

گوگردزدایی اکسایشی دی‌بنزوتیوفن با کاتالیست مایع یونی تثبیت شده روی پایه گاما آلومینا

حمید عظیم‌زاده^۱، اعظم اکبری^{۲*}، محمدرضا امیدخواه^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۲۶

پیام‌نگار: a.akbari@ccerci.ac.ir

چکیده

اخیراً کاربرد مایعات یونی، به عنوان نسل جدید کاتالیست‌های فرایند گوگردزدایی اکسایشی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. بهای گزاف مایعات یونی و جداسازی دشوار آنها از محیط واکنش، مهمترین مشکلات به‌کارگیری این ترکیبات در مقیاس صنعتی است. در این تحقیق، با هدف رفع مشکلات یادشده و کاهش مقدار مصرف مایع یونی، تثبیت مایع یونی $NMP.FeCl_3$ بر روی پایه گاما آلومینا انجام شده است. کاتالیست جامد با استفاده از آزمون‌های XRD و FTIR بررسی و عملکرد آن در حذف دی‌بنزوتیوفن از نمونه سوخت مایع هیدروکربنی با غلظت $50.0 \mu g/g$ گوگرد، ارزیابی شده است. براساس نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی (GC-FID)، تحت شرایط عملیاتی دمای $40^\circ C$ درجه سلسیوس، نسبت کاتالیست به سوخت $0.2 g/mL$ و نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد خوراک 4 ، طی مدت زمان 90 دقیقه بیش از 98% دی‌بنزوتیوفنل از نمونه سوخت حذف شده که حاکی از عملکرد بسیار بالای این کاتالیست در حذف ترکیبات تیوفنی مقاوم، بدون نیاز به حلال استخراج محصولات واکنش، بوده است.

کلیدواژه‌ها: گوگردزدایی اکسایشی، مایع یونی، کاتالیست، تیوفن، سوخت، تثبیت.

۱. مقدمه

با افزایش جمعیت جهان، مصرف سوخت‌های فسیلی برای تأمین انرژی در بخش‌های مختلف، به‌خصوص بخش حمل و نقل گسترش یافته است. بنزین و گازوئیل به عنوان سوخت‌های پرمصرف در بخش حمل‌ونقل، حاوی مقادیر زیادی ترکیبات گوگرددارند. انتشار ذرات گوگرد دی اکسید پس از احتراق سوخت سبب آلودگی

محیط زیست و ایجاد مشکلات تنفسی و مشکلاتی دیگر برای سلامتی انسانها می‌شود؛ از این رو سازمان‌های بین‌المللی حفاظت از محیط زیست به وضع قوانین سختگیرانه‌ای با هدف کاهش یا حذف کامل ترکیبات گوگردی موجود در سوخت پرداخته‌اند [۱-۴]. روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) یکی از روشهای صنعتی متداول برای حذف ترکیبات گوگردی آلیفاتیک (سولفیدها، تیواتر و دیگر ترکیبات آن) با استفاده از گاز هیدروژن در حضور کاتالیست‌های

* تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده مهندسی نفت

اخیراً، استفاده از مایعات یونی به عنوان کاتالیست در فرایند ODS مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. مایعات یونی اسیدی (لویس یا برونستد)، مایعات یونی با آنیون پلی اکسومتالات (POMs) و مایعات یونی با نقش عامل فعال سحی، انواع پر کاربرد آنها در فرایند ODS به شمار می آیند [۱۹]. علی رغم مزایای مناسب مایعات یونی در استخراج و اکسایش ترکیبات گوگردی، قیمت گزاف، جداسازی مشکل این ترکیبات و باقی ماندن بخشی از مایع یونی در سوخت، به عنوان یک چالش جدی در مصرف این ترکیبات به عنوان کاتالیست ODS در مقیاس صنعتی مطرح است. تثبیت مایعات یونی بر روی پایه کاتالیست های جامد (سیلیکا، گاما آلومینا و دیگر انواع آن) به عنوان یک راه حل مناسب برای رفع مشکلات کاربرد مایعات یونی در فرایند ODS شناخته شده است [۲۰-۲۲]. در این تحقیق، با هدف کاهش مصرف مایع یونی و تسهیل بازیافت آن از محیط واکنش، کاتالیست مایع یونی هم آرایی $NMP.FeCl_3$ روی پایه گاما آلومینا تثبیت و با آنالیزهای XRD و FTIR شناسایی شده است. کاتالیست جامد طراحی شده، در گوگردزدایی اکسایشی از نمونه سوخت به کار رفته و نتایج تحلیل شده اند.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی

مایع یونی $NMP.FeCl_3$ با ایجاد پیوند هم آرا بین یون آهن از ماده آهن کلرید (III) با اتم اکسیژن موجود در حلقه پیرولیدون در آزمایشگاه تهیه شده است [۴]. دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، دی بنزوتیوفن (DBT)، هیدروژن پراکسید با خلوص ۳۰٪ وزنی (H_2O_2)، ان اکتان، اتیل استات، هگزادکان و گاما آلومینا ($\gamma-Al_2O_3$) مواد به کار رفته در تهیه کاتالیست و نمونه سوخت اند که از شرکت های مرک و فلوکا خریداری و مصرف شدند.

۲-۲ تهیه کاتالیست

روش مرسوم تلقیح مرطوب به عنوان روش به کار رفته برای تثبیت مایع یونی روی پایه گاما آلومینا مصرف شده است. بر اساس درصد وزنی مورد نظر برای بارگذاری مایع یونی بر روی پایه، وزن مشخصی از مایع یونی درون بالن دو دهانه مجهز به چگالنده می ریزیم، حجم مشخصی از حلال دی کلرومتان را به درون بالن اضافه می کنیم تا

فلزی مناسب به شمار می آید. حذف برخی ترکیبات حلقوی گوگردی (بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و دیگر ترکیبات آن) با استفاده از روش گوگردزدایی هیدروژنی با مشکل مواجه بوده و نیازمند شرایط عملیاتی سخت تر بوده که به افزایش هزینه ها و ایجاد گرایش به استفاده از روش های کمکی در جهت حذف این ترکیبات انجامیده است [۵۶]. روش های گوگردزدایی جذبی [۷]، استخراجی [۸]، زیست شیمیایی [۹] و اکسایشی (ODS) [۱۰]، برخی از روش های مکمل روش HDS در حذف ترکیبات حلقوی گوگرددارند که در این میان، روش گوگردزدایی اکسایشی بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است.

امکان حذف ترکیبات حلقوی گوگرددار تحت شرایط عملیاتی (دما و فشار) کمتر و نیز کاهش هزینه ها در روش ODS سبب شده تا این روش به عنوان روش مکمل مناسب HDS در حذف ترکیبات حلقوی گوگرددار مورد تحقیق و بررسی قرار گیرد [۱۱ و ۱۲]. حذف ترکیبات حلقوی گوگردی در روش گوگردزدایی اکسایشی در دو مرحله اکسایش و استخراج این ترکیبات انجام می شود که در هریک از این مراحل، به ترتیب، کاربرد کاتالیست ها، عوامل اکسنده و حلال استخراج مناسب سبب افزایش میزان حذف خواهد شد [۱۳-۱۵].

در میان عوامل اکسنده مورد استفاده تاکنون، عامل اکسنده هیدروژن پراکسید به دلیل فعالیت مناسب، تولید محصولات جانبی کم خطر و ارزان قیمت در اکثر مطالعات گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته است.

کاتالیست های مورد استفاده در فرایند گوگردزدایی اکسایشی به دو دسته کلی کاتالیست های همگن و ناهمگن تقسیم می شوند. از مزایای کاتالیست های همگن می توان به دسترس پذیری آسان در محیط واکنش و کاهش محدودیت های انتقال جرم اشاره کرد [۱۶]. اسیدهای کربوکسیلیک از پرکاربردترین کاتالیست های همگن در فرایند ODS هستند. مشکل باقی ماندن کاتالیست در سوخت و جداسازی آن ها از محیط واکنش سبب ایجاد گرایش به استفاده از کاتالیست های ناهمگن شده است [۱۷ و ۱۸]. اکسید فلزات واسطه بارگذاری شده بر روی پایه های جامد میان حفره (سیلیکا، آلومینا و امثال آن) برخی از کاتالیست های ناهمگن است که تاکنون به منظور رفع مشکلات ناشی از کاتالیست های همگن، تهیه و در گوگردزدایی اکسایشی مصرف شده اند.

ترکیبات گوگردی به منظور بررسی میزان حذف دی‌بنزوتیوفن با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شده است. دستگاه GC به کار رفته مدل ۷۸۹۰A مجهز به آشکارساز از نوع یونش شعله (FID) بوده و محاسبه میزان بازده گوگردزدایی اکسایشی، با روش استاندارد داخلی (هگزادکان رقیق شده در اتیل استات) انجام شده است. به منظور بررسی روش انجام واکنش گوگردزدایی اکسایشی و آنالیز محصول، از دستگاه GC-MS^۱ مدل Saturn2200 ساخت شرکت Varian استفاده شده است.

۴-۲ روش‌های شناسایی کاتالیست

آزمون طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)^۲ به منظور تأیید و بررسی صحت تثبیت مایع یونی روی پایه و همچنین شناسایی پیوندهای ایجاد شده در ساختار کاتالیست جامد پس از تثبیت انجام شده است. برای این منظور از دستگاه FTIR مدل اسپکتروم ۶۵ ساخت شرکت Perkin-Elmer، با استفاده از قرص kBr در دمای محیط و با قابلیت طیف سنجی در محدوده طول موج 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} استفاده شده است.

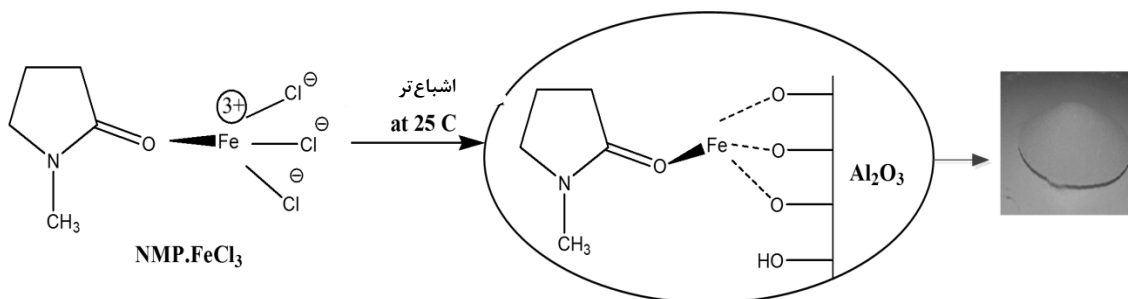
به منظور تشخیص ساختار بلوری کاتالیست و تغییرات ایجاد شده پس از تثبیت مایع یونی بر روی پایه گاما‌آلومینا، آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD)^۳ با استفاده از دستگاه Bruker D8 Advance و فلز هدف مس در طول موج $\lambda = 1/84$ آنگسترم در محدوده زاویه پرتوافکنی بین ۱۰ تا ۷۰ درجه انجام شده است.

مایع یونی رقیق شده و انجام عملیات اختلاط به آسانی صورت بگیرد. سپس، پایه گاما‌آلومینا اضافه شد و مخلوط واکنش با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت چندین ساعت همزده شده است. پس از پایان زمان اختلاط، حلال دی‌کلرومتان جدا و سپس کاتالیست مطابق شکل (۱) خشک شد. ساختار کاتالیست با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR شناسایی شده است.

۳-۲ تهیه نمونه سوخت و روش انجام آزمایشات گوگردزدایی اکسایشی

مدل سوخت دیزل (گازوئیل) مورد استفاده در این آزمایش محلول محتوی دی‌بنزوتیوفن با غلظت $500\text{ }\mu\text{g/g}$ گوگرد بوده که از انحلال دی‌بنزوتیوفن در آن اکتان حاصل خواهد شد. انجام آزمایشهای گوگردزدایی اکسایشی در بالن دوده‌مانه مجهز به چگالنده انجام شده است. در هر مرحله، براساس نسبت وزنی کاتالیست به سوخت مشخص، نمونه سوخت و کاتالیست جامد درون بالن 15 mL ریخته شده و تا رسیدن دمای واکنش به دمای مطلوب ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$) مخلوط واکنش با استفاده از همزن مغناطیسی به خوبی همزده شده است. سپس، بر اساس نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد خوراک ($O/S = 4\text{ mol/mol}$) حجم مشخصی از عامل اکسنده هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش افزوده و مخلوط واکنش تا پایان زمان واکنش ($t = 90\text{ min}$) همزده شده است.

پس از پایان زمان مورد نظر برای واکنش، کاتالیست جامد با استفاده از کاغذ صافی از محیط واکنش جدا و فاز نمونه سوخت محتوی



شکل ۱. نمودار تصویری روش تهیه مایع یونی تثبیت شده.

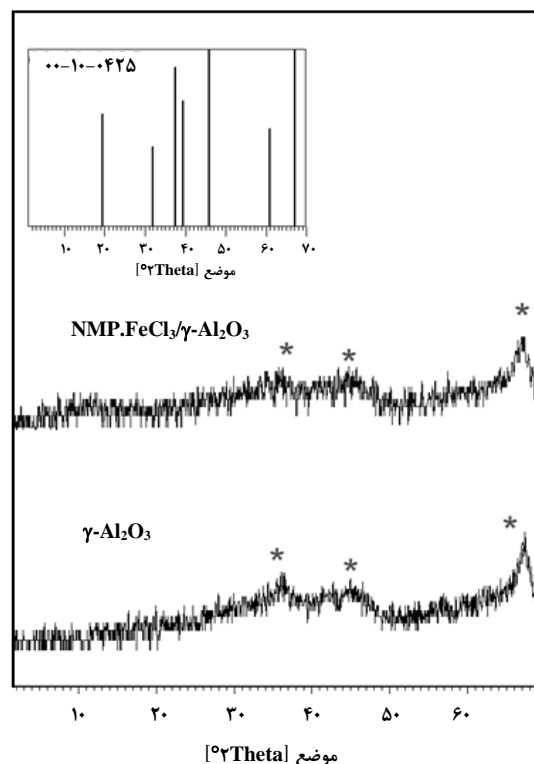
1. Gas Chromatography–Mass Spectrometry
3. X-ray Diffractionometry

2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

۳. تحلیل نتایج

۱-۳ طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

آزمون پراش پرتو ایکس به منظور بررسی ساختار بلوری کاتالیست جامد و تغییرات ایجاد شده پس از تثبیت مایع یونی بر روی پایه کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. طیف پرتو ایکس پایه گاما آلومینا و کاتالیست جامد تهیه شده با بارگذاری ۱۰ درصد وزنی مایع یونی $NMP.FeCl_3$ انجام و نتایج آن را در شکل (۲) مشاهده می‌کنید. در طیف XRD مربوط به پایه گاما آلومینا، سه نقطه اوج در زوایای 2θ برابر با $37/6^\circ$ ، $46/1^\circ$ و $67/4^\circ$ نمایان شده که نمایانگر ساختار بلوری پایه است. بر اساس اطلاعات مربوط به استاندارد بین‌المللی JCPDS00-10-04525 که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، ساختار بلوری پودر گاما آلومینای به کار رفته از نوع مکعبی^۱ است. با توجه به طیف پرتو ایکس کاتالیست جامد در شکل (۲)، تمام نقاط اوج مربوط به پایه گاما آلومینا همچنان قابل رویت‌اند که نمایانگر عدم تخریب (تجزیه) ساختار پایه کاتالیست پس از تثبیت مایع یونی بوده است [۲۳ و ۲۴].

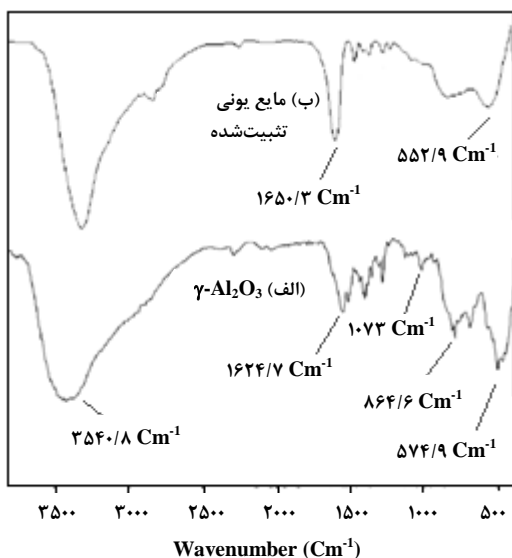


شکل ۲. آزمون XRD پایه و کاتالیست.

1. Cubic

۲-۳ طیف سنجی فرو سرخ (FT-IR)

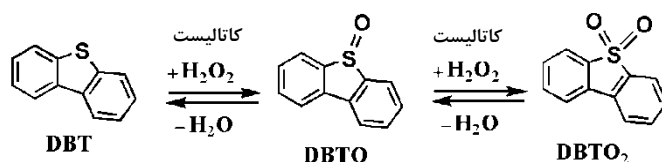
نتایج آزمون FTIR پایه و کاتالیست پس از تثبیت مایع یونی در شکل (۳) مشاهده می‌شود. دو قله پهن ایجاد شده در طیف گاما آلومینا در طول موج‌های $1624/7\text{ cm}^{-1}$ و $3540/8$ نشان‌دهنده وجود گروه‌های عاملی OH روی پایه‌اند. پیک‌های ایجاد شده در طول موج‌های $574/9\text{ cm}^{-1}$ ، $864/6$ و 1073 نیز، به ترتیب، مربوط به ارتعاش خمشی Al-O و ارتعاشات کششی متقارن Al-O-Al هستند. پس از تثبیت مایع یونی بر روی پایه، برخی از نقاط اوج مربوط به $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ حذف و نقاط اوج جدیدی در طیف کاتالیست ایجاد شده که حاکی از قرارگیری مایع یونی بر روی پایه و ایجاد پیوند بین مایع یونی و پایه کاتالیست است. نقطه اوج ایجاد شده در طول موج $552/9\text{ cm}^{-1}$ نمایانگر ایجاد پیوند کووالانسی بین Fe از ساختار مایع یونی و اتم اکسیژن مربوط به گروه‌های عاملی OH موجود بر روی گاما آلومینا است. نقطه اوج مشاهده شده در طول موج $1650/3\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کربونیل C=O حلقه NMP موجود در مایع یونی بوده است؛ مشاهده این نقطه اوج نیز تأییدی بر حضور مایع یونی در سطح و حفره‌های پایه گاما آلومیناست. بر اساس نتایج آزمون‌های شناسایی ساختار کاتالیست (FTIR و XRD)، تثبیت مایع یونی مورد نظر روی پایه گاما آلومینا به خوبی انجام شده است.



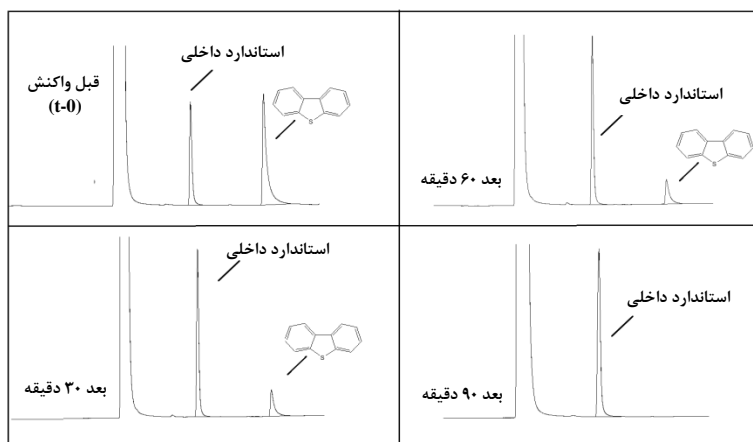
شکل ۳. طیف (الف) FTIR پایه گاما آلومینا و (ب) مایع یونی تثبیت شده.

شرایط مناسب برای حذف دی‌بنزوتیوفن از نمونه سوخت، آزمایش‌های تجربی نشان داده اند که کاتالیست جامد با میزان بارگذاری ۱۰ درصد وزنی مایع یونی، نسبت کاتالیست به سوخت 0.2 g/ml و نسبت مولی اکسنده به گوگرد خوراک (O/S) برابر با 4 mol/mol و دمای واکنشی ۴۰ درجه سلسیوس، بازده مناسبی داشته است. در این شرایط عملیاتی، گوگردزدایی دی‌بنزوتیوفن انجام شده و نتایج طیف GC-FID مربوط به آنالیز میزان غلظت دی‌بنزوتیوفن در نمونه سوخت با گذشت زمان را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید. مطابق شکل (۵)، با گذشت زمان از ۰ تا ۹۰ دقیقه، میزان حذف دی‌بنزوتیوفن افزایش یافته است. بر اساس تحلیل نتایج آنالیز GC-FID، در مدت زمان ۹۰ دقیقه، 98.9% دی‌بنزوتیوفن از نمونه سوخت حذف شده است. بنابراین، غلظت گوگرد خوراک از 500 ppm اولیه به حدود 5 ppm کاهش پیدا کرده است. بنابراین کاربرد این کاتالیست طراحی و سنتز شده برای حذف ترکیبات تیوفنی سوخت‌ها تا رسیدن به حد استانداردهای زیست محیطی (غلظت گوگرد کمتر از 10 ppm برای سوخت دیزل) امیدبخش است.

۳-۲ بررسی عملکرد کاتالیست در حذف دی‌بنزوتیوفن
به منظور بررسی عملکرد کاتالیست تهیه شده در گوگردزدایی اکسایشی، آزمایش‌های حذف دی‌بنزوتیوفن به عنوان شاخص عمده ترکیبات تیوفنی سوخت‌های هیدروکربنی، انجام شده است. براساس نتایج استوکیومتری واکنش‌های اکسایش، این ترکیب به سولفوکسید و سپس سولفون مربوطه (شکل (۴))، مقدار عامل اکسنده مورد نیاز برای اکسایش هریک مول دی‌بنزوتیوفن به سولفون، معادل با ۲ مول است؛ اما به منظور اطمینان از حضور مقدار کافی عامل اکسنده در محیط واکنش، معمولاً مقدار عامل اکسنده بیش از نسبت استوکیومتری وارد واکنش می‌شود که در این تحقیق مقدار ۴ برای نسبت مولی اضافه اکسنده به گوگرد اختیار شده است. دمای واکنش نیز به عنوان یکی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر میزان بازده واکنش‌های گوگردزدایی اکسایشی است. معمولاً افزایش دما تا مقدار معینی، سبب افزایش آهنگ واکنش و بهبود میزان بازده واکنش خواهد شد. اما افزایش دما بیش از مقدار مطلوب باعث تجزیه حرارتی نامطلوب عامل اکسنده (هیدروژن پراکسید) و تولید گونه‌های محدودکننده آب می‌شود که در نهایت با کاهش عملکرد کاتالیست همراه است [۲۶ و ۲۷]. به منظور تعیین

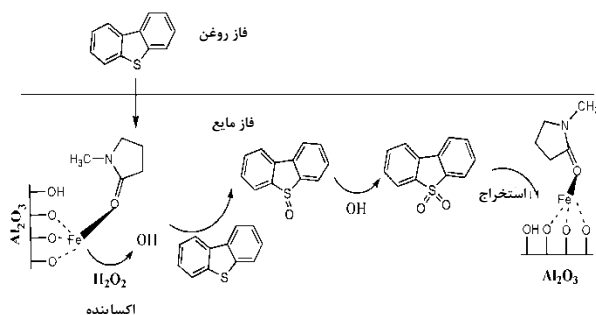


شکل ۴. اکسایش دی‌بنزوتیوفن به سولفوکسید و سپس سولفون مربوطه در فرایند گوگردزدایی اکسایشی.



شکل ۵. طیف کروماتوگرافی گازی (GC-FID) مدل سوخت قبل و بعد از ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه واکنش گوگردزدایی.

از نمونه سوخت با غلظت $500 \mu\text{g/g}$ گوگرد در دمای 40°C درجه سلسیوس، نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد خوراک 4 و مدت زمان 90 دقیقه حاصل شده که نشان دهنده عملکرد مناسب و امیدبخش این کاتالیست در فرایند گوگردزدایی اکسایشی سوخت‌های هیدروکربنی است.



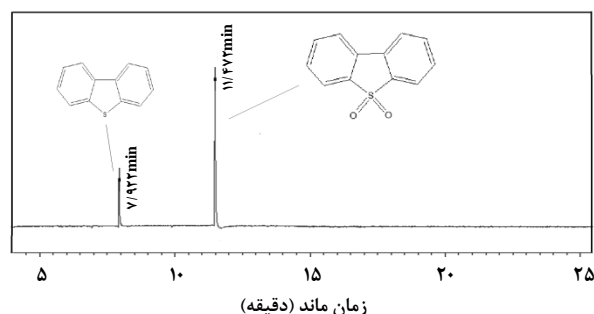
شکل ۷. نمودار تصویری گوگردزدایی اکسایشی با کاتالیست مایع یونی تثبیت شده.

۴-۳ استخراج محصولات واکنش

در مرحله دوم فرایند گوگردزدایی اکسایشی، لازم است محصول واکنش، شامل سولفون‌های قطبی (DBTO_2) (شکل (۴))، به کمک یک حلال استخراج یا جاذب جامد از سوخت جدا شود. در طیف GC-FID مربوطه به نمونه سوخت بعد از واکنش (شکل (۵))، نقاط اوج مربوط به DBTO_2 ملاحظه نشده‌اند؛ بنابراین احتمالاً کاتالیست جامد مایع یونی تثبیت شده قابلیت استخراج محصولات واکنش را نیز داشته است؛ برای اطمینان بیشتر، پس از انجام واکنش کاتالیست به کار رفته در حلال، دی کلرومتان شسته شده و آنالیز GC-MS نمونه انجام شده است. نتایج این آنالیز را در شکل (۶) مشاهده می‌کنید که باید وجود محصول DBTO_2 جذب شده توسط کاتالیست است. بنابراین، سازوکار گوگردزدایی توسط مایع یونی تثبیت شده در این تحقیق شامل استخراج اولیه DBT توسط مایع یونی، اکسایش آن توسط گروه‌های اکسنده هیدروکسیل تشکیل شده از H_2O_2 و سپس جذب سولفون‌ها توسط مایع یونی تثبیت شده روی پایه بوده، که در شکل (۷) مشاهده می‌شود.

مراجع

- [1] Yun, G. N., Lee, Y. K., "Beneficial effects of polycyclic aromatics on oxidative desulfurization of light cycle oil over phosphotungstic acid (PTA) catalyst", Fuel processing technology, 114, 1-5, (2013).
- [2] Jia, Y., Li, G., Ning, G., "Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H_2O_2 catalyzed by $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ under mild and solvent free conditions", Fuel Processing Technology, 92, 106-111, (2011).
- [3] Ma, C., Dai, B., Liu, P., Zhou, N., Shi, A., Ban, L., Chen, H., "Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 2769-2774, (2014).
- [4] Chen, X., Song, D., Asumana, C., Yu, G., "Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 359, 8-13, (2012).
- [5] Farag, H., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyl dibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity", Journal of colloid and interface science, 348, 219-226, (2010).
- [6] Babich, I. Moulijn, J. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", Fuel, 82, 607-631, (2003).
- [7] Mansouri, A., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., "Ultra-deep adsorptive desulfurization of a model diesel fuel on regenerable Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at low temperatures in absence of hydrogen, Journal of hazardous materials, 271, 120-130, (2014).



شکل ۶. طیف GC-MS کاتالیست استفاده شده در واکنش (پس از شستشو در حلال دی کلرومتان).

۴. نتیجه‌گیری کلی

مایع یونی اسیدی NMP.FeCl_3 به عنوان پایه فعال بر روی پایه میان حفره $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ تثبیت شد. بررسی ساختار کاتالیست جامد تهیه شده با استفاده از آزمون XRD و FTIR صورت گرفته و نتایج حاکی از صحت تثبیت آن بر روی پایه است. بررسی عملکرد کاتالیست در انجام واکنش‌های گوگردزدایی اکسایشی نشان داد که کاتالیست تهیه شده به عنوان یک کاتالیست ناهمگن، فعالیت زیادی در حذف ترکیب حلقوی دی بنزوتیوفن از نمونه سوخت، بدون نیاز به یک حلال استخراج ثانوی داشته است. 98% بازده گوگردزدایی اکسایشی

- [8] Ren, T. J., Zhang, J., Hu, Y. H., Li, J.P., Liu, M.S., Zhao, D.S., "Extractive desulfurization of fuel oil with metal-based ionic liquids", *Chinese Chemical Letters*, 26, 1169-1173, (2015).
- [9] Soleimani, M., Bassi, A., Margaritis, A., "Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels", *Biotechnology advances*, 25, 570-596, (2007).
- [10] Ge, J., Zhou, Y., Yang, Y., Xue, M., "Catalytic oxidative desulfurization of gasoline using ionic liquid emulsion system", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 13686-13692, (2011).
- [11] Li, M., Zhang, M., Wei, A., Zhu, W., Xun, S., Li, Y., Li, H., Li, H., "Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 23-30, (2015).
- [12] Campos-Martin, J. M., Capel- Sanchez, Perez-Presas, M. D. C. P., Fierro, J., "Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels", *Journal of chemical technology and biotechnology*, 85, 879-890, (2010).
- [13] Rodríguez-Cabo, B., Rodríguez, H., Rodil, E., Arce, A., Soto, A., "Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids", *Fuel*, 117, 882-889, (2014).
- [14] Zhu, W., Zhu, G., Li, H., Chao, Y., Zhang, M., Du, D., Wang, Q., Zhao, Z., "Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids", *Fuel processing technology*, 106, 70-76, (2013).
- [15] Zhang, G., Yu, F., Wang, R., "Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulfur fuel oils", *Petroleum & Coal*, 51, 196-207, (2009).
- [16] Xiao, J., Wu, L., Wu, Y., Liu, B., Dai, L., Li, Z., Xia, Q., Xi, H., "Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide", *Applied Energy*, 113, 78-85, (2014).
- [17] Lü, H., Wang, S., Deng, C., Ren, W., Guo, B., "Oxidative desulfurization of model diesel via dual activation by a protic ionic liquid", *Journal of hazardous materials*, 279, 220-225, (2014).
- [18] Ali, M. F., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G., Siddiqui, M. N., "Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques", *Fuel*, 85, 1354-1363, (2006).
- [19] Chen, X., Guan, Y., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., Yuan, X., Wang, C., Yu, G., "Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock", *Fuel*, 146, 6-12, (2015).
- [20] Xun, S., Zhu, W., Chang, Y., Li, H., Zhang, M., Jiang, W., Zheng, D., Qin, Y., Li, H., "Synthesis of supported SiW₁₂O₄₀-based ionic liquid catalyst induced solvent-free oxidative deep-desulfurization of fuels", *Chemical Engineering Journal*, 288, 608-617, (2016).
- [21] Xiong, J., Zhu, W., Li, H., Xu, Y., Jiang, W., Xun, S., Liu, H., Zhao, Z., "Immobilized fenton-like ionic liquid: Catalytic performance for oxidative desulfurization", *AIChE Journal*, 59, 4696-4704, (2013).
- [22] Xun, S., Zhu, W., Zheng, D., Zhang, L., Liu, H., Yin, S., Zhang, M., Li, H., "Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels", *Fuel*, 136, 358-365, (2014).
- [23] Ding, W., Zhu, W., Xiong, J., Yang, L., Wei, A., Zhang, M., Li, H., "Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels", *Chemical Engineering Journal*, 266, 213-221, (2015).
- [24] Qin, L., Zheng, Y., Li, D., Zhou, Y., Zhang, L., Zuhra, Z., "Phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized spherical millimeter-sized mesoporous γ -Al₂O₃ bead and its superior performance in oxidative desulfurization of dibenzothiophene", *Fuel*, 181, 827-835, (2016).
- [25] Akbari, A., Omidkhah, M. R., Towfighi D., J., "Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over MoO₃/Al₂O₃ catalyst", *Ultrasonics sonochemistry*, 21, 692-705, (2014).
- [26] Lü, H., Deng, C., Ren, W., Yang, X., "Oxidative desulfurization of model diesel using [(C₄H₉)₄N]₆Mo₇O₂₄ as a catalyst in ionic liquids", *Fuel Processing Technology*, 119, 87-91, (2014).
- [27] Zhu, W., Wu, P., Yang, L., Chang, Y., Chao, Y., Li, H., Jiang, Y., Jiang, W., Xun, S., "Pyridinium-based temperature-responsive magnetic ionic liquid for oxidative desulfurization of fuels", *Chemical engineering journal*, 229, 250-256, (2013).