



Oxidative Desulfurization Process for Natural-Gas Condensate Based on Chemical Oxidation by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}$ Core-Shell-Shell as a Novel Magnetite Nanoparticle Catalyst in the presence of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and H_2O_2

Saeid Soltani darbidi¹, Abdolreza Moghadassi^{*1}, Ezzatollah Joudaki^{*1}, Keivan Ghodrati² and Hamed Rashidi³

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak

2. Department of Chemistry, Islamic Azad University, Kermanshah Branch, Kermanshah, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran

a-moghadassi@araku.ac.ir

e-joudaki@araku.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4890.3185

Received: October/04/2022

Accepted: February/05/2023

Introduction

The reaction rates of the oxidative desulfurization (ODS) [1–5], were found to increase with the temperature, and with the volume ratio of H_2O_2 and the natural gas condensate. The potential of this methodology is illustrated by the 98.7% S-removal from natural gas condensate at 50°C, under excess of H_2O_2 oxidant in 2 hours. In addition, the ODS reaction was strongly enhanced when the water solvent was replaced by methanol, water and soda. The very high ODS reaction rate observed with the methanol solvent could be explained in terms of the much higher solubility of the sulfone reaction product in this solvent and also by its very low surface tension, which facilitates the transfer of products and reagents at the polar–apolar interface.

in this work we use $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polyionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Core-Shell-shell as a magnetite nanoparticle catalyst in oxidative desulfurization of Ilam refinery's natural gas condensate.

To find optimum condition of the reaction, a series of experiments were performed with variation of oxidation time, reaction temperature, amount of H_2O_2 as an oxidant and variation of solvent for extraction phase. The effect of temperature, Effect of Oxidant/condensate volume Ratio, Effect of solvent in extraction phase, Comparisons of the oxidation

reactivity's of various sulfur compound component and Comparisons of the oxidation reactivity's of various sulfur compound component were changed for the best reaction condition.

Materials and Methods

The desulfurization experiments were carried out as follows: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polyionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Core-Shell-shell Magnetite Nanoparticle (0.5 gr) was added to Natural gas condensate (50 mL) and heated to the designated temperature. The aqueous H_2O_2 solution was added carefully and drop by drop to the heterogeneous mixture. The resulting mixture was then cooled to room temperature. The magnetic nanoparticle-supported catalysts was removed from the mixture using an external magnet afterwards, The condensate was separated from the aqueous phase by decantation, and was washed several times with an equal volume of water. Then the resulting condensate was dried by anhydrous Na_2SO_4 and any impurities were recovered by filtration.

Results and Discussion

The results revealed that total sulfur decrease from 3200 (ppm) to below 210 (ppm) are achieved at 50 °C upon using a H_2O_2 : condensate volume ratio of 2.5:1 and use water, methanol and soda as solvent in extraction

phase. Natural gas condensate was prepared from Ilam refinery's natural gas condensate. The magnetic core-shell-shell catalyst showed high stability, and it could be recovered several times without deactivation.

Conclusions

Oxidation of dibenzothiophenes is affected by the methyl groups on the benzene ring. The oxidation reactivities of the dibenzothiophenes, in decreasing order, are MDBT(75%) > 4,6-MDBT(66.7%) > 2,3,4,6-DMDBT(33.3%).

This nano catalyst is very stable and after months there is no noticeable decrease in the activity of it. On the other hand, it can be recovered and used several times.

References

1. Shin, S., Yang, H., Sakanishi, K., Mochida, I., Grudoski, D.A., & Shinn, J. H. (2001), Application of Catalysts, A: General, 205, 101-107.
2. Yoshimura, Y., Yasuda, H., Sato, T., Kijima, N., & Kameoka, T., Ibid. (2001). Russian Journal of General Chemistry, 207(1-2), 303-309.
3. Bihan, L. L. & Yoshimura, Y. (2002). Fuel, 1st edition, Springer, 81(4), 1-491.
4. Turaga, U. T., Ma, X., & Song, C. (2003). Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3 - and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts, Catalysis Today, 86(1-4), 265-275.
5. Segawa, K., Takahashi, K., and Satoh, S., Ibid., 2000, vol. 63, nos. 2-4, p. 123.

فرآیند سولفورزدایی اکسایشی میعانات گازی با کمک کاتالیزگر جدید نانوذره مغناطیسی هسته-پوسته - پوسته -پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}$ در حضور H_2O_2 و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

سعید سلطانی داربیدی^۱، عبدالرضا مقدسی^{۱*}، عزت الله جودکی^{۱*}، کیوان قدرتی^۲ و حامد رشیدی^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۳

چکیده

ترکیبات سولفوره به صورت سنتی یک آلودگی برای سوخت‌های مایع هیدروکربنی هستند. اکسایش ترکیبات حاوی گوگرد روشی بسیار مناسب جهت حذف این ترکیبات و ایجاد سوخت‌های با محتوای گوگرد بسیار پایین است. در این تحقیق اکسایش دسته بسیار گسترده ای از ترکیبات گوگردی در میعانات گازی با کمک پراکسید اکسیژن در یک سیستم دو فازي مایع-مایع با کمک $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ تثبیت شده بر روی نانوذره مغناطیسی هسته-پوسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Poly-ionene}$ تحت شرایط اتمسفری مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر متغیرهای مختلفی از جمله دما، زمان واکنش، حلال‌های استخراج و نسبت حجم اکسیدان به میعانات گازی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق مشخص گردیده که سرعت واکنش حذف اکسایشی ترکیبات گوگردی با افزایش دما و نیز نسبت H_2O_2 به میعانات گازی افزایش می‌باشد. در این تحقیق به خوبی مشخص گردد، که در شرایط اتمسفری بیشتر از ۹۸/۷٪ ترکیبات گوگردی موجود در میعانات در دمای بهینه 50°C طی مدت ۱۲۰ min حذف می‌گردید. در این تحقیق مشخص گردید که با تغییر حلال استخراج نهایی از آب به محلول سود/متانول/آب به طور چشم‌گیری حذف ترکیبات گوگردی افزایش می‌یابد. سرعت بالای حذف ترکیبات گوگردی اکسید شده در میعانات گازی با کمک متانول رامی‌توان با افزایش حلالیت ترکیبات سولفونی حاصل از اکسایش در این حلال و عدم انتقال هیدروکربن‌ها به حلال بسیار قطبی متانول توضیح داد. نتایج نشان داده که سولفور کل موجود در میعانات گازی مورد بررسی در شرایط اتمسفری 50°C و نسبت H_2O_2 (۳۰٪) میعانات گازی در حلال استخراج محلول سود/متانول/آب بیشترین کاهش را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: کاتالیست هتروژن، نانو ذرات مغناطیسی، آیونن، ساختار هسته-پوسته-پوسته، سولفورزدایی.

*مسئول مکاتبات

a-moghadassi@araku.ac.ir

آدرس الکترونیکی

e-joudaki@araku.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4890.3185)

مقدمه

اقدامات سختگیرانه ای برای محتوای گوگردی در سوخت خودروها در کشورهای دنیا وجود دارد تحقیق در مورد روش های نوین ای برای خالص سازی سوخت ها از محتوای گوگردی در جریان است. در بسیاری از کشورهای پیشرفته همانند ژاپن و آمریکا بیشینه محتوای گوگرد سوخت خودرو ppm ۵۰ است [۵-۱]. دسته های اصلی ترکیبات گوگردی در گاز و نفت عبارتند از تیول ها، دی آلکیل و سیکلو آلکیل سولفیدها، آریل آلکیل سولفیدها و ترکیبات گوگردی هیدروسیلی به ویژه استرئیوفن ها. محتوای سولفور میعانات گازی پالایشگاه گاز ایلام بیش از ppm ۴۱۵۰ می باشد، که مقدار بسیار بالایی است و لزوم حذف و کاهش این مقدار تا حد استاندارد ضروری است. روش های مختلفی برای سولفورزدایی در دنیا مورد استفاده قرار می گیرد. تکنیک های هیدروسولفورزدایی (HDS)، سولفورزدایی استخراجی، سولفورزدایی زیستی و سولفورزدایی اکسایشی از مهمترین روش های حذف محتوای گوگردی سوخت می باشد [۶-۹]. روش HDS تکنیکی مرسوم در نمونه های بسیار زیاد در صنعت می باشد که برای نفت خام و سوخت ها به کار می رود. در فرآیند HDS، ترکیبات آلی گوگردی مختلف واکنش پذیری متفاوتی دارند. معمولاً سولفیدهای آلیفاتیک، تیول ها، تیوفن ها و حتی بنزوتیوفن ها نسبتاً ساده گوگردزدایی می شوند زیرا ساختار مولکولی انعطاف پذیر آنها این امکان را فراهم می کند که اتم گوگرد به سایت های فعال کاتالیستی دسترسی پیدا کند. با این وجود DBT ماهیتاً ساختار مولکولی مسطحی دارد و اتم های کربن متصل به اتم گوگرد از نزدیک شدن اتم گوگرد به سایت های فعال کاتالیستی ممانعت می کنند. تحقیقات اولیه نشان داده است که از بین ترکیبات گوگردی بسیار متفاوتی که در گازوئیل وجود دارد، تعدادی از ترکیبات گوگردی نظیر تیول ها، سولفیدها و دی سولفیدها ساده تر تبدیل می شوند. واکنش پذیری

ترکیبات گوگردی سه حلقه ای در فرآیند HDS به ترتیب زیر کاهش می یابد [۱۱-۱۰].

دی بنزوتیوفن ها > بنزوتیوفن ها > تیوفن ها

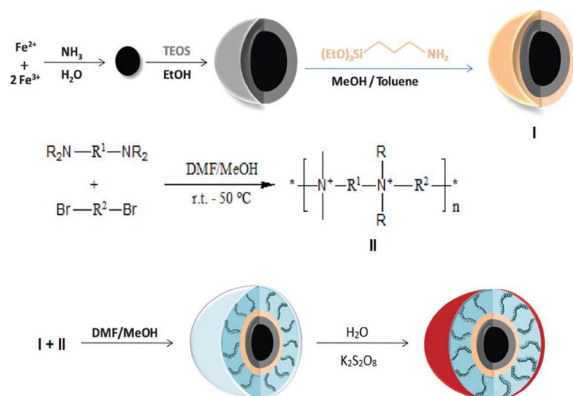
همچنین در برش نفتا، واکنش پذیری تیوفن در فرآیند HDS در مقایسه با تیول ها، سولفیدها و دی سولفیدها بسیار کمتر است [۱۳-۱۲]. به طور مشابه، در مورد برش گازوئیل واکنش پذیری مشتقات آلکیل دار نظیر ۴-متیل دی بنزوتیوفن (۴-MDBT) و ۴، ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن بسیار کمتر از ترکیبات گوگردی دیگر گزارش شده است [۱۴-۱۳].

کابی و همکاران با آنالیز دقیق ترکیبات گوگردی موجود در گازوئیل سبک گوگردزدایی شده با فرآیند HDS، تعداد چهار و دو ترکیب از مشتقات آلکیل دار بنزوتیوفن و بیست و نه ترکیب از مشتقات آلکیل دار دی بنزوتیوفن را شناسایی کرده اند. در این بین مشخص شده است که ترکیب ۴، ۶-DMDBT حتی بعد از فرآیند گوگردزدایی شدید با روش HDS باقی مانده است [۱۶-۱۵].

با توجه به قطبیت بالای محصولات اکسایشی گوگرد نسبت به هیدروکربن ها می توان آنها را با کمک روش های شناخته شده شیمیایی و فیزیکی از یکدیگر جدا نمود، روش های همچون تقطیر، استخراج مایع-مایع، و یا روش های جذبی از جمله این روش ها است تا به امروز کاتالیست ها و اکسایشگرهای مختلفی برای حذف گوگرد معرفی شده اند، واکنشگر فننون Fenton's reagent [۱۷]، نمک های فرات [۱۸-۱۹]، هیدروژن پروکسید [۲۰-۲۷]، اوزون و سوپر اکسید فلزات واسطه [۲۸]، هیدرو پلی اسیدها [۲۹-۳۱]، مز پروس های ژئوبیواید KIT-۱ [۳۲]، ترکیبات حاوی آلومینیوم [۳۳]، چارچوب های ملکولی آلی (MOF) [۳۴-۳۷]، یون های مایع [۳۸] و پلی استرها مانند متال [۳۹] از آن جمله می باشد. هیدروژن پراکسید ماده صنعتی، ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست است، در نتیجه گزینه بسیار مناسبی برای اکسایش ترکیبات گوگردی در فاز مایع است.

مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. گروه‌های مختلفی از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده سنتز و در دسته‌های گسترده‌ای از واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کاتالیست‌های اکسایشی [۴۵] هیدروژن‌دار کردن [۴۶-۴۹]، جفت‌کننده‌های C-C [۵۰-۵۳]، هیدروکسیل‌دار کردن الفین‌ها [۵۱]، آمین‌دار کردن [۵۲]، آبدی به نیتروها [۵۳] و واکنش‌های کاتالیتیکی [۵۴]، از جمله کاربرد این نوع از ترکیبات می‌باشند.

در این تحقیق از یک نانوکاتالیست هسته-پوسته-پوسته با ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Polyionene}$ (شکل ۱) در حضور پروکساید اکسایشی از میعانات گازی حاصل از پالایشگاه گاز ایلام استفاده شده است.



شکل ۱ روش تهیه نانو کاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Polyionene}$

بخش تجربی

همه وسایل و مواد شیمیایی شرکت‌های فلوکا، مرک و یا سیگما تهیه شده‌اند. خالص‌سازی ویژه برای هیچ کدام از مواد خریداری شده انجام نگردیده است. محصولات سنتزی با کمک روش‌های طیف سنجی (FT-IR، HNMR، CNMR، SEM، TEM) و یا روش‌های شیمیایی و فیزیکی (TLC، m.p، b.p) شناخته شده شناسایی گردید.

دستگاه طیف سنجی مادون قرمز مورد استفاده-Sli mad24FT-IR 8400 بود. طیف‌های ^1H NMR و CNMR توسط دستگاه DPX-500 ساخت شرکت Bruker آمریکا با قدرت 500MHz در حلال‌های CDCl_3

هیدروژن پراکسید در واکنش با سوخت‌های هیدروکربنی و محتوای گوگردی آنها مایعی غیرقابل امتزاج است، در نتیجه برهم کنش آن با ترکیبات گوگردی کاهش یافته، راندمان پایین و زمان بالای واکنش را موجب می‌شود. کاتالیست‌های انتقال فاز برای حل این معضل کاربرد مناسبی دارند. در حقیقت این کاتالیست‌ها خاصیت آمفی فیلیک داشته و در بین دو فاز آبی حاوی هیدروژن پراکسید و فاز نفتی حاوی ترکیبات گوگردی قرار می‌گیرد و باعث می‌شود تا واکنش میان اکسیدان و ترکیبات گوگردی مؤثر واقع شود [۴۰-۴۳]. به بیان دیگر عوامل انتقال فاز انتقال جرم را بین دو فاز قطبی-غیر قطبی ممکن می‌سازند. اما عیب اساسی عوامل انتقال فاز مشکل جداسازی آنها از دو فاز، پایداری، بازیابی و استفاده مجدد آنهاست این دلایل استفاده از کاتالیست‌های انتقال فاز در صنعت را محدود می‌سازد.

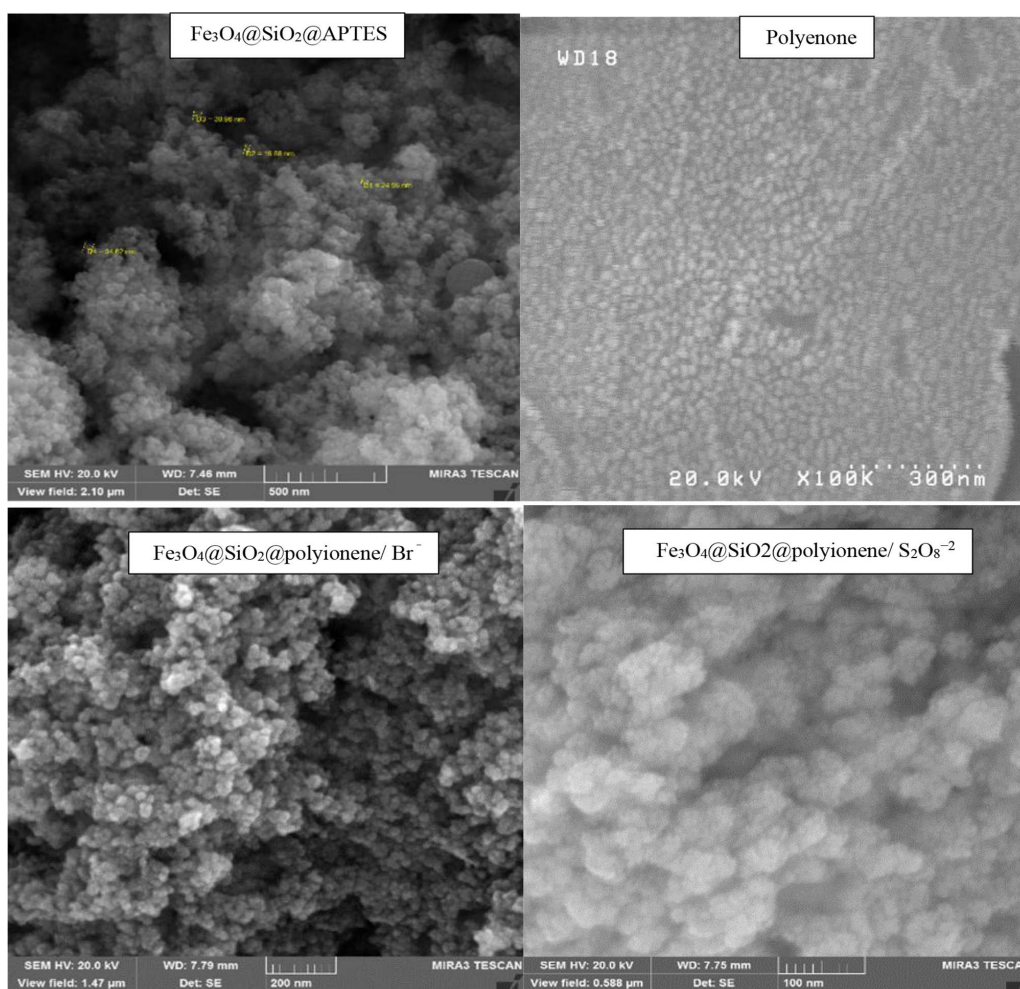
در دهه گذشته نانو ذرات و میکرو ذرات مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. دلیل این استقبال خاصیت منحصر به فرد مغناطیسی آنهاست که کاربردهای گسترده‌ای به آنها می‌بخشد. نانو ذرات مغناطیسی دارای مزایای دیگری نیز می‌باشند از جمله آنها می‌توان به مؤثر و کارا بودن، سهولت دسترسی و وجود ناحیه سطحی بالا برای بارگذاری، پایداری مناسب اشاره نمود [۴۴].

نانو کاتالیست‌های تثبیت شده با فیلتر کردن و یا سانتریفیوژ، قابل جداسازی هستند. اما این روش باعث هیدروفن مقداری از کاتالیست و کاهش فعالیت آن در بسیاری از واکنش‌ها می‌شود. برای غلبه بر این معایب نانو ذرات مغناطیسی معرفی شده‌اند. ذرات مغناطیسی را می‌توان به سادگی با کمک یک میدان مغناطیسی خارجی مانند آهن ربا از محیط واکنش جدا نمود. به دلیل مزایای این ترکیبات، نانوکاتالیست‌های مغناطیسی که برتری ویژه‌ای بر نانوذرات غیر مغناطیسی دارند، بسیار

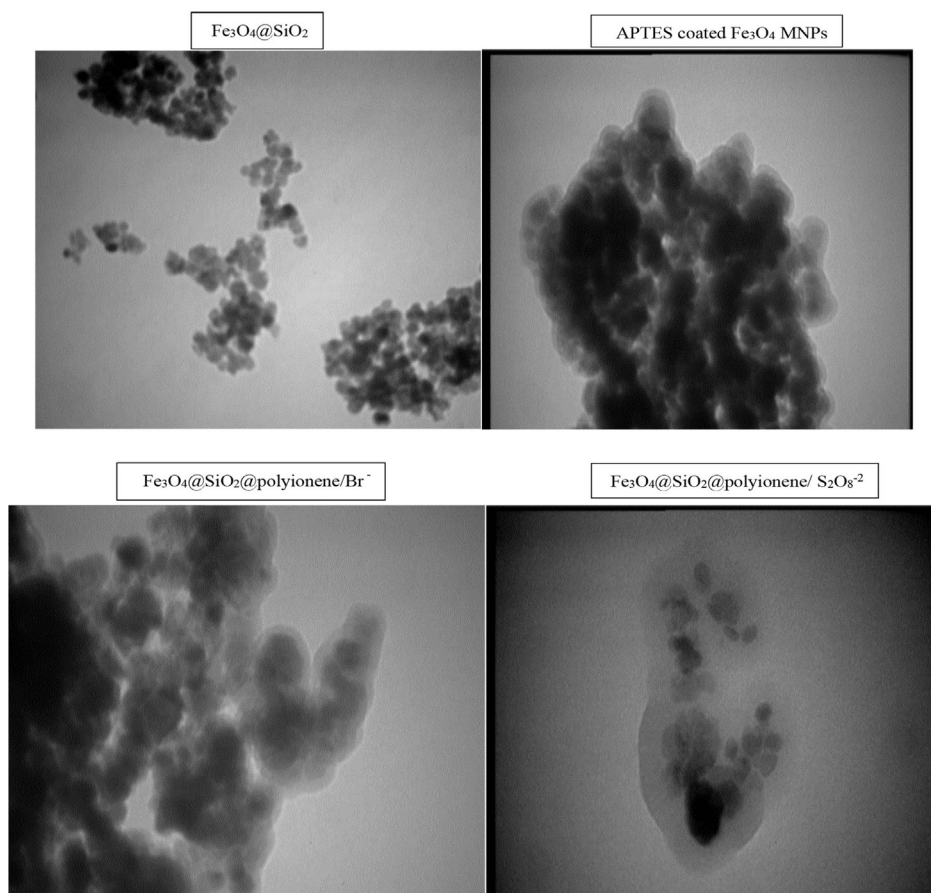
گردید که تصاویر به دست آمده از نتایج آزمایش در ذیل مشاهده میفرمایید. (شکل ۲ و ۳).

نانوذرات با کمک حمام اولتراسونیک در آب دیونیزه ۱۰ min به صورت یکنواخت پخش گردید و خواص مغناطیسی نانوذرات سنتزی با کمک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل BHV-55 اندازه گیری شد (شکل ۴) جداسازی مغناطیسی با کمک یک آهنربای 1T تسلا انجام شد. دیگر مواد مورد استفاده محلول NaOH ۳۰٪، آب اکسیژنه ۳۰٪ بودند. میعانات مورد استفاده از پالایشگاه گاز ایلام تهیه گردید.

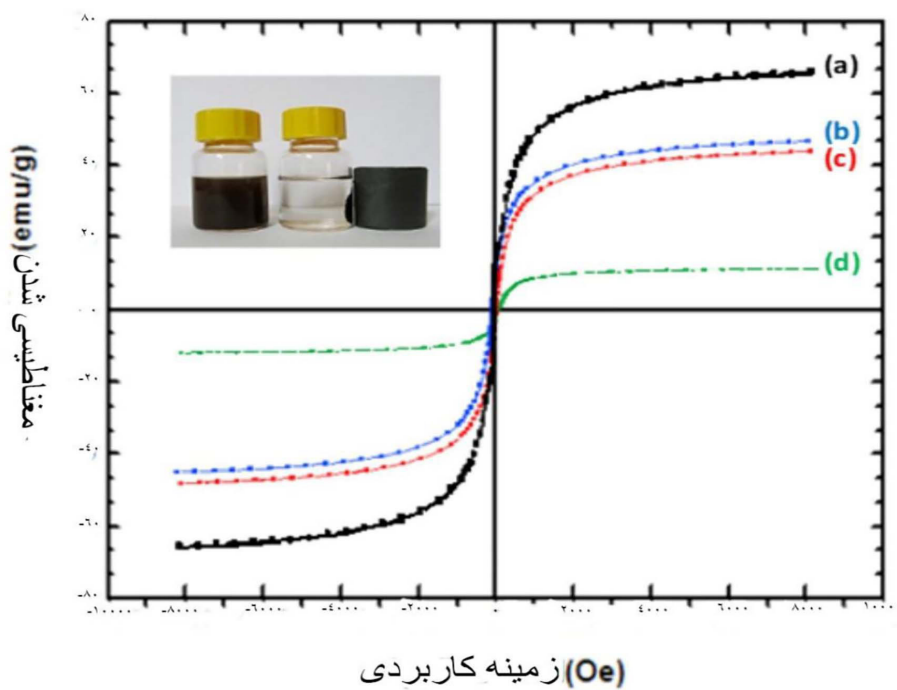
DMSO D6- و مرجع داخلی TMS گرفته شد. نقطه ذوب توسط دستگاه Electro thermal 9300 ساخت انگلستان اندازه گیری گردید اشعه ایکس با کمک دستگاه XRD Elmer مدل pyris6 و کالری متر اسکن تفاضلی DSC با دستگاه Perkin Elmer مدل Pyris Diamokd بررسی گردید. ترمو گرام ها برای ۵ mg پودر نمونه به دست آمده از محیط تا $^{\circ}\text{C } 550$ با سرعت افزایش حرارت $^{\circ}\text{C min}^{-1} 10$ تحت اتمسفر نیتروژن اندازه گیری شد. مورفولوژی اندازه نانو ذرات با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips Xl30 با لایه طلا و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss -Emloc-80Kv تعیین



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات تهیه شده



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات تهیه شده



شکل ۴ منحنی به دست آمده مغناطیسی نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای محیط
(A) Fe_3O_4 ، (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$ ، (D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{POLYIENENE}/\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$

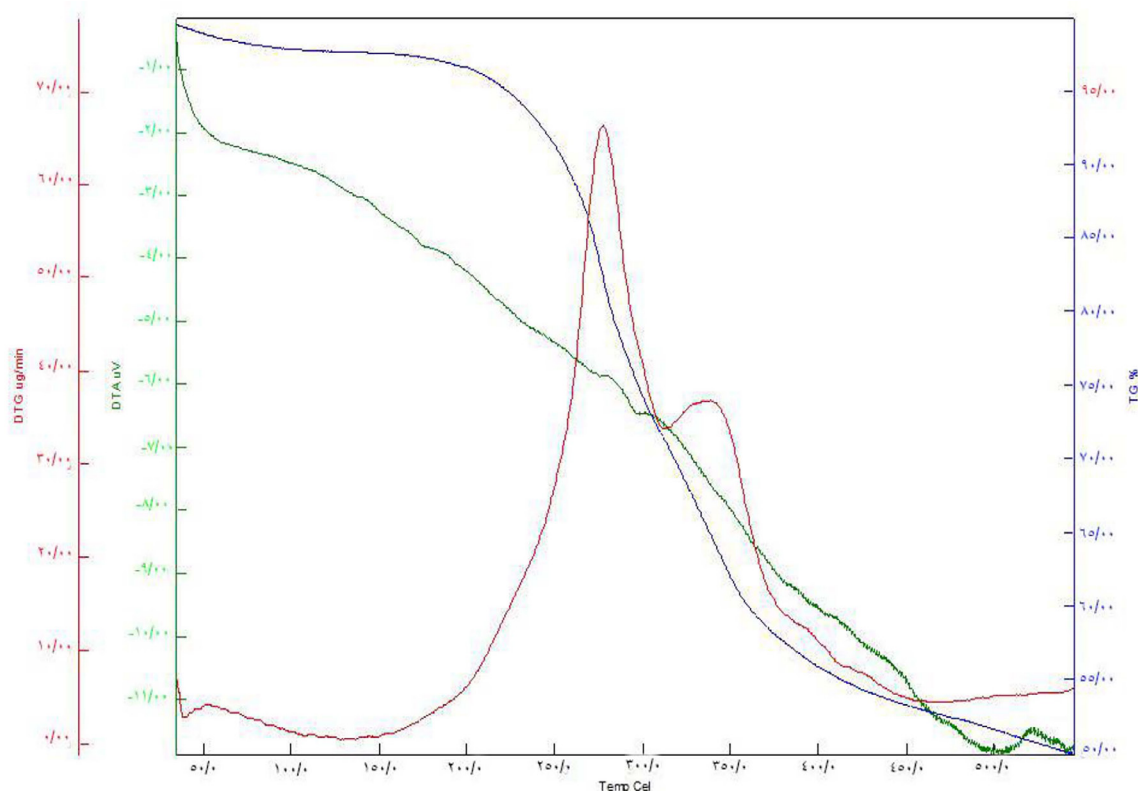
تهیه کاتالیست

تمامی مراحل تهیه پلی آیونن، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نانوذرات مغناطیسی پوشش‌دار شده با سیلیکا SiO_2 ، سطح اصلاح شده SiO_2 با کمک آمینو پروپیل در پژوهش‌های قبل گزارش شده است [۵۷-۵۵].

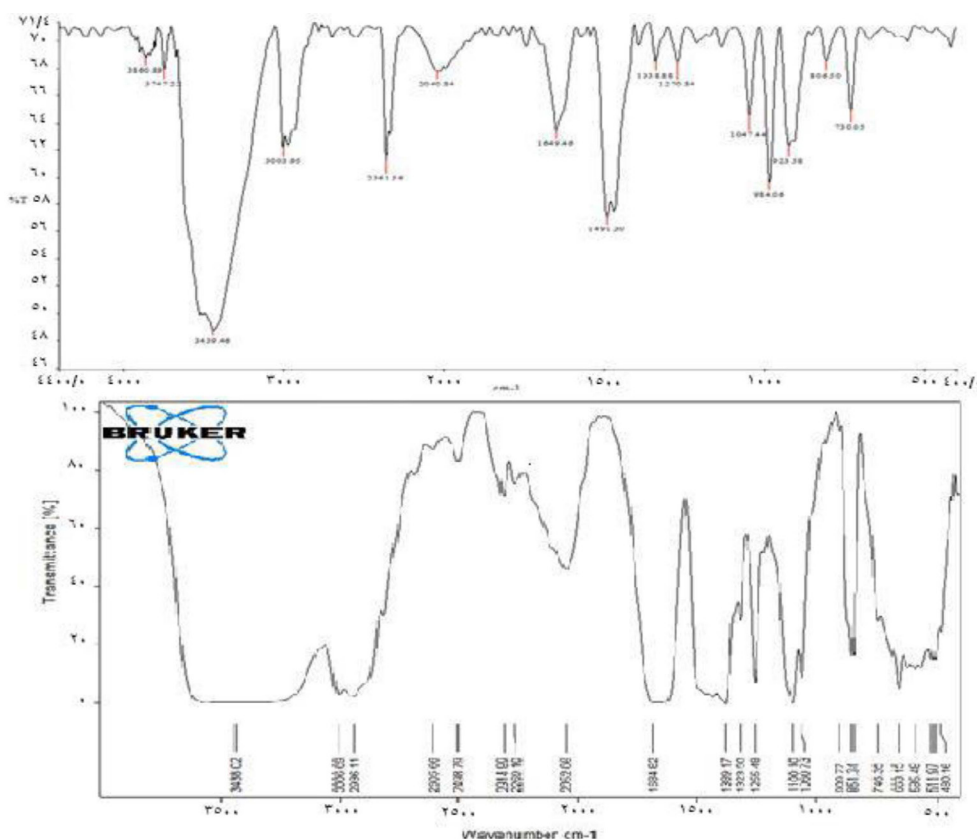
تهیه کاتالیست حاوی $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته-پوسته $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ $\text{SiO}_2 @ \text{Polyionene}$

۰/۵ g نانوذرات مغناطیسی $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Polyionene}$ که در مرحله قبل تهیه شده در ۱۰ ml آب با کمک حمام التراسونیک به مدت ۳۰ min به‌صورت یکنواخت پخش شده سپس ۰/۳۷ g K_2

S_2O_8 در ۱۰ ml آب حل و به مدت ۱ min به محلول به‌صورت یکنواخت پخش شده نانو ذره مغناطیسی حاوی Br^- اضافه گردید. محلول به دست آمده به مدت دو ساعت به هم زده شد. رسوب خاکستری روشن ایجاد شده و با کمک آهنربا جداسازی و با ۵ ml آب شستشو شد. همچنین، در شکل ۵ منحنی ترموگراویمتری $(\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{polyionene})(\text{TGA})$ نشان می‌دهد. در شکل ۶ الف: طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ $(\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{polyionene Br})(\text{FT-IR})$ و در شکل ۶ ب) طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{B}) @ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Polyionene}$ نشان داده می‌شوند. کلیه اجزای تشکیل دهنده میعان‌ات گازی در جدول ۱ آمده است.



شکل ۵ منحنی ترموگراویمتری $(\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{polyionene})(\text{TGA})$



شکل ۶ طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ
الف) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene Br}^-$ (FT-IR)
ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene S}_2\text{O}_{8-2}$

گوگردی اکسید شده از مخلوط دو فازی به صورت جداسازی گردیده T با آب چندبار شستشو داده شد. سپس فاز آلی با کمک Na_2SO_4 بدون آب خشک گردید و فیلتر شده، فاز آلی با ۱۰ ml متانول شستشو داده شد.

محتوای گوگردی فاز آلی جداشده با کمک دستگاه GC-MAS مدل Agilent GC-7890A و با ستون HP-Poner بررسی گردید. غلظت کل سولفور موجود با آنالیز سولفور HDRIA BA-SLFA-2800 اندازه گیری شد (شکل ۷).

بحث و نتایج

برای یافتن شرایط بهینه، واکنش‌های مختلفی با تغییر مقدار کاتالیست، دما، مقدار اکسیدان و حلال‌های مختلف استخراج، انجام و مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده معاینات گازی مورد استفاده شده

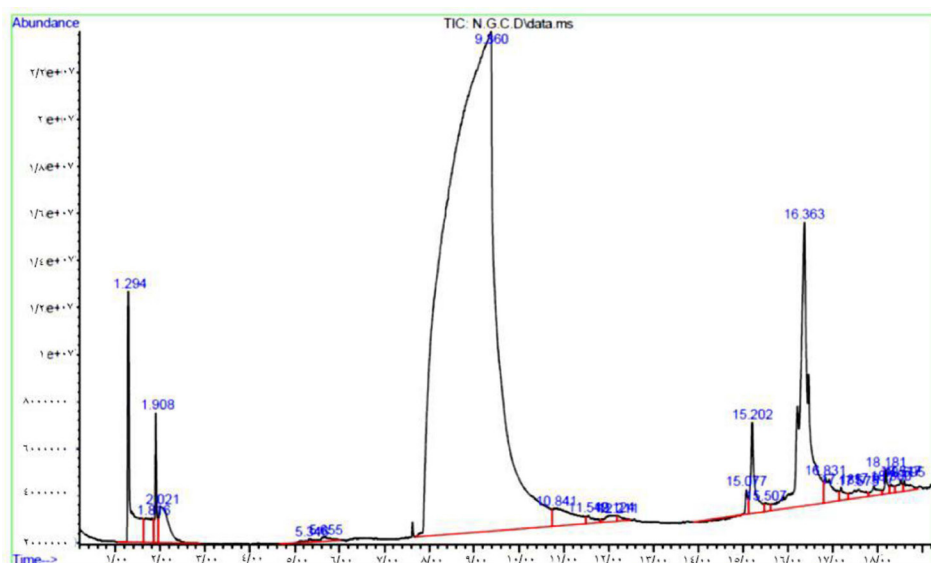
۰/۷۲۶۳	۶۰ وزن مخصوص / ۶۰ (فارنهایت)
۶۹/۹۳۵ (%wt)	پارافین‌ها
صفر (%wt)	الفین‌ها
۱۷/۵ (%wt)	نفتن‌ها
۰/۴۱۵ (%wt)	ترکیبات گوگردی
۱۸/۱۵ (%wt)	آروماتیک‌ها
صفر (%wt)	ترکیبات نیتروژن

روش سولفورزدایی با کمک نانوکاتالیست مغناطیسی تهیه شده

نانوذرات مغناطیسی هسته - پوسته - پوسته

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Polyionene}$

g ۰/۵ کاتالیست به ۵۰ ml میعانات گازی تهیه شده اضافه و حرارت داده شده است. محلول H_2O_2 به دقت و به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه گردید. مخلوط تا دمای اتاق سرد شد. نانوذرات مغناطیسی با کمک یک آهنربا خارج شد، ترکیبات



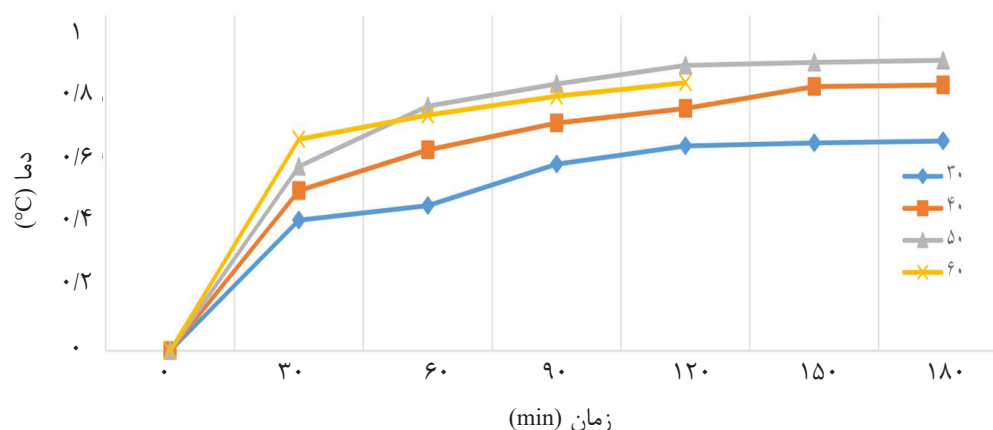
شکل ۷ طیف گازگروماتوگرافی-اسپکترومتری (GC-MS) میعانات خام

اثرات دما

اثر نسبت حجمی اکسیدان به میعانات

همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود دما از 25°C تا 75°C تغییر داده شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما مقدار حذف گوگرد زیاد می‌شود، اما در دمای 75°C تغییر محسوسی نسبت به دماهای پایین‌تر اتفاق نخواهد افتاد. حذف محتوای گوگردی بر هر دما در زمان‌های مختلف در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در جدول ۲ و شکل ۸ آمده است، افزایش دمای واکنش مقدار حذف محتوای گوگردی را افزایش می‌دهد، اما در دماهای بیشتر از 50°C به دلیل افزایش تخریب H_2O_2 آب و اکسیژن مقدار واکنش اکسایش ابتدا کمی کاهش می‌یابد.

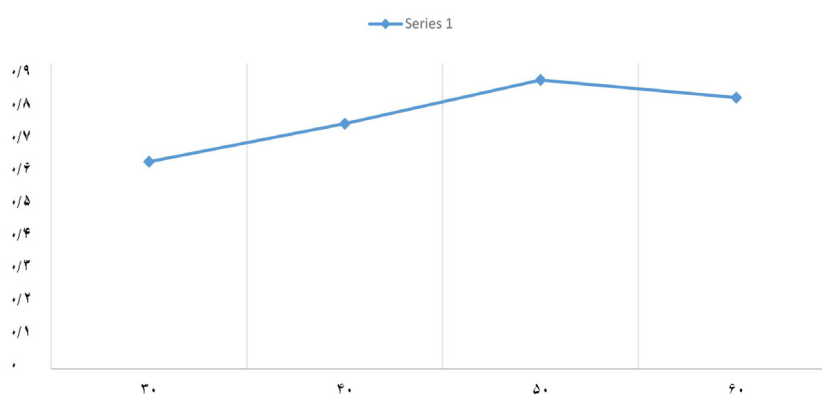
اثر نسبت حجمی H_2O_2 به میعان در شکل ۹ و ۱۰ دیده می‌شود، همان‌طور که در این نمودار قابل مشاهده است، با افزایش نسبت حجم اکسیدان به میعان مقدار حذف محتوای گوگردی افزایش می‌یابد اما مقدار مشخصی که در نمودار دیده می‌شود. افزایش حجم اکسیدان اثر قابل ملاحظه‌ای در حذف گوگرد ندارد پس مهمترین نتیجه در نسبت اکسیدان: میعان در 50°C به دست می‌آید و افزایش مقدار بیشتری از H_2O_2 تغییر محسوسی در راندمان واکنش ایجاد نمی‌کند. افزایش مقدار H_2O_2 در محیط ابتدا افزایش مقدار رادیکال هیدروکسیل در محیط را منجر می‌گردد.



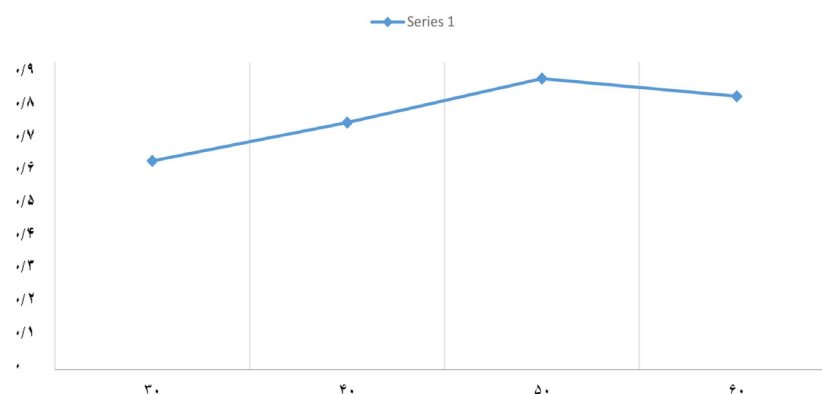
شکل ۸ اثر تغییر دما و زمان در حذف اکسایشی گوگرد از میعانات گازی مورد استفاده نسبت میعانات: اکسیدان ۵۰:۲۰ در حضور ۰/۵ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

جدول ۲ مقدار حذف محتوای گوگردی میعانات گازی در زمان‌ها و دماهای مختلف

زمان/min-دما/°C	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
صفر	صفر	صفر	صفر	صفر
۳۰	۰/۳۹	۰/۴۷۸	۰/۵۵	۰/۶۳۱
۶۰	۰/۴۳۳	۰/۵۹۹	۰/۷۳	۰/۷۰۳
۹۰	۰/۵۵۷	۰/۶۸	۰/۷۹۶	۰/۷۶
۱۲۰	۰/۶۱۱	۰/۷۲۳	۰/۵۲۱	
۱۵۰	۰/۶۲	۰/۷۸۸	۰/۸۶۱	
۱۸۰	۰/۶۲۶	۰/۷۹۳	۰/۸۶۷	



شکل ۹ اثر تغییر دما بر حسب اکسایش محتوای گوگردی میعانات گازی نسبت حجم میعانات گازی به اکسیدان ۵۰ ml به ۲۰ ml در حضور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ در زمان ۱۲۰ min



شکل ۱۰ اثر تغییر نسبت اکسیدان به میعان در حذف اکسایشی محتوای گوگردی در دمای ۵۰ °C، مقدار ۰/۵ g و زمان ۱۲۰ min از کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

نسبت را تغییر دهد. در دمای بالاتر (۸۰ °C-۶۰ °C) مقدار H_2O_2 مصرفی باید افزایش یابد زیرا به نظر می‌رسد افزایش بیشتر دما باعث تخریب دمایی بیشتر H_2O_2 خواهد شد.

نتایج نشان می‌دهد، افزایش مقادیر بیشتر H_2O_2 به تخریب بیشتر H_2O_2 منجر شده و حذف اکسایشی گوگرد بیشتری را نشان می‌دهد. از طرف دیگر مقدار بهینه نسبت اکسیدان به میعان کاملاً وابسته به دمای واکنش است و تغییر دما می‌تواند این

از واکنش اکسایش نشان می‌دهد که اکسایش ترکیباتی مانند اتان تیول، ۲-پروپان تیول، ۱ و ۳ - پروپان دی تیول، ۱ و ۵- پنتان دی تیول اکتان تیول، ۲ - پروپان تیول، ۱ و ۳ - پروپان دی تیول، ۱ و ۵ - پنتان دی تیول، اکتان تیول، متیل سولفید، پروپیل پنتیل سولفید تقریباً به صورت صد در صد حذف گردیده است. ترکیباتی چون دی بنزیلیوفن (DBT)، ۴- متیل دی بنزیل تیونن (۴-MDBT)، ۲ و ۳ و ۴ و ۶ - تترا متیل بنزو تیونن (۴-MDBT)، ۴ و ۳ و ۴ و ۲ - دی متیل دی بنزیل تیوفن (۴-MDBT) و ۶ و ۴. همچنین، شکل ۱۱، طیف گازگروماتوگرافی-اسپکترومتری (GC-MS) محصول اکسایش گوگرد با کمک $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و H_2O_2 در 120 min در دمای 50°C را نشان می‌دهد.

عوامل اصلی افزایش نسبت H_2O_2 شامل موارد زیر می‌تواند باشد:

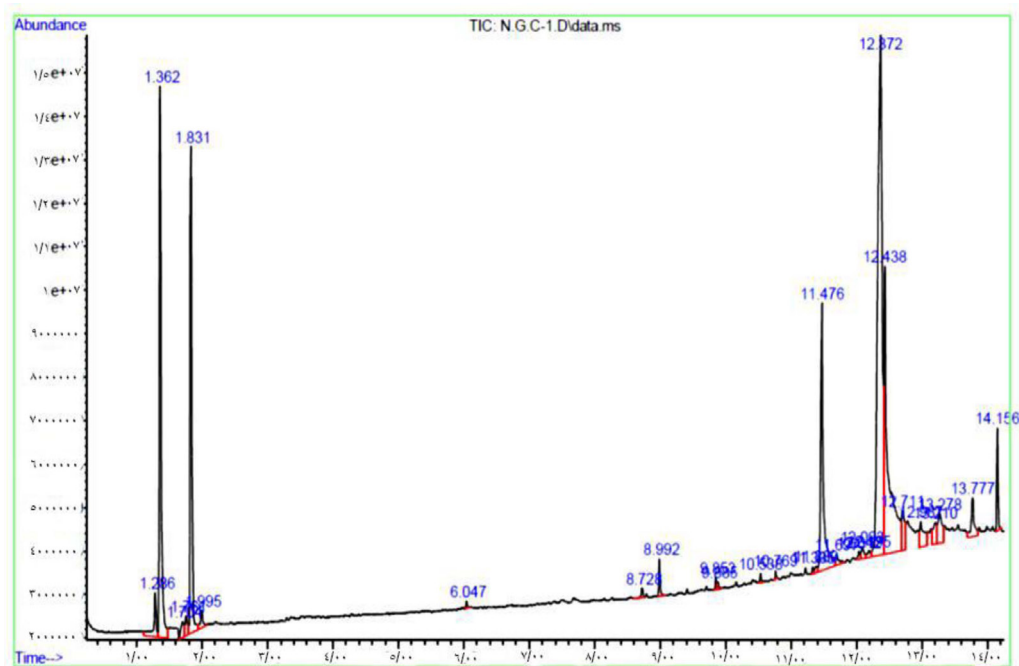
- ۱- مشکل انتقال جرم بین فاز گازی و آبی
- ۲- تخریب حرارتی H_2O_2 به آب و اکسیژن
- ۳- واکنش اکسایش موازی H_2O_2

اثر حلال و بخش استخراج

حلال‌های مختلفی برای فاز استخراج در مرحله نهایی مورد بررسی قرار گرفت تا بهترین شرایط استخراجی با بالاترین حد حذف گوگردهای اکسید شده به دست آید. نتایج مرحله در جدول ۳ آمده است. نتایج نشان داد که بهترین شرایط استفاده از فاز استخراجی آب و متانول و محلول سود است. کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی قبل و بعد

جدول ۳ مقدار محتوای گوگردی میعانات گازی با استفاده از حلال‌های مختلف استخراج

حلال	مقدار کل گوگرد پس از استخراج بر حسب (ppmw)
آب	۶۸۰
آب و سدیم کربنات	۳۸۰
آب و متانول	۲۶۰
آب و سدیم کربنات و سودا	۵۱



شکل ۱۱ طیف گازگروماتوگرافی-اسپکترومتری (GC-MS) محصول اکسایش گوگرد با کمک $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و H_2O_2 و در 120 min در دمای 50°C

ترکیبات نیز به نوبه خود تبدیل اکسایشی پایین تری نسبت به متیل دی بنزوتیوفن دارد ۰/۷۳٪ اکسایش رقابتی به ترکیب تیوفنی مورد بررسی در **جدول ۴** به آمده است. به طور خلاصه می توان ترتیب اکسایشی این ترکیبات را به صورت زیر نمایش داد.

DMDBT > ۴ و ۶ MDBT > ۴ و ۳ و ۲ - ۶-DMBT و ۴ DMDBT

ترکیباتی مقاوم در برابر اکسایش هستند، در سوخت نفت و گازها وجود دارند. در یک واکنش رقابتی بین متیل دی بنزیل تیوفن و ۲ و ۳ و ۴ و ۶- تترا متیل دی بنزیل تیوفن با گروه های متیل در موقعیت های ۲ و ۳ و ۴ و ۶ کمترین تغییر اکسایش ۰/۳۴٪ نسبت به ۴ و ۶ دی متیل-دی بنزیل تیوفن ۰/۶۵٪ داشت. هر دوی این

جدول ۴ کروماتوگرافی طیف سنجی جرمی مخلوط واکنش قبل و بعد از فرایند

ردیف	محتویات	مقدار درصد میعانات ترش	مقدار درصد میعانات شیرین
۱	اتان تیول	۰/۰۱	صفر
۲	متیل سولفید	۰/۰۶	صفر
۳	۲- پروپان تیول	۰/۰۱	صفر
۴	۱و۳- پروپان دی تیول	۰/۰۴	صفر
۵	۱و۵- پنتان دی تیول	۰/۰۷	صفر
۶	پروپیل پنتیل سولفید	۰/۰۵	صفر
۷	بنزوتیوفن	۰/۰۴	۰/۰۲
۸	متیل فنیل سولفید	۰/۰۶	صفر
۹	دی سولفید، دی متیل	۰/۰۲	صفر
۱۰	متیل پنتیل سولفید	۰/۰۵	صفر
۱۱	اکتان تیول	۰/۰۵	صفر
۱۲	متیل دی بنزوتیوفن	۰/۰۴	۰/۰۲
۱۳	۲- تترا متیل بنزوتیوفن ۳، ۴، ۶	۰/۰۳	۰/۰۱
۱۴	۴-، ۶- دی متیل دی بنزوتیوفن	۰/۰۳	۰/۰۲

نتیجه گیری

در این تحقیق فرآیند حذف اکسایشی محتوای گوگردی میعانات گازی با محتوای گوگرد بسیار بالا ۴۱۵۰ PPM به کمک اکسایشگر سبز و دوست دار محیط زیست H_2O_2 در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی هسته- پوسته- پوسته $Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene/$ $S_2O_8^{2-}$ و به دنبال آن استخراج مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد.

۱- شرایط بهینه برای حذف اکسایشی محتوای گوگرد میعان حاصل از پالایشگاه گاز ایلام با کمک نانوکاتالیست مغناطیسی هسته-پوسته-پوسته-

سنتری حاوی $S_2O_8^{2-}$ در حضور H_2O_2 در دمای $50^\circ C$ و زمان ۱۲۰ min با نسبت ۰/۲ اکسید کننده با میعان صورت پذیرفت.

۲- اکسایش تیول ها، سولفیدها و دی سولفیدهای موجود با کمک H_2O_2 و در حضور کاتالیست تقریباً با راندمان ۹۸/۷٪ انجام شد.

۳- ترکیبات گوگردی مقاوم به اکسایش مانند مشتقات بنزو تیوفن که در این فرآیند امکان پذیر است روند آن به صورت زیر است .

۰/۶۵٪ < ۴ و ۶ و ۳ و ۲ MDBT < ۰/۷۳٪ و ۴ و ۶ MDBT (۰/۳۴٪) MDBT

۸- روش ارائه شده قادر است مقادیر بالای ترکیبات گوگردی میعانات گازی را تقریباً به طور کامل حذف نماید و درحقیقت محتوی گوگردی ppm ۴۱۵۰ تا ppm ۵۱ به سادگی قابل کاهش است.

۹- ترکیبات گوگردی مقاوم در برابر اکسایش مانند مشتقات بنزوتیوفن نیز با کمک این فرآیند تاحد بسیار زیادی قابل حذف می‌باشند.

قدردانی و تشکر

این مقاله از پایان‌نامه دوره دکتری تخصصی مصوب در دانشگاه ملی اراک استخراج شده است. بر خود لازم می‌دانم مراتب تشکر و قدردانی صمیمانه خود را از اساتید و مدیر پژوهشی دانشکده فنی مهندسی دانشگاه ملی اراک را به عمل آورم.

۴- نانوکاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{Poly-ionene}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ کاتالیستی مؤثر و کارآمد است، زیرا دارای سایت فعال بسیار بالا است، در نتیجه مقدار بارگذاری $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ در این دسته از ترکیبات مقدار بالایی می‌باشد.

۵- نانوکاتالیست سنتزی به کار رفته در واکنش حذف اکسایشی موجود به سادگی به کمک یک آهنربای خارجی قابل جداسازی از محیط واکنش است.

۶- نانوکاتالیست مغناطیسی در این تحقیق دارای پایداری بسیار بالایی است، به طوری که پس از چند ماه کاهشی در راندمان عمل مشاهده نمی‌شود.

۷- این کاتالیست قابلیت بازیابی و استفاده مجدد بالایی دارد، به طوری که می‌توان آن را بارها احیا و بارگذاری نمود و مجدداً در واکنش مورد استفاده قرار داد.

مراجع

- [1]. Shin, S., Yang, H., Sakanishi, K., Mochida, I., Grudoski, D. A., & Shinn, J. H. (2001). Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 205(1-2), 101-108, doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00541-X.
- [2]. Anisimov, A. V., & Tarakanova, A. V. (2009). Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russian Journal of General Chemistry*, 79, 1264-1273.
- [3]. Turaga, U. T., Ma, X., & Song, C. (2003). Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3 -and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts, *Catalysis Today*, 86(1-4), 265-275, doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00464-4.
- [4]. Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F. M., & Koseoglu, O. R. (2011). Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. *Catalysis Reviews*, 53(3), 199-255.
- [5]. Akopyan, A. V., Fedorov, R. A., Andreev, B. V., Tarakanova, A. V., Anisimov, A. V., & Karakhanov, E. A. (2018). Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91, 529-542.
- [6]. Chen, T. C., Shen, Y. H., Lee, W. J., Lin, C. C., & Wan, M. W. (2013). An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires, *Journal of cleaner production*, 39, 129-136, doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.001.
- [7]. Wan, M. W., & Yen, T. F. (2007). Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process, *Applied Catalysis A: General*, 319, 237-245, doi.org/10.1016/j.apcata.2006.12.008.
- [8]. Mello, P. D. A., Duarte, F. A., Nunes, M. A., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Korn, M., & Flores, É. M. (2009). Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock, *Ultrasonics sonochemistry*, 16(6), 732-736, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.03.002.
- [9]. Chen, T. C., Shen, Y. H., Lee, W. J., Lin, C. C., & Wan, M. W. (2010). The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires, *Journal of Cleaner Production*, 18(18), 1850-1858, doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.07.019.
- [10]. Song, C., & Ma, X. (2004). Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process, *International Journal of Green Energy*, 1(2), 167-191, doi.org/10.1081/GE-120038751.
- [11]. Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel*, 82(6), 607-631, doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
- [12]. Seeberger, A., & Jess, A. (2010). Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur

compounds by ionic liquids—a contribution to a competitive process design. *Green Chemistry*, 12(4), 602-608, doi.org/10.1039/B918724C.

[13]. Mei, H., Mei, B. W., & Yen, T. F. (2003). A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization, *Fuel*, 82(4), 405-414, doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00318-6.

[14]. Ali, M. F., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G., & Siddiqui, M. N. (2006). Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel*, 85(10-11), 1354-1363, doi.org/10.1016/j.fuel.2005.12.006.

[15]. Collins, F. M., Lucy, A. R., & Sharp, C. (1997). Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 117(1-3), 397-403, doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00251-8.

[16]. Song, C., & Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1-2), 207-238, doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6.

[17]. Dai, Y., Qi, Y., Zhao, D., & Zhang, H. (2008). An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel, *Fuel Processing Technology*, 89(10), 927-932, doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.03.009.

[18]. Choi, A. E. S., Rocas, S., Dugos, N., Futralan, C. M., Lin, S. S., & Wan, M. W. (2014). Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using commercial ferrate (VI). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(6), 2935-2942, doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.003.

[19]. Yan-Xiu, L. I. U., Hua, S., & Wen-Chao, Z. H. A. N. G. (2013). Oxidation Desulfurization of Model Sulfur Compound by Potassium Ferrate in the Presence of the Catalyst of Phosphomolybdic Acid, *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 15(1), 61.

[20]. Lu, M. C., Biel, L. C. C., Wan, M. W., de Leon, R., & Arco, S. (2014). The oxidative desulfurization of fuels with a transition metal catalyst: a comparative assessment of different mixing techniques, *International Journal of Green Energy*, 11(8), 833-848, doi.org/10.1080/15435075.2013.830260.

[21]. Sachdeva, T. O., & Pant, K. K. (2010). Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst, *Fuel Processing Technology*, 91(9), 1133-1138, doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.027.

[22]. Tam, P. S., Kittrell, J. R., & Eldridge, J. W. (1990). Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(3), 321-324, doi.org/10.1021/ie00099a002.

[23]. Matsuzawa, S., Tanaka, J., Sato, S., & Ibusuki, T. (2002). Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO_2 : effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149(1-3), 183-189, doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00004-7.

[24]. Zannikos, F., Lois, E., & Stournas, S. (1995). Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction, *Fuel processing technology*, 42(1), 35-45, doi.org/10.1016/0378-3820(94)00104-2.

[25]. Te, M., Fairbridge, C., & Ring, Z. (2001). Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/ H_2O_2 and formic acid/ H_2O_2 systems. *Applied Catalysis A: General*, 219(1-2), 267-280, doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00699-8.

[26]. Al-Shahrani, F., Xiao, T., Llewellyn, S. A., Barri, S., Jiang, Z., Shi, H., & Green, M. L. (2007). Desulfurization of diesel via the H_2O_2 oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3-4), 311-316, doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.016.

[27]. Ramírez-Verduzco, L. F., Murrieta-Guevara, F., García-Gutiérrez, J. L., Martín-Castañón, R. S., Martínez-Guerrero, M. D. C., Montiel-Pacheco, M. D. C., & Mata-Díaz, R. (2004). Desulfurization of middle distillates by oxidation and extraction process, *Petroleum Science and Technology*, 22(1-2), 129-139, doi.org/10.1081/LFT-120028528.

[28]. Julião, D., Gomes, A. C., Pillinger, M., Valença, R., Ribeiro, J. C., Gonçalves, I. S., & Balula, S. S. (2018). Desulfurization of liquid fuels by extraction and sulfoxidation using H_2O_2 and $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}]$ as catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 177-183, doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.036.

[29]. Chen, L., Ren, J. T., & Yuan, Z. Y. (2022). Increasing the utilization of SiBeta support to anchor dual active sites of transition metal and heteropolyacids for efficient oxidative desulfurization of fuel, *Applied Catalysis B: Environmental*, 305, 121044, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121044.

[30]. Bryzhin, A. A., Gantman, M. G., Buryak, A. K., & Tarkhanova, I. G. (2019). Brønsted acidic SILP-based catalysts with $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 257, 117938, doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938.

[31]. Ghubayra, R., Nuttall, C., Hodgkiss, S., Craven, M., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. (2019). Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids, *Applied Catalysis*

- B: Environmental, 253, 309-316, doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.063.
- [32]. Liu, Q., Zhang, Z., Liu, B., & Xia, H. (2018). Rare earth oxide doping and synthesis of spinel ZnMn₂O₄/KIT-1 with double gyroidal mesopores for desulfurization nature of hot coal gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 855-865, doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.056.
- [33]. Zhu, Z., Ma, H., Liao, W., Tang, P., Yang, K., Su, T., & Lü, H. (2021). Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 288, 120022, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120022.
- [34]. Li, S. W., Wang, W., & Zhao, J. S. (2020). Highly effective oxidative desulfurization with magnetic MOF supported W-MoO₃ catalyst under oxygen as oxidant, *Applied Catalysis B: Environmental*, 277, 119224, doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119224.
- [35]. Mondol, M. M. H., Bhadra, B. N., & Jhung, S. H. (2021). Molybdenum nitride@ porous carbon, derived from phosphomolybdic acid loaded metal-azolate framework-6: A highly effective catalyst for oxidative desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 288, 119988, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119988.
- [36]. Wang, S., Zhang, X., Chang, X., Zong, M. Y., Fan, C. Z., Guo, D. X., & Bu, X. H. (2021). Rational design of ionic V-MOF with confined Mo species for highly efficient oxidative desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120594, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120594.
- [37]. Bhadra, B. N., & Jhung, S. H. (2019). Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 259, 118021, doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118021.
- [38]. Zhang, M., Liu, J., Li, H., Wei, Y., Fu, Y., Liao, W., & Li, H. (2020). Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 271, 118936, doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118936.
- [39]. Zhang, M., Liu, J., Li, H., Wei, Y., Fu, Y., Liao, W., & Li, H. (2020). Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 271, 118936, doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118936.
- [40]. Huang, D., Wang, Y. J., Yang, L. M., & Luo, G. S. (2006). Chemical oxidation of dibenzothiophene with a directly combined amphiphilic catalyst for deep desulfurization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(6), 1880-1885, doi.org/10.1021/ie0513346.
- [41]. 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(5), 1447-1451, doi.org/10.1021/ie0611857.
- [42]. Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, M. C., & Fierro, J. L. G. (2004). Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, *Green Chemistry*, 6(11), 557-562, doi.org/10.1039/B409882J.
- [43]. Yu, F., & Wang, R. (2014). Oxidative desulfurization of diesel using organic salt of polyoxometalate as an efficient and recoverable phase-transfer catalyst. *Chemistry Letters*, 43(6), 834-836, doi.org/10.1246/cl.140132.
- [44]. Dalaigh C. O, Corr S. A, Ko Y. G and Connon, Angew S. J., 2007; *Nanomaterials and Nanochemistry*, New Journal of Chemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 46, 4329-4332
- [45]. Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2009). Nanoparticle-supported and magnetically recoverable palladium (Pd) catalyst: a selective and sustainable oxidation protocol with high turnover number. *Organic & biomolecular chemistry*, 7(1), 37-40, doi: 10.1039/B817669H.
- [46]. Zhang, J., Wang, Y., Ji, H., Wei, Y., Wu, N., Zuo, B., & Wang, Q. (2005). Magnetic nanocomposite catalysts with high activity and selectivity for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene, *Journal of Catalysis*, 229(1), 114-118, doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.029.
- [47]. Panella, B., Vargas, A., & Baiker, A. (2009). Magnetically separable Pt catalyst for asymmetric hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 261(1), 88-93, doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.002.
- [48]. Wang, H. B., Zhang, Y. H., Zhang, Y. B., Zhang, F. W., & Niu, J. R. (2012). Design of nanocatalysts supported on magnetic nanocomposites containing silica, ceria and titania Yang, H.-L.; Li, R.; Ma, J.-T., Pd immobilized on thiol-modified magnetic nanoparticles: A complete magnetically recoverable and highly active catalyst for hydrogenation reactions, *Solid State Sciences*, 14(9), 1256-1262.
- [49]. Sun, Y., Liu, G., Gu, H., Huang, T., Zhang, Y., & Li, H. (2011). Magnetically recoverable SiO₂-coated Fe₃O₄ nanoparticles: a new platform for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in aqueous medium, *Chemical Communications*, 47(9), 2583-2585, doi.org/10.1039/C0CC03730C.
- [50]. Baruwati, B., Guin, D., & Manorama, S. V. (2007). Pd on surface-modified NiFe₂O₄ nanoparticles: a magnetically recoverable catalyst for Suzuki and Heck reactions, *Organic Letters*, 9(26), 5377-5380, doi.org/10.1021/ol702064x.
- [51]. Zhang, F., Jin, J., Zhong, X., Li, S., Niu, J., Li, R., & Ma, J. (2011). Pd immobilized on amine-functionalized magnetite nanoparticles: a novel and highly active catalyst for hydrogenation and Heck reactions, *Green Chem-*

istry, 13(5), 1238-1243, doi.org/10.1039/C0GC00854K.

[52]. Jung, J. Y., Taher, A., Hossain, S., & Jin, M. J. (2010). Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(10), 3010-3012, doi: 10.5012/bkcs.2010.31.10.3010.

[53]. Bock, M., Dehn, R., & Kirschning, A. (2008). Total synthesis of thuggacin B, *Angewandte Chemie International Edition*, 47(47), 9134-9137, doi.org/10.1002/anie.200803271.

[54]. Fujita K, Umeki S, Yamazaki M, Ainoya T, Tsuchimoto T and Yasuda H, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/(\text{CH}_2)_3\text{N}+\text{Me}_3\text{Br}_3$ -core-shell nanoparticles: An efficient catalyst for the synthesis of functionalized 5-oxo-hexahydroquinolines, *Iranian Journal of Catalysis*, 2011, 52, 3137-3140.

[55]. E. Dezfoolinezhad, K. Ghodrati and R. Badri, (2018), Polyionene/ Br_3 Grafted on Magnetic Nanoparticles as an Efficient and Eco-Friendly Catalyst for the Metal Free Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones/Thiones, *New Journal of Chemistry*. Springer, 40, 4575-4583.

[56]. Korani, E., Ghodrati, K., & Asnaashari, M. (2018). Magnetic Core-Shell Nanoparticles Containing I 3- 3- as a Novel Catalyst for the Facile Synthesis of Imidazole, Thiazole and Pyrimidine Derivatives in Solvent-Free Conditions. *Silicon*, 10, 1433-1441.

[57]. Dezfoolinezhad, E., Ghodrati, K., & Badri, R. (2019). Polyionene/ Br_3 grafted on magnetic nanoparticles as an efficient and Eco-friendly catalyst for the metal free synthesis of 3, 4-Dihydropyrimidin-2 (1H)-Ones/Thiones. *Silicon*, 11(3), 1593-1609.