

# Tổng hợp một số chất lỏng ion dạng bisunfat ứng dụng để tách lưu huỳnh trong dầu diesel

TS. Bùi Thị Lệ Thủy

Trường ĐH Mở - Địa chất Hà Nội

## Tóm tắt

**Các chất lỏng ion (IL) n-butyl metyl imidazol hydrosunfat ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) và n-butyl pyridin hydrosunfat ([BPy][HSO<sub>4</sub>]) đã được tổng hợp và sử dụng làm dung môi cho quá trình chiết các hợp chất lưu huỳnh trong dầu diesel thương phẩm. Chất lỏng ion n-butyl metyl imidazol hydrosunfat có khả năng chiết lưu huỳnh cao hơn một chút so với chất lỏng ion n-butyl pyridin dihydrosunfat. Hiệu suất chiết lưu huỳnh đạt 98,5% và 96% tương ứng sau 6 lần chiết (tỷ lệ IL/dầu = 1:1, 25°C). Quá trình được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất thường, không cần sử dụng hydro. Sau khi tái sinh bằng cách chiết với dung môi thích hợp, chất lỏng ion được sử dụng lại, khả năng chiết của chất lỏng ion giảm không đáng kể.**

## 1. Giới thiệu

Trong dầu mỏ luôn tồn tại các hợp chất chứa lưu huỳnh. Các chất này là những chất không mong muốn trong quá trình chế biến cũng như sử dụng dầu mỏ và các sản phẩm của nó. Lưu huỳnh trong dầu thô, khi chế biến sẽ gây ăn mòn thiết bị, gây ngộ độc xúc tác, gây ô nhiễm môi trường. Lưu huỳnh trong nhiên liệu, khi cháy sẽ tạo ra khí SO<sub>x</sub>, gây ô nhiễm môi trường (mưa axit), ăn mòn động cơ, ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Vì vậy, cần phải loại lưu huỳnh ra khỏi dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ.

Ngày nay, quy định của các nước trên thế giới về hàm lượng lưu huỳnh tối đa trong nhiên liệu ngày càng ngặt nghèo. Thực tế, khối thải động cơ không chứa lưu huỳnh tức là nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh xấp xỉ bằng không sẽ được kêu gọi trên toàn thế giới [1, 2]. Loại bỏ lưu huỳnh từ nhiên liệu vận tải đã trở thành một thử thách kỹ thuật lớn mà nhà máy lọc dầu phải đối mặt.

Quá trình loại lưu huỳnh hiện đang sử dụng là hydrodesunfua hóa. Trong quá trình này, các hợp chất chứa lưu huỳnh được chuyển thành H<sub>2</sub>S và các hydrocacbon tương ứng sử dụng chất xúc tác dựa trên CoMo hoặc NiMo. Điều kiện phản ứng thường dùng là 350°C và áp suất hydro là 30 - 100 bar. Điều kiện này đòi hỏi hệ thiết bị phản ứng chịu áp suất cao và chi phí đầu tư cao để tách H<sub>2</sub>S ra khỏi dầu.

Hoạt tính của hợp chất lưu huỳnh trong quá trình hydrodesunfua hóa phụ thuộc vào cấu trúc phân tử. Các hợp chất chứa lưu huỳnh điển hình trong nhiên liệu vận tải được chỉ ra ở Hình 1 [3].

Trong khi các hợp chất dạng paraffin như thiol (1), sunfua (2) và disunfua (3) được chuyển hóa tương đối dễ dàng thì các hợp chất vòng, đặc biệt là vòng thơm chứa lưu huỳnh như thiophen (4) hoặc dibenzothiophen (5) kém hoạt động trong quá trình hydrodesunfua hóa. Các hợp chất dibenzothiophen (6), metyldibenzothiophen (7), 4, 6 - dimetyldibenzothiophen (8) và các hợp chất lưu huỳnh có nhiều nhóm thế ankyt lại khó chuyển hóa hơn nữa.

Vì vậy, công nghệ hydrodesunfua hóa bị hạn chế hoặc cần chi phí cao cho quá trình loại sâu lưu huỳnh, đặc biệt là loại sâu lưu huỳnh trong dầu diesel và một số phân đoạn trung bình như dầu nhiên liệu. Vì dầu này chứa hàm lượng các hợp chất lưu huỳnh thơm đa vòng cao hơn các phân đoạn nhẹ nên luôn đòi hỏi điều kiện áp suất và thời gian lưu lớn.

Một số phương pháp loại sâu lưu huỳnh không sử dụng hydro đang được nghiên cứu như: oxy hóa loại sâu lưu huỳnh, sinh học, hấp phụ chọn lọc, ankyt hóa loại lưu huỳnh... [4 - 9]

Một phương pháp mới đang được quan tâm là phương pháp chiết sử dụng chất lỏng ion (hợp chất có



nhệt độ nóng chảy nhỏ hơn 100°C). Chất lỏng ion có tính chất vật lý và hóa học phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo của các cation và anion tạo nên chúng. Các tính chất này có thể điều chỉnh được, nhờ đó mà chất lỏng ion có phạm vi ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: điện hóa [10], màng tách [11], xúc tác hóa học [12], hóa sinh [13], polyme [14], dung môi cho các phản ứng và quá trình... Chất lỏng ion bền với nhiều loại hóa chất, có áp suất hơi bão hòa rất nhỏ (gần như không đo được) và có khả năng tái sinh cao nên chúng được xem là dung môi và xúc tác thân thiện môi trường (green solvents và catalysts; green chemistry).

Các hợp chất này được xem là dung môi thích hợp để loại lưu huỳnh trong nhiên liệu. Việc sử dụng chúng làm dung môi rất thuận tiện, vì chúng có khả năng cộng kết với dung môi cao và rất dễ tách pha. Chất lỏng ion đã được nghiên cứu sử dụng làm dung môi cho nhiều quá trình tách khác nhau như: chưng cất chiết; hấp phụ lên vật liệu màng để tách amin, morpholin, khí CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>...; chiết lỏng - lỏng...

Một số chất lỏng ion đã thể hiện hoạt tính cao khi chiết lưu huỳnh và có khả năng tái sinh được [10 - 14]. 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 mà hoàn toàn không tan trong nhiên liệu.

Trong nghiên cứu này, các chất lỏng ion n-butyl methyl imidazol hydrosunfat ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) và n-butyl pyridin hydrosunfat ([BPy][HSO<sub>4</sub>]) được tổng hợp và sử dụng để tách lưu huỳnh trong dầu diesel thương phẩm của Việt Nam. Khả năng tái sử dụng của chất lỏng ion cũng được nghiên cứu.

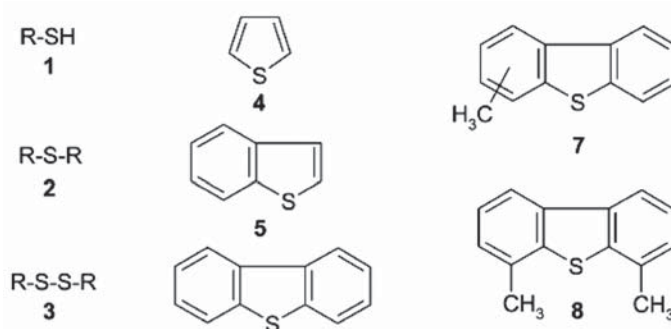
## 2. Thực nghiệm

Dầu diesel chứa 498ppm lưu huỳnh của Việt Nam.

Metyl imidazol 99,5%, N-butyl bromua

99,5% mua của Công ty Hóa chất Merk Schuchardt OHG, Đức. Pyridin 99,5%, xyclohexan 99,5%, etyl axetat 99,5%, axit sunfonic 98%, được mua của Nhà máy Hóa chất Quangdong Quanghua, Trung Quốc.

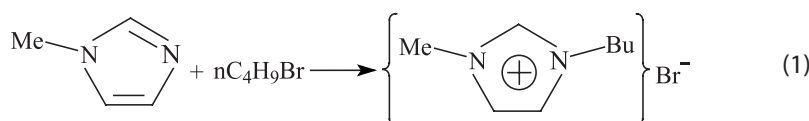
Tất cả đều được sử dụng không qua tinh chế thêm.



Hình 1. Các hợp chất chứa lưu huỳnh điển hình trong nhiên liệu động cơ

### 2.1. Tổng hợp chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] (Phương trình phản ứng (1) và (2))

- Tổng hợp n-butyl methyl imidazol bromua ([BMIM][Br])



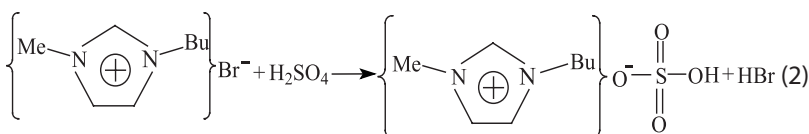
(Me: metyl; Bu: n-butyl)

Nhỏ từ từ n-butyl bromua vào bình cầu 500ml chứa metyl imidazol và xyclohexan. 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. Hiệu suất phản ứng đạt 98%.

- Tổng hợp n-butyl methyl imidazol bisunfat ([BMIM][HSO<sub>4</sub>])

Nhỏ giọt từ từ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vào bình cầu 500ml chứa [BMIM][Br]. Khuấy, gia nhiệt ở nhiệt độ 80°C trong 30 giờ để loại HBr ở áp suất thường sau đó thực hiện ở áp suất thấp để loại triệt để hơn. Hiệu suất phản ứng đạt 80%.

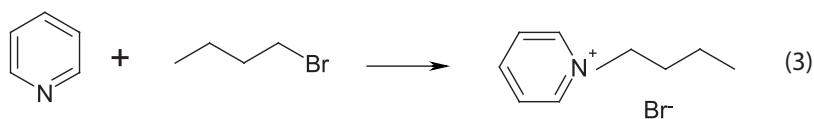
Phản ứng:



(Me: metyl; Bu: n-butyl)

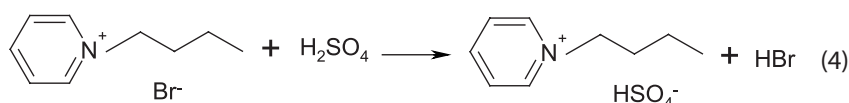
### 2.2. Tổng hợp chất lỏng ion [BPy][HSO<sub>4</sub>] (Phương trình phản ứng (3) và (4))

- Tổng hợp N-butyl pyridin bromua ([BPy][Br])



Nhỏ từ từ n-butyl bromua vào bình cầu 500ml chứa pyridin và xyclohexan. Sau đó khuấy và gia nhiệt ở 70°C trong 48 giờ. Lọc lấy kết tủa và rửa sạch 2 lần bằng dung môi etyl axetat. Sau đó đem chất rắn sấy chân không để đuổi nguyên liệu và dung môi thừa. Chất rắn thu được có màu trắng đục, nóng chảy ở nhiệt độ 75°C. Hiệu suất phản ứng đạt 97%.

- Tổng hợp N-butyl pyridin bisunfat ([BPy][HSO<sub>4</sub>])



Thực hiện tương tự như quá trình tổng hợp [BMIM][HSO<sub>4</sub>]. Sản phẩm thu được là chất lỏng có màu nâu đỏ, sánh ở nhiệt độ thường. Hiệu suất phản ứng đạt 79%.

### 2.3. Chiết loại lưu huỳnh bằng IL

Cho dầu diesel và chất lỏng ion vào một cốc thủy tinh, khuấy trong 50 phút ở nhiệt độ phòng. 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 lưu huỳnh sau khi chiết được định lượng bằng phương pháp ASTM D 5453 - 08 [15].

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

### 2.4. Tái sử dụng chất lỏng ion

Cho chất lỏng ion sau khi đã chiết vào một bình tam giác trong đó đã có sẵn etyl axetat (hoặc xyclohexan), tỷ lệ thể tích giữa IL 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, sau đó loại bỏ etyl axetat 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 lưu huỳnh trong dầu.

## 3. Kết quả và thảo luận

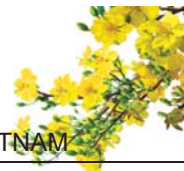
### 3.1. Khả năng chiết lưu huỳnh sử dụng chất lỏng ion

Dầu diesel thương phẩm của Việt Nam được chiết lặp lại nhiều lần với các chất lỏng [BMIM][HSO<sub>4</sub>] và [BPy][HSO<sub>4</sub>] tổng hợp được. Kết quả trình bày ở Bảng 1, Hình 2 và 3 cho thấy hàm lượng lưu huỳnh trong dầu ban đầu là 498ppm đã giảm nhanh qua các lần chiết và sau 6 lần chiết đã giảm xuống còn 8ppm khi chiết bằng [BMIM][HSO<sub>4</sub>] và 19ppm khi chiết bằng [BPy][HSO<sub>4</sub>], với hiệu suất chiết 98,5% và 96% tương ứng. Như vậy, chỉ sau 5 - 6 lần chiết lặp lại với các chất lỏng ion thì hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel đã giảm xuống < 10ppm. Nếu chiết lặp lại nhiều hơn nữa thì có thể đưa hàm lượng lưu huỳnh gần đến không để đáp ứng nhu cầu ngày càng khắt khe về hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu.

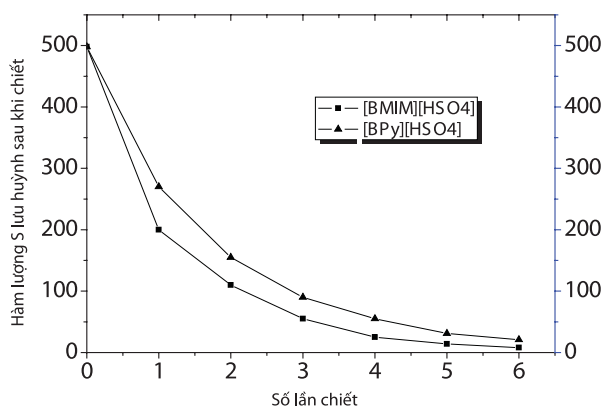
Khả năng chiết lưu huỳnh dựa trên cơ sở là chất lỏng ion hòa tan tốt các hợp chất lưu huỳnh mà không hòa tan dầu hay tan vào trong dầu. Áp lực cao của chất lỏng ion có tính phân cực cao với các hợp chất lưu huỳnh trong dầu có thể giải thích là do liên kết hydro giữa nguyên tử hydro của hợp chất mercaptan với dị tố ở vòng thơm của chất lỏng ion và do tương tác π-π giữa vòng thơm của chất lỏng ion và vòng

**Bảng 1.** Hiệu suất chiết loại lưu huỳnh của các chất lỏng ion (25°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1)

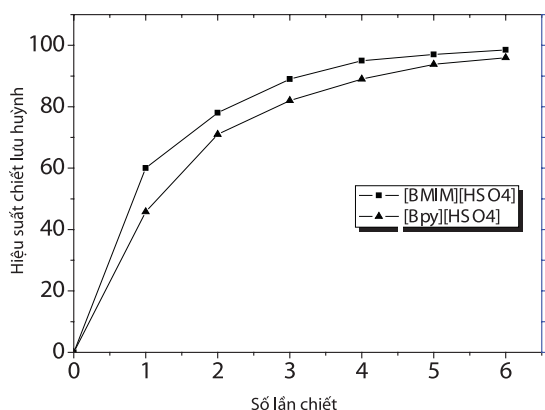
Chất lỏng ion	[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]		[BPy][HSO <sub>4</sub> ]	
	Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu (ppm kl)	Hiệu suất chiết (% kl)	Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu (ppm kl)	Hiệu suất chiết (% kl)
Số lần chiết				
0	498	0	498	0
1	200	60	270	45,8
2	110	78	155	71
3	55	89	90	82
4	25	95	55	89
5	14	97	31	93,8
6	8	98,5	19	96



thơm của thiophen, benzothiophen, dibenzothiophen và các dẫn xuất.



**Hình 2.** Hàm lượng lưu huỳnh còn lại trong mẫu dầu sau khi chiết lặp lại với các chất lỏng ion (25°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1)



**Hình 3.** Hiệu suất chiết lưu huỳnh bằng các chất lỏng ion (25°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1)

Hiệu suất chiết của chất lỏng ion [BPy][HSO<sub>4</sub>] thấp hơn so với [BMIM][HSO<sub>4</sub>]. Điều này có thể do hai nguyên nhân. Thứ nhất, hai chất lỏng ion này có anion giống nhau (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), nếu so sánh các cation thì cation gốc imidazol có kích thước không gian nhỏ hơn (vòng 5 cạnh) còn cation gốc pyridin thì lớn hơn (vòng 6 cạnh), do đó các cation gốc imidazol có độ chọn lọc cao với lưu huỳnh cao hơn. Thứ hai, chất lỏng ion gốc pyridine có độ nhớt cao hơn, điều này gây khó khăn cho việc trộn lẫn chất lỏng ion và dầu, làm giảm hiệu suất chiết.

Quá trình được thực hiện đơn giản ở nhiệt độ thường và áp suất thường, sự tách pha dễ dàng, không cần sử dụng hydro. Do đó, công nghệ đơn giản và chi phí thấp hơn so với các phương pháp xử lý bằng hydro đang sử dụng.

Các kết quả này chứng tỏ chất lỏng ion là một dung môi phù hợp để loại sâu lưu huỳnh. Các hợp chất này có khả

năng hòa tan tốt các hợp chất lưu huỳnh, đặc biệt cả các hợp chất khó loại bằng các phương pháp hydrodesulfur hóa thông thường như benzothiophen, dibenzothiophen và dẫn xuất của chúng. Dầu diesel không bị hòa tan nên dễ tách ra khỏi chất lỏng ion sau khi chiết.

### 3.2. Khả năng tái sử dụng chất lỏng ion

Trong nghiên cứu này, chất lỏng ion sau khi sử dụng để chiết các hợp chất lưu huỳnh trong dầu được tái sinh bằng dung môi xyclohexan và etyl axetat. Sau khi tái sinh bằng cách chiết với lượng dung môi phù hợp, chất lỏng ion lại được dùng để chiết lưu huỳnh trong dầu diesel.

Kết quả của sự loại lưu huỳnh của chất lỏng ion sau khi tái sinh bằng dung môi etyl axetat và xyclohexan được thể hiện trong Bảng 2.

Từ kết quả trên cho thấy hiệu suất chiết loại lưu huỳnh của dầu diesel với chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] tái sinh bằng dung môi axetat là 54% và bằng dung môi xyclohexan là 52%, trong khi chiết với chất lỏng ion mới là 60%. Hiệu suất chiết loại lưu huỳnh của dầu diesel với chất [BPy][HSO<sub>4</sub>] tái sinh bằng dung môi axetat là 40,7% và bằng dung môi xyclohexan là 39,4%, trong khi chiết với chất lỏng ion mới là 45,8%.

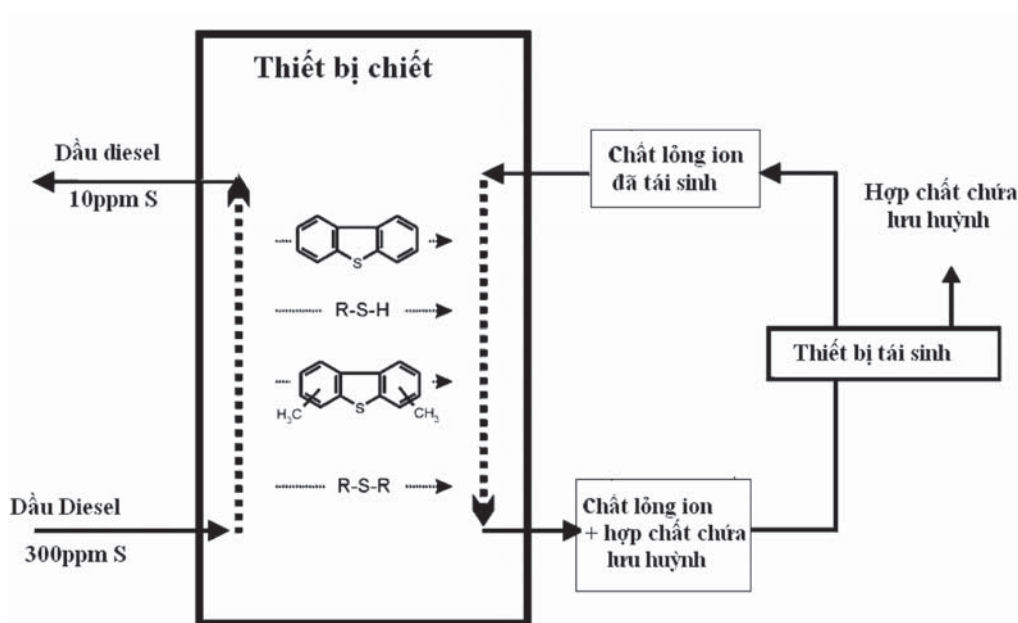
Tái sinh chất lỏng ion bằng dung môi etyl axetat cho hiệu suất loại lưu huỳnh cao hơn một chút so với tái sinh bằng dung môi xyclohexan. Xyclohexan và etyl axetat đều là những chất dễ tìm ở Việt Nam, có nhiệt độ sôi và giá thành tương đương nhau. Xyclohexan là chất dễ cháy nổ và độc hại đến sức khỏe con người. Do đó, dùng etyl axetat làm dung môi tái sinh chất lỏng ion thì thuận lợi hơn.

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. Sự giảm hiệu suất chiết có thể do các hợp chất lưu huỳnh đã hòa tan vào chất lỏng ion khó có thể tách hoàn toàn bằng dung môi, vì quá trình chiết là một quá trình cân bằng. Như vậy, với các quá trình liên tục người ta có thể tính toán tái sinh chất lỏng ion một cách hợp lý để tiết kiệm chi phí. Với quá trình gián đoạn, lấy chất lỏng ion của bước chiết thứ hai làm dung môi chiết bước một cho mẻ dầu sau. Để thực hiện quá trình liên tục cần nghiên cứu kỹ (có thể mô phỏng trên máy tính) để giảm chi phí cho dung môi.

Dung môi etyl axetat hoặc xyclohexan có thể được thu hồi dễ dàng bằng cách chưng cất do chúng có nhiệt độ sôi thấp hơn các hợp chất lưu huỳnh.

**Bảng 2.** Hiệu suất loại lưu huỳnh của các chất lỏng ion trước và sau tái sinh (25°C, 50 phút, tỷ lệ IL/dầu = 1:1, chiết 1 lần, hàm lượng lưu huỳnh trong dầu ban đầu = 498ppm)

Dung môi sử dụng để tái sinh IL	[BMIM]/HSO <sub>4</sub>		[BPy]/HSO <sub>4</sub>	
	Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu (ppm kl)	Hiệu suất chiết (% kl)	Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu (ppm kl)	Hiệu suất chiết (% kl)
IL mới	200	60	270	45,8
Xyclohexan	230	52	295	39,4
Etyl axetat	239	54	302	40,7



**Hình 4.** Quy trình chiết lưu huỳnh bằng chất lỏng ion [3] (các con số chỉ mang tính chất minh họa)

Khả năng tái sinh cao của chất lỏng ion càng cho thấy tính chất ưu việt của chúng khi sử dụng làm dung môi chiết lưu huỳnh trong dầu. Trong công nghiệp có thể chuyển quá trình chiết gián đoạn lặp lại trong nghiên cứu này thành quá trình chiết liên tục trong tháp chiết để tiết kiệm thời gian, dung môi và kinh phí đồng thời cũng loại được lưu huỳnh triệt để hơn. Sơ đồ tổng quát của quá trình chiết được trình bày ở Hình 4 [3].

#### 4. Kết luận

Các chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] và [BPy][HSO<sub>4</sub>] tổng hợp được có khả năng loại lưu huỳnh trong dầu diesel thương phẩm của Việt Nam. Trong đó, [BMIM][HSO<sub>4</sub>] có khả năng tách cao hơn [BPy][HSO<sub>4</sub>]. Điều này được giải thích bởi kích thước cation cấu tạo nên các chất lỏng ion.

Sau 6 lần chiết dùng chất lỏng ion [BMIM][HSO<sub>4</sub>] hàm lượng lưu huỳnh trong diesel thương phẩm của Việt Nam

đã đạt tiêu chuẩn < 10ppm, hiệu suất chiết loại lưu huỳnh đạt 98,5%.

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.

Các nghiên cứu thêm về quá trình tái sinh dung môi, về ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình chiết như: cấu trúc của chất lỏng ion, nhiệt độ, tốc độ khuấy, thời gian mỗi lần chiết... cần được thực hiện để có hiệu suất chiết cao hơn với lượng dung môi và thời gian ít hơn.

#### Tài liệu tham khảo

1. 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.
2. Huang D, Zhai Z, Lu Y C, Yang L M, Luo G S., 2007. *Optimization of composition of a directly combined catalyst in dibenzothiophene oxidation for deep desulfurization.* Ind Eng Chem Res, 46(5), p. 1447 - 1451.
  3. J. EBer, P. Wasserscheid, A. Jess, 2004. *Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids.* Green Chem. 6, p. 316 - 322.
  4. Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, 2000. *Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction.* Energy Fuels, 14(6), p. 1232 - 1239.
  5. Setti L, Farinelli P, Dimartino S, 1999. *Developments in destructive and non-destructive pathways for selective desulfurizations in oil-biorefining processes.* Appl Microbiol Biotechnol, 52(1), p. 111 - 117.
  6. Horii Horii Y, Onuki H, Doi S, Takatori T, Sato H, Uukuro T, Sugawara T, 1996. *Desulfurization and denitration of light oil by extraction.* US Patent: 5494572.
  7. Takahashi A, Yang F H, Yang RT, 2002. *New sorbents for desulfurization by  $\pi$ -Complexation: Thiophene/Benzene adsorption.* Ind Eng Chem Res, 41(10), p. 2487 - 2496.
  8. Yang R T, Hernandez-Maldonado A J, Yang F H, 2003. *Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions.* Science, 301, p. 79 - 81.
  9. 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.
  10. Kim, K.-S., Choi, S, Dembererelnyamba, D., Lee, H., Oh, J., Lee, B.-B., Mun, S.-J., 2004. *Ionic liquids based on N-alkyl-N-methylmorpholinium salts as potential electrolytes.* Chem. Commun, p. 828 - 829.
  11. Jiang, Y.Y., Zhou, Z., Jiao, Z., Li, L., Wu, Y.T., Zhang, Z.B., 2007. *SO<sub>2</sub> gas separation using supported ionic liquid membranes.* J. Phys. Chem. B, 111 (19), p. 5058 - 5061.
  12. T. L.T. Bui, W. Korth, A. Jess, 2009. *Alkylation of iso-butane with 2-butene using ionic liquids as catalyst.* Green Chemistry, 11, p. 1961 - 1967.
  13. Summers, C. A., Flowers, R. A., 2000. *Protein renaturation by the liquid organic salt ethylammonium nitrate (EAN).* Protein Sci., 9, p. 2001 - 2008.
  14. Carlin, R.T.; Osteryoung, R.A.; Wilkes, J.S. and Rovang, 1990. *J. Studies of titanium (IV) chloride in a strongly lewis acidic molten salt: Electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy.* Inorg. Chem, 29, p. 3003 - 3009.
  15. S. Zhang, Q. Zhang and Z. C. Zhang, 2004. *Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids.* Ind. Eng. Chem. Res., 43, p. 614 - 622.
  16. Wang J., Zhao D., Zhou E., Dong Z., 2007. *Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkylpyridinium-based ionic liquids.* J Fuel Chem Technol, 35(3), p. 293 - 296.
  17. Zhao Di-shun, Sun Zhi-min, LI Fa-tang, Shan Hai-dan, 2009. *Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophen using acidic ionic liquid as catalytic solvent.* J Fuel Chem Technol, 37(2), p. 194 - 198.
  18. Gaofei Zhang, Fengli Yu, Rui Wang, 2009. *Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulfur fuel oils.* Petroleum & Coal 51(3), p. 196 - 207.
  19. A. Jess, J. EBer, 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.
  20. 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.*