

# مطالعه تجربی فرایند گوگردزدایی اکسایشی کاتالیستی از سوخت‌های واقعی به کمک طراحی آزمایش با روش تاگوچی

صادق صحرايي\*

گروه مهندسی مکانیک - پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران

عزت رفیعی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

غلامرضا مرادی

گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

**چکیده:** در این پژوهش گوگردزدایی از نمونه‌های بنزین و گازوئیل به روش اکسایش با استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و کاتالیست‌های مولیبدن و تنگستن از نوع پلی اکسومتال مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر متغیرهای گوناگون عملیاتی از جمله ۴ نوع کاتالیست، ۴ سطح نسبت مولی هیدروژن پراکسید به گوگرد، ۴ سطح دمای واکنش بر روی ۴ سوخت حقیقی با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست‌های تنگستن و مولیبدن از نوع پلی اکسومتال بر روی پایه‌های مونت‌موریلونیت از جمله KSF و K10، عملکرد و پایداری مناسبی برای اکسایش سوخت‌های حقیقی دارد. پیش‌بینی حذف ترکیب‌های گوگردی در روش تاگوچی در شرایط بهینه (کاتالیست PW/K10، شرایط دمایی ۷۵°C، نسبت مولی اکسنده به ترکیب گوگردی ۱۴) برای مدل بنزین پس از فرایند HDS برابر با ۶۹/۰۴٪ است. در این شرایط بهینه آزمایش‌ها برای مدل بنزین ۳ بار تکرار شد و مقدار میانگین حذف ترکیب‌های گوگردی برابر با ۷۰/۳۳٪ گزارش شد. نتیجه‌های تحلیل ANOVA، مقدار مجموع مربع‌های  $R^2$  برای مدل برابر ۰/۹۸۷ تعیین شد.

**واژگان کلیدی:** گوگرد زدایی، اکسایش، پلی اکسومتال، هیدروژن پراکسید، تاگوچی

**KEYWORDS:** Desulfurization, oxidation, polyoxometalate, hydrogen peroxide, Taguchi.

## مقدمه

بیش از حد مجاز گوگرد افزون بر ایجاد آلاینده‌های هوا باعث خوردگی مخازن، راکتورها، لوله‌ها و اتصالات فلزی شده و در ضمن موجب مسمومیت کاتالیست‌های پایین‌دستی گران قیمتی مانند کاتالیست‌های ریفرمینگ می‌شود. کاهش ترکیب‌های

بر اساس نیاز پالایشگاه‌های نفت، حد مجاز میزان ترکیب‌های گوگردی در برش سبک نفت که به‌طور عمومی صرف تهیه بنزین می‌شود کم‌تر از ۱۰ ppm است، حال آن که این عنصر در برخی از انواع سوخت‌های فسیلی به بیش از ۵۰۰ ppm هم می‌رسد. وجود

\* عهده‌دار مکاتبات

+Email: Sahraei.s@lu.ac.ir

آروماتیکی و الفینی اشاره کرد. همچنین کاتالیست‌های مورد استفاده به‌ویژه از نوع پلی اکسومتالات‌ها گران قیمت هستند و فرایند استخراج با حلال ترکیب‌های اکسید شده و جداسازی کاتالیست از محلول واکنش نیز بر هزینه‌های این فرایند می‌افزاید [۷۶].

فرایند در حضور کاتالیست‌های همگن (استیک اسید، فرمیک اسید و سایر اسیدها) و سامانه‌های ناهمگن (W-P و Mo-P هتروپولی اسیدها یا  $MnO_3$ ) نشانده شده روی  $TiO_2$ ،  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $ZrO_2$ ، اکسید V، W، Mo، Mn، Co و Fe نشانده شده بر روی آلومینا، سیلیکا، تیانیا انجام می‌شود [۸-۱۰]. ترکیب‌ها با کم‌ترین فعالیت (آروماتیک‌های چندهسته‌ای) در روش HDS، مانند مشتق‌های دی‌بنزوتیوفن، به علت چگالی الکترونی بالا روی اتم گوگرد در گوگردزدایی اکسایشی دارای فعالیت بالایی هستند. اگر چه درجه فعالیت‌پذیری به نظر می‌رسد همراه با اکسیدکننده و کاتالیست تغییر می‌کند اما دسته خیلی کمی از ترکیب‌های آروماتیکی گوگردی در نفت وجود دارند که نسبت به گوگردزدایی اکسایشی غیرفعال باشند. این فرایند برای برداشتن به تقریب همه گوگرد از سوخت دیزلی آزمایش شده است [۱۱].

در روش تاگوچی با استفاده از آرایه‌های متعامد تعداد آزمایش‌ها کاهش می‌یابد. همچنین در این روش با کاهش تعداد آزمایش‌ها هزینه‌های آزمایش کاهش یافته و امکان تخمین نتیجه‌های آزمایش را در شرایط بهینه فراهم می‌کند. هدف این پژوهش، استفاده از کاتالیست‌های پلی اکسومتال تنگستن و مولیبدن به منظور حذف عمیق ترکیب‌های گوگردی موجود در سوخت‌های حقیقی به روش اکسایش در حضور هیدروژن پراکسید به‌عنوان اکسنده است. با توجه به ارزان بودن و پایداری ترکیب‌های رسی مونت‌موریلونیت‌ها از این ترکیب‌ها به عنوان پایه کاتالیست استفاده شد [۱۳]. با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی اثر متغیرهای گوناگون از جمله نوع کاتالیست، دما، نسبت مولی اکسنده به گوگرد برای سوخت‌های واقعی مورد ارزیابی قرار گرفت.

## بخش تجربی

### بخش تجربی

حلال استونیتریل (۹۸٪) و هیدروژن پراکسید (۳۰٪) از شرکت مرک،  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW)،  $H_3SiMo_{12}O_{40}$  (SiMo) از آلدریج و KSF و K10 مونت‌موریلونیت (جدول ۱) از شرکت فولکا خریداری شدند. آزمایش‌های گوگردزدایی در یک راکتور ۵۰ میلی لیتری، با نسبت

گوگردی به مقدارهای زیر ۳۰ ppm با استفاده از فرایند متداول گوگردزدایی هیدروژنی<sup>۱</sup> به‌سختی (در شرایط عملیاتی سخت شامل دما و فشار بالا و مصرف زیاد هیدروژن) امکان‌پذیر است [۲،۱]. در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی، حذف ترکیب‌های حلقوی از جمله تیوفن و مشتق‌ها آن مستلزم مصرف بیش‌تر گاز هیدروژن و شرایط عملیاتی سخت‌تر است که باعث می‌شود این فرایند از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه نباشد. در همین راستا و به موازات استفاده از گوگردزدایی هیدروژنی، روش‌های جایگزین و مکمل از جمله گوگردزدایی با جذب سطحی، گوگردزدایی زیستی، گوگردزدایی استخراجی و گوگردزدایی اکسایشی در چند دهه اخیر در حال پژوهش و بررسی می‌باشند [۳].

از بین این روش‌ها، گوگردزدایی اکسایشی به علت امکان حذف ترکیب‌های حلقوی گوگردی در شرایط عملیاتی ملایم (دمای کم‌تر از  $100^\circ C$  و فشار اتمسفریک)، عدم نیاز به هیدروژن و بهره‌وری بهتر مورد توجه قرار گرفته است. گوگردزدایی اکسایشی، شامل واکنش شیمیایی بین یک اکسیدکننده و ترکیب‌های گوگردی است. به‌طور کلی این روش شامل دو مرحله است: اولین مرحله، اکسایش ترکیب‌های گوگردی در مجاورت یک کاتالیست است که در آن ماهیت این ترکیب‌ها تغییر می‌کند. مرحله دوم، ممان دوقطبی ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده افزایش یافته و حلالیت آن‌ها را در حلال‌های قطبی افزایش می‌دهد و فرایند استخراج و حذف این ترکیب‌های اکسیدشده صورت می‌گیرد [۲،۱]. در سال‌های اخیر سامانه‌های کاتالیستی گوناگونی از جمله اسیدهای آلی مانند فرمیک اسید، استیک اسید، کاتالیست‌های همگن، کاتالیست‌های فلزی ناهمگن مانند پلی اکسومتالات<sup>۲</sup> و نمک‌های کبالت در فرایند گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته است [۵،۴،۲]. از اکسیدکننده‌های به‌کار گرفته شده در این فرایند می‌توان به اکسیژن، اوزون، هیدروژن پراکسید، پراسیدها و ترت-بوتیل هیدروپراکسید (TBHB) نام برد. اکسیدکننده مورد استفاده در فرایند ODS میبایست بسیار انتخاب‌پذیر باشد تا از اکسایش الفین‌ها یا ترکیب‌های آروماتیک موجود در مدل نفتی جلوگیری کند. از میان این اکسیدکننده‌ها، بیش‌ترین مطالعه بر روی هیدروژن پراکسید به خاطر در دسترس بودن و پتانسیل اکسایش بالا و فراورده جانبی آب صورت گرفته است از مهم‌ترین چالش‌های فرایند گوگردزدایی اکسایشی می‌توان به گزینش‌پذیری کاتالیست و اکسنده مورد استفاده در اکسایش ترکیب‌های تیوفنی در مقابل ترکیب‌های

(۱) Hydrodesulfurization (HDS)

(۲) Polyoxometalates

جدول ۳ - ویژگی‌های فیزیکی مربوط به گازوئیل، بنزین

نمونه	وزن مخصوص	بر حسب درجه سلسیوس			
		IBP*	(%۱۰)	(%۵۰)	(%۹۰)
بنزین	۰/۶۷	۳۹	۵۰	۶۳	۱۰۰
گازوئیل	۰/۸۳	۱۷۸	۱۹۰	۲۶۱	۳۳۰

\* IBP نقطه جوش اولیه

\* FBP نقطه جوش نهایی

جدول ۴ - مشخصه‌های کاتالیست و پایه

نمونه	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	سایت‌های اسیدی Meq/g	E <sub>i</sub> (mV)
KSF	۱۵	۰/۱۶	۴۲۶
PW/KSF	<۵	۰/۵۲	۵۴۰
K10	۲۰۰	۰/۱۶	۳۶۰
PW/K10	۸۲	۰/۶	۵۳۰

به مدت ۳ ساعت در دمای °C ۲۰۰ در کوره کلسینه شدند. برای آنالیز عددی محتوای کل گوگرد توسط Analytik Jena AG - multi EA 5000 Element Analyzer به روش ASTM5453 با دقت ۰/۱ ppm تجزیه و تحلیل شده است. برای اطمینان از تکرارپذیری نتیجه‌های همه آزمایش‌ها سه بار تکرار و میانگین آن‌ها گزارش شد. در این پژوهش از برش‌های نفتی بنزین و گازوئیل پیش و پس از فرایند گوگردزایی هیدروژنی استفاده شد (جدول ۲). ویژگی‌های فیزیکی این نمونه‌های نفتی در جدول ۳ گزارش شده است. در جدول ۳ ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌های حجم تقطیر شده نمونه بر حسب دما بر اساس آزمایش ASTM D86 گزارش شده است. اندازه‌گیری سطح ویژه با استفاده دستگاه تخلخل سنج TriStar Two PLUS در حضور گاز نیتروژن و هلیوم انجام شد. برای محاسبه خاصیت اسیدی پایه و کاتالیست از تیتراسیون پتانسیومتری به وسیله بوتیل آمین استفاده شد. اختلاف پتانسیل با استفاده از الکتروود اتصال دوگانه با pH متر سنج Hanna 302 اندازه‌گیری شد.

در جدول ۴ مشخصه‌های اسیدیته و سطح ویژه پایه و کاتالیست‌های مورد استفاده گزارش شده است. نتیجه‌های جدول ۴ نشان می‌دهد که سطح ویژه پایه در اثر تلقیح PW روی آن کاهش یافته است. علاوه بر آن برهمکنش هتروپولی اسید با پایه روی مقدار اسیدیته پایه اثرگذار بوده است. هتروپولی اسیدها دارای سطح ویژه پایینی هستند و بنابراین تعداد محدودی از سایت‌های اسیدی برای ترکیب‌های گوگردی در دسترس است. بنابراین برای بازیابی و استفاده مجدد و افزایش سطح ویژه، لازم است آن‌ها را روی پایه مناسب نشانده شود.

جدول ۱ - مشخصه‌های اجزای سازنده K10 و KSF استفاده شده

نمونه	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
K10	۶۹	۱۴	۴/۵	۲	۱/۵	<۰/۵	۱/۵
KSF	۵۵	۱۸	۴/۰	۳	۳	<۰/۵	۱/۵

جدول ۲ - نمونه‌های مورد استفاده در گوگردزایی

غلظت (ppm)	نام
۳۰۰	بنزین پس از هیدروترتینگ
۱۰۰۰	بنزین
۳۰۰	گازوئیل پس از هیدروترتینگ
۱۰۰۰	گازوئیل

۱:۱ حجمی حلال به مدل تحت فشار اتمسفریک مجهز به کنترل کننده دما، کندانسور و همزن مکانیکی انجام شد. نخست مقدار معینی از کاتالیست را درون یک بالون ۵۰ میلی‌لیتری روداژدار دارای مگنت وارد کرده و سپس مقدار ۵ میلی‌لیتر از سوخت واقعی و ۵ میلی‌لیتر حلال استونیتریل را به آن اضافه می‌کنیم و سرانجام مقدار مشخصی از آب اکسیژنه (با توجه به نسبت اکسیدکننده به سوپسترا) درون بالون ریخته و آن را در سامانه تقطیر و میعان (کندانسور) قرار می‌دهیم. با استفاده از حمام آب گرم و دستگاه گرم‌کننده و همزن مغناطیسی، شرایط واکنش گوگردزایی (در فشار اتمسفری و دماهای متفاوت) فراهم می‌شود. پس از اتمام زمان واکنش، مخلوط موجود در بالون را به یک ارلن ۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده، اجازه می‌دهیم تا واکنش بین گوگردهای سولفونه شده و حلال جداکننده کامل شود و سرانجام از مخلوط موجود با یک میکروتیوب، مقداری را برداشته و برای بررسی میزان عددی گوگرد کل نمونه از دستگاه تعیین گوگرد کل استفاده می‌شود.

### تهیه کاتالیست

برای آماده‌سازی کاتالیست PW/K10، پایه K10 را به مدت ۲ ساعت در دمای °C ۱۲۰ در کوره قرار داده تا به طور کامل خشک شود. در ادامه مقدار لازم از PW در ۵ میلی‌لیتر متانول در شرایط دمایی و فشاری آزمایشگاه حل شده و به صورت تلقیح خشک به پایه K10 تحت همزن در یک بالن اضافه شد. با اضافه شدن هتروپولی اسید، پایه پودری K10 به حالت خمیر تبدیل شد و هم‌زدن مخلوط تا تبدیل کامل پایه به حالت خمیری شکل ادامه پیدا کرد (حدوداً ۱۰ دقیقه پس از اتمام اضافه کردن محلول اسیدی). همین فرایند برای تهیه کاتالیست‌های PMo/K10، PW/KSF، SiMo/K10 و SiW/K10 استفاده شد. سرانجام همه کاتالیست‌ها

اکسایش گوگردی است. پایه مونت‌موریلونیت خالص (K10, KSF) دارای گروه‌های سیلانول (Si-OH) هستند که خاصیت اسیدیته به این ترکیب‌ها می‌دهند. زمانی که این گروه‌های سیلانول با اسیدهای قوی‌تر هتروپلی اسید جایگزین می‌شوند، قدرت و تعداد سایت‌های اسیدی افزایش می‌یابد [۱۵، ۱۴].

### سازوکار پیشنهادی

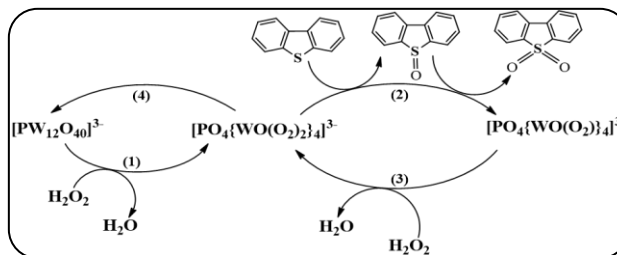
گوگردزایی اکسایشی تیوفن، دی‌بنزوتیوفن و مشتق‌های آن‌ها در حضور هیدروژن پراکسید، هر دو کاتالیست همگن و ناهمگن مولیبدن، تنگستن و وانادیوم در مراجع گوناگون گزارش شده است. پژوهشگران در اکسایش ترکیب‌های گوگردی، برای تسریع انتقال اتم اکسیژن به اتم گوگرد، فرض تشکیل کمپلکس قطبی پراکسید و یک فلز و یا یک پراکسید فلزهای واسطه را ارائه داده‌اند [۲، ۱۳]. برای نمونه برای یون‌های کبکین، همانند فسفوتنگستیک<sup>۱</sup> و ترکیب‌های فسفر مولیبدیک<sup>۲</sup>، کمپلکس‌های پیچیده پلی اکسو پروکسو<sup>۳</sup>، در حضور هیدروژن پراکسید تشکیل می‌دهند.

اکسایش آلکیل تعویضی ترکیب‌های تیوفنی از جمله دی‌بنزوتیوفن به‌عنوان سازوکاری که با حمله هسته‌دوست اتم گوگرد در ترکیب‌های گوگردی بر روی گروه پراگرو از سری منو یا دی پراگرو برای تولید سولفوکسید توجیه می‌شود و در ادامه سری‌های پلی مولیبدیت یا مونوپراگرو به ترتیب دوباره بازیابی می‌شوند. این حمله می‌تواند در یک (با هر دو) گروه پراگرو حاضر در جزء پراگرو مولیبدیوم ادامه پیدا کند. متعاقباً، سولفوکسید بیش‌تر از اجزاء پراگرو مولیبدیوم (به‌وسیله هیدروژن پراکسید) دستخوش اکسایش می‌شود تا سولفون تشکیل شود [۱۶].

با توجه به مقاله‌هایی که در این زمینه گزارش شده است، سازوکاری برای گوگردزایی دی‌بنزوتیوفن در حضور کاتالیست هتروژن هتروپلی اسید و هیدروژن پراکسید، به‌صورت زیر می‌توان پیشنهاد کرد (شکل ۱):

مرحله ۱) در اثر حمله هسته‌دوست ذره‌های هیدروژن پراکسید به  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  (که با PW نشان داده شده می‌شود) نشانده شده روی پایه و تبدیل آن به فرم ترکیب‌های پیچیده پراکسو  $[O_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  (که با PW<sub>4</sub> نشان داده می‌شود).

مرحله ۲) اکسایش دی‌بنزوتیوفن به سولفوکسید (DBTO) و سولفون  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  (DBTO<sub>2</sub>) به‌وسیله PW<sub>4</sub> و تبدیل آن به



شکل ۱ - سازوکار تعیین پیشنهادی اکسایش دی‌بنزوتیوفن

نتیجه‌های جدول ۴ نشان‌دهنده این است که پایه K10 نسبت به KSF مقدار سطح ویژه و سایت‌های اسیدی کاتالیست و پایه بیش‌تر است و همین عامل باعث عملکرد بهتر کاتالیست‌های بر پایه K10 نسبت به KSF است. ساختار کانی‌های گروه مونت‌موریلونیت متشکل از دو لایه چهار وجهی سیلیس و یک لایه هشت وجهی مرکزی آلومینا است. ساختار بالا متعلق به پیروفیلیت بوده و سایر اعضای گروه مونت‌موریلونیت با جایگزینی آلومینیوم به‌جای سیلیس (در لایه‌های چهاروجهی) و آلومینیوم با منیزیم و آهن دو ظرفیتی (در لایه هشت‌وجهی) به‌دست آمده می‌شوند. به منظور تثبیت توده ترکیب‌ها پیچیده سیلیکات درون ساختار بلوره‌ای مونت‌موریلونیت، اتم‌های اکسیژن به‌صورت چهار وجهی به اشتراک گذاشته می‌شوند و یون‌های باردار مثبت با حالت‌های گوناگونی القا می‌شوند. در برخی واحدهای ساختاری K10 و KSF،  $Fe^{3+}$  و  $Al^{3+}$  جایگزین یون‌های  $Si^{4+}$  می‌شود که منجر به افزایش بار منفی لایه‌ها می‌شود. یون‌های  $Fe^{3+}$  و  $Al^{3+}$  با گروه  $OH^-$  در ساختار هشت‌وجهی کئوردینه می‌شود [۱۲، ۱۳].

توانایی مونت‌موریلونیت‌ها برای اهدای پروتون منجر به پروتون‌دار کردن ترکیب‌های آلی از جمله آمین‌ها می‌شوند. با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری قدرت و تعداد کل سایت‌های اسیدی سطح کاتالیست تخمین زده شد. به‌عنوان معیاری برای نتیجه‌ها، پتانسیل الکترودی اولیه ( $E_i$ ) بیش‌ترین قدرت اسیدیته سایت‌های اسیدی برحسب (mequiv) آمین به گرم (g) کاتالیست مشخص شده است. دسته‌بندی کاتالیست‌ها برحسب قدرت اسیدیته به‌صورت  $100 < E_i < 0$  mV اسید خیلی قوی،  $100 < E_i < 0$  mV اسید ضعیف،  $100 < E_i < 0$  mV اسید خیلی ضعیف دسته‌بندی می‌شوند. با توجه به نتیجه‌های جدول ۴، کاتالیست PW/KSF دارای سایت‌های اسیدی خیلی قوی برای فرایند

(۱) Phosphotungstic

(۲) Phosphomolybdic

(۳) Polyoxoperoxo

جدول ۵ - فاکتورها و سطوح‌های آن‌ها در طراحی آزمایش

فاکتور	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
نوع کاتالیست (A)	PW/K10	SiMo/K10	PW/KSF	SiMo/KSF
سوخت حقیقی (B)	بنزین HDS	بنزین	گازوئیل	گازوئیل HDS
دما (C)	۶۵	۷۰	۷۵	۸۰
نسبت مولی اکسند به گوگرد (D)	۸	۱۰	۱۲	۱۴

جدول ۶ - آرایه متعامد L16 برای طراحی آزمایش

شماره آزمایش	A	B	C	D	پاسخ	نسبت SNR	مقدار پیش‌بینی مدل تاگوچی
۱	۱	۱	۱	۱	۵۱/۱	۳۴/۱۶	۵۱/۴۸
۲	۱	۲	۲	۲	۶۶/۳	۳۶/۴۳	۶۶/۵۶
۳	۱	۳	۳	۳	۶۰/۸	۳۵/۶۷	۶۱/۴۱
۴	۱	۴	۴	۴	۵۵/۶	۳۴/۹۰	۵۴/۳۳
۵	۲	۱	۲	۳	۵۶/۷	۳۵/۰۷	۵۵/۴۳
۶	۲	۲	۱	۴	۵۶/۲	۳۴/۹۹	۵۶/۸۱
۷	۲	۳	۴	۱	۵۰/۸	۳۴/۱۱	۵۱/۰۶
۸	۲	۴	۳	۲	۴۸/۴	۳۳/۶۹	۴۸/۷۸
۹	۳	۱	۳	۴	۵۸/۵	۳۵/۳۴	۵۸/۷۶
۱۰	۳	۲	۴	۳	۶۵/۱	۳۶/۲۷	۶۵/۴۸
۱۱	۳	۳	۱	۲	۵۱/۳	۳۴/۲۰	۵۰/۰۳
۱۲	۳	۴	۲	۱	۴۴/۵	۳۲/۹۶	۴۵/۱۱
۱۳	۴	۱	۴	۲	۵۵/۴	۳۴/۸۷	۵۶/۰۱
۱۴	۴	۲	۳	۱	۶۰/۸	۳۵/۶۷	۵۹/۵۳
۱۵	۴	۳	۲	۴	۵۳/۲	۳۴/۵۱	۵۳/۵۸
۱۶	۴	۴	۱	۳	۴۲/۷	۳۲/۶۰	۴۲/۹۶

مرحله ۳) بازیابی  $PW_4$  با اکسایش و تبدیل آن از فرم  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  به وسیله هیدروژن پراکسید. مرحله ۴) تبدیل  $PW_4$  به اجزای  $PW$  پس از فرایند گوگردزدایی. با توجه به سازوکار پیشنهادی، در حضور کاتالیست‌های ناهمگن هتروپلی اسید با حمله هسته‌دوست هیدروژن پراکسید به سایت‌های فعال کاتالیست تنگستن و مولیبدن پلی اکسومتال موجب تولید ذره‌های پیچیده میانی هتروپلی پراکسو الکترون دوست می‌شود که در مرحله پسین منجر به جذب ذره‌های گوگردی و اکسیدشدن آن‌ها می‌شوند. لیگاندهای  $W=O$  و  $W-O-W$  سایت‌های فعال کاتالیست هستند که در تشکیل ترکیب‌های پیچیده میانی در حضور هیدروژن پراکسید دخالت دارند. در حقیقت  $PW$  نه تنها به‌عنوان اسید برونشند بلکه به‌عنوان اسید لوویس منجر به سرعت بخشیدن به فرایند اکسایش می‌شود.

### طراحی آزمایش با روش تاگوچی

گوگرد زدایی اکسایشی با در نظر گرفتن ۴ متغیر نوع کاتالیست، دما، نسبت مولی اکسند به گوگرد و سوخت حقیقی به روش تاگوچی (L16) و در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار با استفاده از نرم‌افزار Minitab طراحی و نتیجه‌های آزمون حذف ترکیب‌ها گوگردی بر اساس آنالیز واریانس (ANOVA) تحلیل شده است. سطوح انتخابی برای متغیرهای فرایند در جدول ۵ در طراحی آزمایش تاگوچی آرایه شده است. در این پژوهش پارامترهای مدت زمان واکنش (۹۰ دقیقه)، نوع حلال جدا کننده ترکیب‌های سولفونی (استونیتریل) و بارگذاری کاتالیست روی پایه (۴۰٪ وزنی) ثابت در نظر گرفته شده‌اند. نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده در جدول ۶ برای سطوح گوناگون انجام شده است.

### نتیجه‌ها و بحث

گوگردزدایی از نمونه بنزین و گازوئیل پیش و پس از تصفیه هیدروژنی از پالایشگاه کرمانشاه به ترتیب با شرایط ppm ۱۰۰۰ و

۳۰۰ ppm در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. از آن جایی که مرکپتان‌ها و تیول‌ها حلالیت بالایی در استونیتریل دارند و همچنین استونیتریل به‌عنوان بهترین حلال جداکننده در روش گوگردزدایی استخراجی مدنظر است، استونیتریل نسبت به حلال‌های دیگر در مدل‌های واقعی عملکرد بهتری را نشان می‌دهد [۱۷]. از دو اسید پلی اکسومتال با ساختار کگین دیگر  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (SiW) و  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (PMo) بر پایه KSF و K10 استفاده شد. پس از اکسایش ترکیب‌های گوگردی و عملیات استخراج با حلال استونیتریل، رنگ فاز آلی کمی روشن‌تر از نمونه خوراک شد که می‌تواند بیانگر این نکته باشد که استونیتریل، بخشی از آروماتیک‌های موجود در نفت خام را حل کرده است. با توجه به حلالیت بالای مرکپتان‌ها و سولفیدها و دی‌سولفیدهای سبک در حلال استخراج‌کننده استونیتریل، و همچنین به دلیل فراوانی بالای این ترکیب‌ها در شروع واکنش مربوط به برش‌های پیش از فرایند HDS، عملکرد گوگردزدایی اکسایشی در این حالت درصد بیش‌تری را نشان می‌داد. در شرایط بهینه (کاتالیست  $PW/K10$ ، شرایط دمایی  $75^\circ C$ ، نسبت مولی اکسند به ترکیب گوگردی ۱۴) برای مدل بنزین پیش از فرایند HDS میزان بازیابی نمونه اولیه ۹۰٪ و بنزین پس از فرایند HDS ۹۱٪ مشاهده شد. این کاهش حجم می‌تواند به دلیل حل شدن ترکیب‌های مرکپتان، تیول‌ها و ترکیب‌های سولفونی به‌دست آمده از فرایند اکسایش در استونیتریل باشد.

جدول ۷ - مقدار S/N برای فرایند گوگردزایی اکسایشی در سطوح گوناگون

سطح	کاتالیست	سوخت حقیقی	دما	نسبت اکسنده به ترکیب گوگردی
۱	۳۵/۲۹	۳۴/۸۶	۳۳/۹۹	۳۴/۲۳
۲	۳۴/۴۷	۳۵/۸۴	۳۴/۷۵	۳۴/۸۰
۳	۳۴/۷	۳۴/۶۳	۳۵/۱۰	۳۴/۹۱
۴	۳۴/۴۲	۳۳/۵۴	۳۵/۰۴	۳۴/۹۴
رتبه	۳	۱	۲	۴

جدول ۸ - نتیجه‌های به دست آمده از تحلیل واریانس

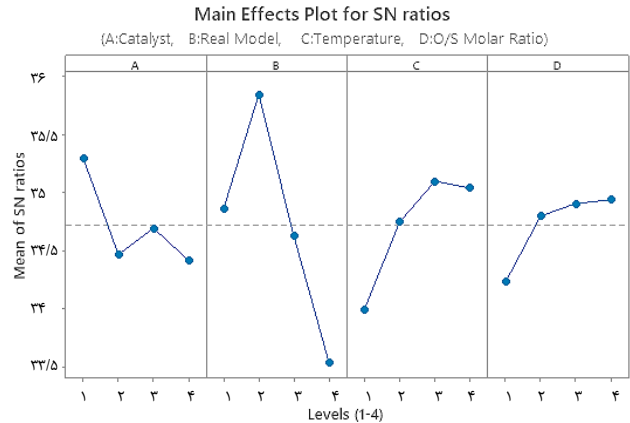
متغیر	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
کاتالیست	۳	۷۸/۴۸۲	۲۶/۱۶۱	۸/۹۷	۰/۰۵۲
سوخت حقیقی	۳	۴۱۳/۱۰۲	۱۳۷/۷۰۱	۴۷/۲	۰/۰۰۵
دما	۳	۱۱۷/۰۸۷	۳۹/۰۲۹	۱۳/۳۸	۰/۰۳
نسبت اکسنده به گوگرد	۳	۵۱/۱۱۲	۱۷/۰۳۷	۵/۸۴	۰/۰۹۱
خطا	۳	۸/۷۵۳	۲/۹۱۸		
کل	۱۵	۶۶۸/۵۳۷			

اکسایشی در جدول ۷ گزارش شده است. همان گونه که از خروجی جدول ۸ پیداست، بیشترین اثر بر مقدار گوگردزایی وابسته به نوع سوخت حقیقی و پس از آن وابسته به دما است.

تحلیل واریانس با استفاده از نرم افزار Minitab با سطح اطمینان ۹۵٪ برای پاسخ اصلی (میزان درصد حذف ترکیب‌های گوگردی) در جدول ۸ ارایه شده است. بر اساس تحلیل واریانس، نوع سوخت حقیقی مهم‌ترین اثر بر پاسخ با مقدار عددی P برابر با ۰/۰۰۵ و پس از آن مقدار دما بر میزان حذف ترکیب‌های گوگردی از سوخت حقیقی اثرگذار است. با توجه به مقدار عدد P برای نوع کاتالیست، با خطای ۶٪ می‌توان اثر این پارامتر را با اهمیت در نظر گرفت. می‌توان با سطح اطمینان ۹۰٪ اثر نسبت اکسنده به گوگرد را بر متغیر پاسخ اصلی را با اهمیت در نظر گرفت. در این مدل، مقدار مجموع مربع‌های R<sup>2</sup> برابر با ۰/۹۸۷ است. این مقدار بدین معنا است که ۹۸/۷٪ میزان گوگردزایی به وسیله مدل می‌تواند توضیح داده شود. ۱/۳٪ باقی‌مانده در اثر عامل‌های ناشناخته از جمله دمای محیط در طول آزمایش بر فرایند تحمیل شده است. احتمال دیگر می‌تواند بر اثر خطای سامانه اندازه‌گیری دستگاه آنالیز گوگرد بر متغیر پاسخ اثرگذار بوده است.

#### اثر مدل‌های نقطه‌ای

با توجه به نتیجه‌های تحلیل S/N جدول ۷ برای اثر سوخت حقیقی بر میزان گوگرد زدایی، بنزین پیش از فرایند HDS بهترین



شکل ۲ - نسبت سیگنال به نویز برای متغیرها در سطوح گوناگون

نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده و تحلیل آن در روش تاگوچی در شکل ۲ نشان داده شده است. در روش تاگوچی برای بیان قابلیت اثرگذاری هر متغیر می‌توان از نسبت S/N استفاده کرد که در آن N فاکتور نویز بوده و بیانی از دشوار بودن کنترل کمیت مورد بررسی است و S فاکتور سیگنال نام دارد و کنترل متغیر مورد بررسی را نشان می‌دهد. شکل ۲ مقدار نسبت S/N را در گوگرد زدایی اکسایشی برای سطوح گوناگون را نشان می‌دهد. نسبت S/N با استفاده از معادله (۱) به دست آمده است. نتیجه‌های مطالعه‌های نسبت S/N نشان می‌دهد، در نسبت بالاتر S/N گوگرد زدایی بیش‌تری به دست می‌آید. به عبارت دیگر شرایط بهینه پارامترهای آزمایش طبق این نمودار در سطح ۱ برای کاتالیست، سطح ۲ سوخت حقیقی، سطح ۳ دما و سطح ۴ نسبت اکسنده به گوگرد می‌باشد.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}}{n} \quad (1)$$

که در آن n تعداد تکرار آزمایش‌ها و y<sub>i</sub> داده‌های آزمایشگاهی برای تابع پاسخ مورد بررسی است. با مقایسه مقدارهای پیش‌بینی شده در سطوح‌های گوناگون و مقدار حذف گوگرد در آزمایش‌های انجام شده می‌توان به کارایی طراحی آزمایش تاگوچی برای پیش‌بینی شرایط بهینه واکنش پی برد. با توجه به شرایط بهینه مقدار پیش‌بینی، مقدار گوگرد زدایی در روش تاگوچی (کاتالیست PW/K10، شرایط دمایی ۷۵ °C، نسبت مولی اکسنده به ترکیب گوگردی ۱۴) برای مدل بنزین پیش از فرایند HDS برابر با ۶۹/۰۴ در زمان ۹۰ دقیقه واکنش است. در شرایط بهینه آزمایش‌ها برای مدل بنزین ۳ بار تکرار شد و مقدار میانگین حذف ترکیب‌های گوگردی برابر با ۷۰/۳۳٪ است. مقدار خطای مدل تاگوچی در شرایط بهینه برابر با ۱/۸۳٪ تعیین شد. مقدار S/N برای سطوح گوناگون متغیرهای مؤثر بر گوگردزایی

با مولیدن اثر کاتالیست کاهش می‌یابد. همچنین پایه کاتالیست K10 نسبت به KSF عملکرد بهتری را نشان می‌دهد. با جابه‌جایی تنگستن با مولیدن و فسفر با سیلیسیم قدرت اسیدیته کاهش می‌یابد و به همین دلیل در فرایند اکسایش عملکرد کاتالیست بازدهی کمتری را نشان می‌دهد. به طور کلی مقدار اسیدیته کاتالیست با کاهش مقدار بار آنیون هتروپولی اسید یا افزایش بار اتم مرکزی افزایش می‌یابد. خاصیت اسیدی مونت موریلونیت‌ها منجر به دی‌هیدراسیون هیدروژن پراکسید می‌شود برای همین عملکرد کاتالیست را افزایش می‌دهد. محلول‌های هیدروژن پراکسید و اسید فسفوتنگستیک و نمک‌هایشان سامانه‌های کاتالیستی بسیار فعالی برای اکسایش دی‌بنزوتیوفن هستند در حالی که سامانه‌های مولیدنی متناظرشان، سیلیکوتنگستیک<sup>۱</sup> و سیلیکومولیدیت<sup>۲</sup> ترکیب‌های فعال کمتری دارند. کاتالیست‌های شامل تنگستن از مؤثرترین انواع کاتالیست‌های ناهمگن برای گوگردزایی اکسایش سوخت دیزل به‌وسیله هیدروژن پراکسید هستند [۲۰]. فعالیت کاتالیست در حذف گوگرد به‌طور عمده به حضور هپتا و هگزا تنگستات بر روی سطح پایه کاتالیستی وابسته است.

#### اثر نسبت اکسند به گوگرد

میزان گوگردزایی در حضور عامل اکسند هیدروژن پراکسید به عامل‌های فعالیت کاتالیست، دما و استخراج مقداری از ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده با حلال نسبت داده می‌شود. در ادامه برای بررسی میزان بهینه هیدروژن پراکسید، آزمایش نسبت‌های ۸ تا ۱۴ مورد بررسی قرار گرفت که مقدار بهینه آزمایش در مقدار ۱۴ انتخاب شد و در مقدارهای بالاتر هیدروژن پراکسید اثر ناچیزی مشاهده شد. بر اساس نتیجه‌ها به دست آمده از شکل ۲، افزایش مقدار و غلظت اکسیدکننده تأثیر مثبتی در افزایش گوگردزایی دارد، اما افزایش بیش از حد آن اثر چندانی روی میزان گوگردزایی ندارد. برای مقدارهای کم اکسیدکننده، رادیکال‌های آزاد تولیدی که اکسیژن اتمی را در اختیار ترکیب‌های آلی گوگردار قرار می‌دهد، کم‌تر است، لذا بهره واکنش به دلیل، کم‌تر در اختیار قرار گرفتن اکسیژن‌های رادیکالی، کاهش می‌یابد. در عین حال در شرایط حدی بالای اکسیدکننده، به دلیل افزایش غلظت رادیکال‌های آزاد تشکیل شده، شامل O، OH و افزایش احتمال حضور آن‌ها در کنار یکدیگر، واکنش تشکیل آب به‌جای واکنش اکسیدشدن ترکیب‌های گوگردی انجام می‌پذیرد. به همین علت،

مدل برای حذف ترکیب‌های گوگردی در طی ۹۰ دقیقه گوگردزایی با روش اکسایش است. با توجه به این که در برش نفتی بنزین ترکیب‌های سنگین (آسفالتین و واکس) کم‌تری وجود دارد و از سویی در سامانه راکتوری هم‌زده مقاومت انتقال جرم کم‌تری به نسبت گازوییل برای انتقال ترکیب‌های سولفونی به حلال وجود دارد، این مدل عملکرد بهتری را از خود نشان می‌دهد. بازدهی پایین‌تر روش ODS برای برش‌های سنگین‌تر می‌تواند به دلیل وجود ذره‌های سنگین گوگردی و نیتروژنی مانند واکس و آسفالتین باشد که در اثر جذب روی کاتالیست و بسته شدن روزنه‌های مربوط به سایت‌های اسیدی، عملکرد کاتالیست را نسبت به برش‌های سبک‌تر به شدت کاهش می‌دهد [۱۸].

#### اثر دما

با توجه به نمودار سیگنال به نویز جدول ۷ اثر دما، با افزایش دما از  $65^{\circ}\text{C}$  به  $75^{\circ}\text{C}$  میزان گوگردزایی افزایش داشته اما با افزایش دما تا  $80^{\circ}\text{C}$  از میزان گوگرد زدایی کاسته می‌شود. گوگردزایی اکسایشی سوخت‌ها با استفاده از هیدروژن پراکسید، باعث به‌وجود آمدن یک محیط دوفازی می‌شود که هیدروژن پراکسید در فاز آبی و ترکیب‌های گوگردار در فاز آلی حضور دارند که امتزاج‌ناپذیر بودن این دو فاز، باعث ایجاد محدودیت‌های انتقال جرم و کاهش سرعت فرایند گوگردزایی اکسایشی می‌شود. افزایش دما منجر به کاهش مقاومت‌های انتقال جرم و افزایش سرعت واکنش می‌شود اما با توجه به افزایش مقدار تجزیه گرمای هیدروژن پراکسید در دماهای بالاتر از  $75^{\circ}\text{C}$  (دمای بهینه) می‌تواند منجر به تغییر مسیر تجزیه هیدروژن پراکسید و تولید گاز اکسیژن و خارج کردن آن از سامانه شود، همچنین با توجه به این که انرژی گیس اکسایش دی‌بنزوتیوفن مثبت است، کاهش دما منجر به کاهش گوگردزایی و تبدیل دی‌بنزوتیوفن به سولفون متناظر آن می‌شود. همچنین گرمای بالا با واکنش‌های جانبی ناخواسته همراه است که می‌تواند موجب شکل‌گیری پلیمرها و کک ناخواسته و همچنین از دست دادن هیدروکربن‌های مایع و کاهش عدد ستان شود [۱۹].

#### اثر کاتالیست

نمودارهای مربوط به نسبت سیگنال به نویز جدول ۷ نشان‌دهنده این است که کاتالیست تنگستن بر روی K10 بیش‌ترین اثر را بر فرایند گوگردزایی اکسایشی داشته و با جابه‌جایی تنگستن

(۱) Silicotungstic

(۲) Phosphomolybdic

پس از زمان ۹۰ دقیقه و یک مرحله جداسازی با حلال استونیتریل به میزان ۷۰/۳۳٪ بیشترین تأثیر در فرایند اکسایش دارد و برای دماهای بالاتر از ۸۰ عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده تغییر چندانی نخواهد داشت. در تحلیل ANOVA مقدار مجموع مربع‌های  $R^2$  برابر با ۰/۹۸۷ به دست آمد که نشان دهنده کارایی مدل برای پیشبینی میزان گوگردزایی اکسایشی در شرایط بهینه واکنش است.

### پیشنهادها

- استفاده از فراصوت برای اختلاط بهتر و همچنین اسیدشویی پایه کاتالیست برای بهبود سطح ویژه آن.
- بررسی نانوذره‌های کاتالیستی مولیبدن و تنگستن در فرایند گوگردزایی اکسایشی برش‌های نفت خام.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۹

میزان این رادیکال‌ها در محیط کم شده و اثر چندانی روی پیشرفت واکنش ندارد [۲۱،۲]. هر چند، استوکیومتری واکنش نشان می‌دهد که دو مول پراکسید، برای هر اتم گوگردی که به سولفون اکسید می‌شود، مورد نیاز است. در عمل، بعضی از پراکسیدها خود تجزیه و به اکسیژن تبدیل می‌شوند و اتم‌های گوگرد را اکسید نمی‌کنند.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند گوگردزایی عمیق اکسایشی با استفاده از کاتالیست‌های تنگستن و مولیبدن در حضور هیدروژن پراکسید به‌عنوان اکسنده در شرایط فشار اتمسفری و دماهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. پس از عملیات اکسایش، ترکیب‌های گوگردی به وسیله استونیتریل از مدل‌های واقعی خارج شدند. بررسی عامل‌های گوناگون از جمله دما، میزان اکسیدانت و مقدار کاتالیست در کاتالیست‌های ساخته‌شده نشان دهنده این است که گوگردزایی روی مدل بنزین در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  و نسبت اکسنده به گوگرد ۱۴

### مراجع

- [1] Mjalli F.S., Ahmed O.U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., AlNashef I.M., [Deep Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels](#), *Reviews in Chemical Engineering*, **30(4)**: 337-378 (2014).
- [2] Li J., Yang Z., Li S., Jin Q., Zhao J., [Review on Oxidative Desulfurization of Fuel by Supported Heteropolyacid Catalysts](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **82**: 1-16 (2020).
- [3] Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C., [Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review](#), *Catalysts*, **8(9)**: 344 (2018).
- [4] Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F., Hajji A., Koseoglu O., [Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels](#), *Catalysis Reviews*, **53**: 199-255 (2011).
- [5] Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S., [A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil](#), *Catalysts*, **9**: 229 (2019).
- [6] Trakarnpruk W., Rujiraworawut K., [Oxidative Desulfurization of Gas Oil by Polyoxometalates Catalysts](#), *Fuel Processing Technology*, **90(3)**: 411-414 (2009).
- [7] Ghubayra R., Nuttall C., Hodgkiss S., Craven M., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V., [Oxidative Desulfurization of Model Diesel Fuel Catalyzed by Carbon-Supported Heteropoly Acids](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **253**: 309-316 (2019).
- [8] Khodadadi Dizaji A., Mortaheb H.R., Mokhtarani B., [Complete Oxidative Desulfurization Using Graphene Oxide-Based Phosphomolybdic Acid Catalyst: Process Optimization by Two Phase Mass Balance Approach](#), *Chemical Engineering Journal*, **335**: 362-372 (2018).



- [9] Tian Y., Yao Y., Zhi Y., Yan L., Lu S., [Combined Extraction–Oxidation System for Oxidative Desulfurization \(ODS\) of a Model Fuel](#), *Energy & Fuels*, **29(2)**: 618-625 (2015).
- [10] Moradi G.R., Rafiee E., Sahraei S., Jabari A., [Deep Oxidative Desulfurization of Thiophenic Model Oil/Natural Gas Condensate over Tungsten/Molybdenum Oxides Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as Oxidant](#), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **642(7)**: 566-571 (2016).
- [11] Zeelani G.G., Ashrafi A., Dhakad A., Gupta G., Pal S.L., [Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels: A Review](#), *Int. Res. J. Eng. Technol*, **3**: 331-336 (2016).
- [12] Taghizadeh M., Mehrvarz E., Taghipour A., [Polyoxometalate as an Effective Catalyst for the Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels: A Critical Review](#), *Reviews in Chemical Engineering*, **36(7)**: 831-858 (2020).
- [13] Rafiee E., Sahraei S., Moradi G.R., [Extractive Oxidative Desulfurization of Model Oil/Crude Oil Using KSF Montmorillonite-Supported 12-Tungstophosphoric Acid](#), *Petroleum Science*, **13(4)**: 760-769 (2016).
- [14] Molu Z.B., Yurdakoç K., [Preparation and Characterization of Aluminum Pillared K10 and KSF for Adsorption of Trimethoprim](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **127(1)**: 50-60 (2010).
- [15] Harun F.W., Almadani E.A., Radzi S.M., [Metal Cation Exchanged Montmorillonite K10 \(MMT K10\): Surface Properties and Catalytic Activity](#), *Journal of Scientific Research and Development*, **3(3)**: 90-96 (2016).
- [16] Husin N., Harun F., Jumal J., Othman S., [Preparation and Physicochemical Properties of Metal Complexes Immobilized on Montmorillonite K10 \(MMT K10\)](#), *Journal of Industrial Engineering Research*, **1(5)**: 8-13 (2015).
- [17] Vilanculo C.B., de Andrade Leles L.C., da Silva M.J., [H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-Catalyzed Levulinic Acid Esterification at Room Temperature for Production of Fuel Bioadditives](#), *Waste and Biomass Valorization*, **11(5)**: 1895-1904 (2020).
- [18] García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., Garcia P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-Cruz F., [Ultra-Deep Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System: The Effect of System Parameters on Catalytic Activity](#), *Applied Catalysis A: General*, **334(1)**: 366-373 (2008).
- [19] Banisharif F., Dehghani M., Capel-Sanchez M.d.C., Campos-Martin J.M., [Highly Catalytic Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of Diesel Using Anchored-Silica-Gel Vanadium-Substituted Dawson-Type Polyoxometalate](#), *Catalysis Today*, **333**: 219-225 (2019).
- [20] Kumar S., Srivastava V.C., Nanoti S.M., [Extractive Desulfurization of Gas Oils: A Perspective Review for Use in Petroleum Refineries](#), *Separation & Purification Reviews*, **46(4)**: 319-347 (2017).
- [21] Palomeque-Santiago J.F., López-Medina R., Oviedo-Roa R., Navarrete-Bolaños J., Mora-Vallejo R., Montoya-de la Fuente J.A., Martínez-Magadán J.M., [Deep Oxidative Desulfurization with Simultaneous Oxidative Denitrogenation of Diesel Fuel and Straight Run Gas Oil](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **236**: 326-337 (2018).

- [22] Deng C., Wu P., Zhu L., He J., Tao D., Lu L., He M., Hua M., Li H., Zhu W., [High-Entropy Oxide Stabilized Molybdenum Oxide Via High Temperature for Deep Oxidative Desulfurization](#), *Applied Materials Today*, **20**: 100680 (2020).
- [23] Muhammad Y., Shoukat A., Rahman A.U., Rashid H.U., Ahmad W., [Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene over Fe Promoted Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Using Hydrogen Peroxide and Formic Acid as Oxidants](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26(3)**: 593-600 (2018).