22 và 7,48%wt) và NaX tuân theo quy luật hấp phụ Langmuir đơn lớp;
- Với cùng một đơn vị thể tích mao quản, NiX có khả năng hấp phụ lưu huỳnh tối đa tốt hơn nhiều so với NaX do sự hình thành của phức π giữa lưu huỳnh và Ni^{2+} ;
- Hàm lượng lưu huỳnh ảnh hưởng rõ tới khả năng hấp phụ, đặc biệt trong trường hợp hấp phụ BT, khả năng hấp phụ tăng dần với sự tăng hàm lượng kim loại trên mẫu NiX;
- Cấu trúc phân tử chất chứa lưu huỳnh ảnh hưởng mạnh tới khả năng hấp phụ lưu huỳnh của mẫu NiX (7,48%wt). Lượng lưu huỳnh bị hấp phụ tối đa (mmol-S/g-chất hấp phụ) của 3-MT lớn hơn so với BT do có kích thước phân tử nhỏ hơn. Tuy nhiên, ở vùng nồng độ cân bằng thấp BT có ái lực hấp phụ với NiX lớn hơn 3-MT do cấu trúc phân tử có mật độ electron cao hơn.

Tài liệu tham khảo

1. A.J.Hernandez-Maldonado and R.T.Yang. *Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I) - Y zeolites*. Industrial & Engineering Chemistry Reserch. 2003; 42: p. 3103 - 3110.
2. I.V.Babich and J.A.Moulijn. *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review-Fuel*. 2003; 82: p. 607 - 631.
3. X.Ma, S.Velu, J.H.Kim and C.Song. *Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over*

solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications. Applied Catalysis B: Environmental. 2005; 56: p. 137 - 147.

4. X.Ma, L.Sun and C.Song. *A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications*. Catalysis Today. 2002; 77: p. 107 - 116.

5. X.Ma and C.Song. *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. Applied Catalysis B: Environmental. 2002; 41: p. 207 - 238.

6. J.Chansa. *Removal of sulfur compounds from transportation fuels by adsorption*. The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand. 2004.
7. S.Pringprayong. *Adsorptive removal of sulfur compounds from transportation fuels using zeolitic adsorbents*. The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand. 2006.
8. S.M.Auerbach, K.A.Carrado, P.K. Dutta. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker. 2003.
9. A.J.Hernandez-Maldonado, F.H.Yang, G.Qi and R.T.Yang. *Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites*. Applied Catalysis B: Environmental. 2005; 56, p. 111 - 126.
10. V.M.Bhandari, C.H.Ko, J.G.Park, S.S.Han, S.H.Cho and J.N.Kim. *Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites*. Chemical Engineering Science. 2006; 61: p. 2599 - 2608.
11. A.Chicaa, K.Strohmaier and E.Iglesia. *Adsorption, desorption, and conversion of thiophene on H-ZSM5*. Langmuir. 2004; 20: p. 10982 - 10991.