



Research Paper

Petroleum Research

Petroleum Research, 2026 (February-March), Vol. 35, No. 145, 36-38

DOI: 10.22078/pr.2025.5673.3517

Desulfurization of Heavy Cut Kerosene Feed from Bisotun Petrochemical Unit 100 by Oxidation Method in the Presence of $H_3PW_{12}O_{40}$ Catalyst and BF_4 Ionic Liquid Solvent (BMIM)

Taher Moradi, *Gholamreza Moradi

Catalyst Research Center, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

gmoradi@razi.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5673.3517

Received: May 12, 2025

Modify Date: November 29, 2025

Accepted: December 25, 2025

Introduction

One of the most important concerns in the world is air pollution, which is caused by pollutants such as sulfur oxides (SOx) from the combustion of fossil fuels in automobile engines [1]. For the production of low sulfur fuels, extensive studies have been conducted. The most common is hydrogen desulfurization, which uses various metallic and metal-like catalysts such as cobalt and molybdenum on alumina support [2]. The removal of thiophenes, dibenzothiophenes, and methylbenzothiophenes in the hydrodesulfurization process is associated with difficulties [3]. Therefore, other desulfurization methods such as oxidative desulfurization have been used. In this method, sulfides are first oxidized to sulfoxides or sulfones in the presence of an oxidant and then the oxidized species are separated from the fuel by solvent extraction based on their increasing polarity [4]. The oxidation reaction is slow in the absence of a catalyst, and the reaction rate and efficiency can be increased by adding a suitable catalyst [5]. Catalysts made of transition metals have been widely studied and investigated due to the diversity in the use of these metals. Among these catalysts, polyoxometalates (POMs) have attracted much attention due to their easy structure regulation, excellent oxidation and reduction properties, high stability, environmental compatibility, etc. In addition, they can be converted into active peroxo-POMs species by H_2O_2 . Therefore, they have been widely used in oxidative desulfurization [6]. However, their

performance has been limited due to problems such as small specific surface area, low utilization of active sites, high solubility in polar solvents, and difficulties in recovery and separation [6].

An effective strategy to overcome these problems is to prepare heterogeneous catalysts based on polyoxometalates by immobilizing these compounds on suitable supports to obtain good recovery and high activity. Various types of materials such as TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , zeolites, etc. have been used as supports in research so far. Among these solid supports, anatase phase of TiO_2 has shown good efficiency in oxidative desulfurization. Various extractants such as acetonitrile, dimethylformamide, and sodium hydroxide have been used for fuel desulfurization. Ionic liquids are new solvents that have excellent properties such as low vapor pressure, good solubility, and high thermal and chemical stability [7]. According to research, imidazole-based ionic liquids such as 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate or [BMIM][BF_4] have shown good potential in the extraction of sulfur compounds [8]. In the present study, a series of TiO_2 -based phosphotungstic acid catalysts $H_3PW_{12}O_{40}$ were prepared and their activity in removing sulfur compounds from model and real fuels was investigated. Also, in the extraction stage, three types of solvents including acetonitrile, dimethylformamide and an imidazolium-based ionic liquid were selected and their effects on desulfurization were investigated.

Materials and Methods

The impregnation method was used to prepare 20, 40, and 60 wt.% $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts on TiO_2 support. Synthetic oil sample was prepared including a normal hexane mixture containing 1000 ppm dibenzothiophene. Subsequently, two samples were prepared from the light and heavy cuts of the distillation tower of Bisotun Petrochemical Unit 100 with initial sulfur content of 800 and 4500 ppm. Initially, 5 cm³ of the model oil was transferred into a 50 cm³ flat-bottomed flask then the desired weight amount of the previously synthesized TiO_2 -based $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst was added to the system. Next, the calculated amount of hydrogen peroxide was taken using a microsampler and added to the reaction vessel. Due to the volatility of normal hexane and to prevent evaporation of the reaction mixture, the reaction chamber is connected to a condenser. Also, to control and maintain the reaction temperature, the reaction chamber is placed inside a constant temperature hot water bath. At the same time, the reaction mixture is thoroughly stirred at a speed of 1200 rpm with a magnetic stirrer. After the desired reaction time, the reaction chamber is separated from the condenser system and transferred into a separatory funnel to separate the catalyst articles. Then, a certain time is spent to separate the aqueous phase from the organic phase. Finally, by separating the two phases, the organic phase is tested to determine the percentage of desulfurization.

The catalysts were characterized by XRD, FTIR, EDX, BET and FESEM. Then, the effect of various process parameters such as reaction temperature, reaction time, O/S molar ratio and catalyst weight in the oxidation process was investigated by experimental design strategy using Design Expert 11 software. First, experiments were performed and optimized on a normal hexane oil model containing DBT. Then, the final experiment was carried out with optimal conditions on the light and heavy cuts of Bisotun

Petrochemical Unit 100. Finally, using acetonitrile, dimethylformamide and BMIM[BF₄] ionic liquid solvents, the sulfur compounds were extracted and the desulfurized solution is then tested to determine the amount of residual sulfur for determining the percentage of sulfur removal.

Results and Discussion

Three samples of $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ catalyst were synthesized with 40, 20 and 60 wt.% $H_3PW_{12}O_{40}$ and investigated in the ODS process from the oil model with 1000ppm DBT with operating conditions at three different temperatures of 50, 65 and 80 °C, reaction time of 55 minutes, O/S ratio of 10 and weight amount of 0.04 grams of catalyst. At all three temperatures, the desulfurization percentage of the 40 wt.% catalyst on the basis is higher than the other percentages.

Four factors including temperature, time, O/S molar ratio and catalyst weight have been selected as the main variables affecting the ODS reaction and the percentage of sulfur removal has also been considered as the response (R). The reaction temperature range was set between 50 and 80 °C and the reaction time was set between 30 and 80 min. As shown in the graph in Fig. 1

Highest desulfurization percentages are observed when the temperature rises above 65 degrees and the reaction time is 55 minutes. The final tests were carried out on real fuels. For this purpose, samples of two light and heavy cuts of Bisotun Petrochemical Unit 100 were prepared, which are the results of the top and bottom of two distillation towers T-101 and T-102. The experiments were conducted on both light and heavy cuts at three temperatures of 50, 65 and 80 degrees Celsius and the optimal process conditions were 65 minutes, O/S ratio = 10 and catalyst weight of 0.04 grams and were compared with the results of the normal hexane sample obtained previously, the description of the results is given in the diagram in Fig. 2.

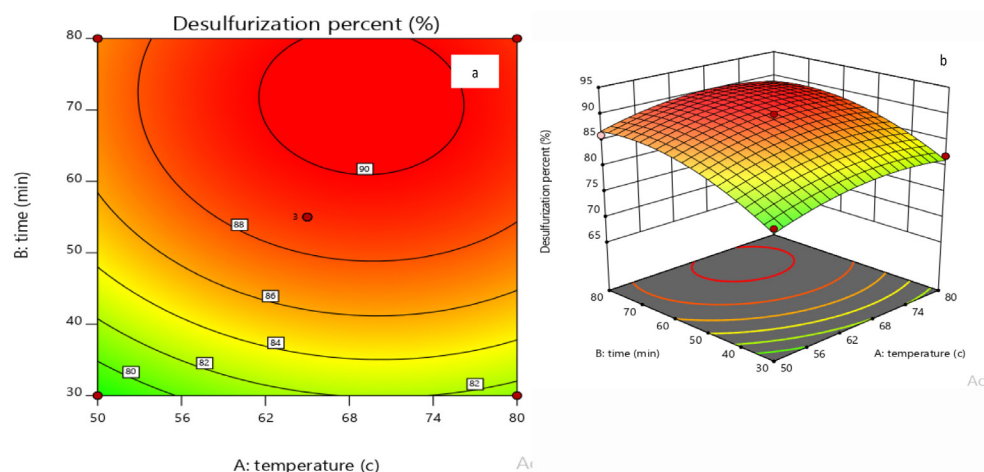


Fig. 1 a) Contour plot of the desulfurization percent as a function of time and temperature, b) three dimensional plot of desulfurization percent as a function of temperature and reaction time.

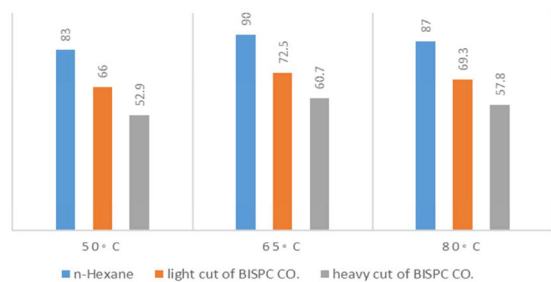


Fig. 2 Comparison of the desulfurization rate between normal hexane samples, light and heavy petrochemical cuts.

Three solvents, acetonitrile, DMF and the ionic liquid solvent BMIM[BF₄], were used for the final separation of the formed sulfonic or sulfide compounds. DMF has shown a low performance in extracting sulfur compounds compared to the other two solvents, but the performance of acetonitrile and ionic liquid BMIM[BF₄] solvents is very similar. It can be said that the heavier the oil cut, the performance of acetonitrile has increased slightly, and in light cuts due to their volatility, it has a lower performance compared to the ionic liquid solvent. In general, Ionic liquid are much better solvents than ordinary solvents such as acetonitrile due to their lack of effect on the extraction process, but despite their relatively high price, their use in the extraction process is not economical unless their production and sales costs are reduced in the future.

Conclusion

The reduction of heavy cut sulfur compounds in Bisotun Petrochemical Unit 100 was investigated by oxidation with TiO₂-based H₃PW₁₂O₄₀ catalyst. Moreover, this catalyst was synthesized in three wt.% of 20, 40, and 60% and as a result, the 40% weight catalyst had the best performance under optimal process conditions. The results of XRD, BET, FESEM, EDX, and FTIR analysis of the catalyst showed that increasing the catalyst loading on the support to 40% increased the catalyst activity, but increasing the catalyst loading excessively caused its improper distribution on the support, resulting in a significant decrease in catalyst performance. In the ODS process, four parameters were determined: reaction temperature, reaction time, molar ratio of oxygen to sulfur (O/S) and weight of catalyst. The highest percentage of desulfurization (90%) was obtained at a temperature of 65 °C, 55 min., O/S ratio of 10 and 10 gr. of catalyst. To extract sulfur compounds including sulfones and sulfides resulting

from the oxidation reaction, three ionic liquid solvents BMIM[BF₄], acetonitrile and dimethylformamide were used. In addition, DMF solvent had a lower performance than the other two solvents, and the performance of ionic liquid solvents and acetonitrile in the extraction of sulfur compounds was largely similar, with the difference that acetonitrile affected the composition of the percentage of the desulfurized product due to its relatively high volatility.

References

- Rao T. V. Krishna P. M. Paul D. Nautiyal B. R. Kumar J. Sharma Y. K Garg, M. O. (2011) The oxidative desulfurization of HDS diesel: Using aldehyde and molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts *Petroleum Science and Technology* 29(6): 626-632.
- Betiha M. A. Rabie A. M. Ahmed H. S. Abdelrahman A. El-Shahat M. F. (2018) Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review *Egyptian journal of petroleum* 27(4): 715-730.
- 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.
- Abro R. Abdeltawab A. A. Al-Deyab S. S. Yu G. Qazi A. B. Gao S. Chen X. (2014). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids *Rsc Advances* 4(67): 35302-35317.
- Wei S. He H. Cheng Y. Yang C. Zeng G L. Qiu. (2016) Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils. *RSC advances* 6(105): 103253-103269.
- Ma S. Bao W. Liu B. Zhang, C. Wang C. Liu Y. Lu Y. (2022). PMo11V polyoxometalate encapsulated into hollow mesoporous carbon spheres: A highly efficient and ultra-stable catalyst for oxidative desulfurization *Applied Surface Science* 606 154781.
- Wang Y. Z. Li Z. Liu Z. W. Shi, X. Y. (2023). Heterogenous carboxyl-functionalized bilayer ionic liquids/polyoxometalate catalysts for extractant-free oxidative desulfurization. *Journal of Molecular Liquids*, 373:121245.
- Ma W. Xu Y. Ma, K. Zhang, H. (2016) Electrospinning synthesis of H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ nanofiber catalytic materials and their application in ultra-deep desulfurization. *Applied Catalysis A: General* 526: 147-154.

گوگردزدایی از برش سنگین خوراک نفت سفید واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون به روش اکسیداسیون در حضور کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ و حلال مایع یونی $(BMIM)BF_4$

طاهر مرادی و غلامرضا مرادی*

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۲۲ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۰۹/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۱۵

چکیده

گوگردزدایی هیدروژنی، روش متداول کنونی برای حذف گوگرد از برش‌های نفتی است که نیازمند مصرف هیدروژن در دما و فشار بالا می‌باشد. در مقابل، روش‌های نوینی مانند گوگردزدایی اکسیداسیونی به دلیل شرایط عملیاتی ملایم‌تر و عدم نیاز به هیدروژن، اخیراً مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش، کاتالیست اسید فسفوتنگستیک ($H_3PW_{12}O_{40}$) بر روی پایه TiO_2 با استفاده از روش تلقیح و در درصد‌های وزنی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ سنتز شد. آنالیزهای شناسایی شامل EDX، FESEM، BET، XRD و FTIR و میزان درصد گوگردزدایی نهایی، نشان داد که کاتالیست با درصد ۴۰ عملکرد بهتری دارد. مدل نفتی مورد استفاده، برش سنگین حاصل از برج تقطیر واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون بود که عمدتاً در محدوده کربنی C_{13} تا C_{18} قرار داشته و میزان کل گوگرد آن بین ۵۰۰۰ تا ۹۰۰۰ ppm است. کاهش میزان گوگرد در این محصول، به دلیل قابلیت صادراتی، می‌تواند نقش مهمی در افزایش ارزآوری برای کشور ایفا کند به منظور بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی، از نرم‌افزار Design Expert 11 و روش طراحی باکس-بنکن با در نظر گرفتن چهار متغیر کلیدی شامل دما، زمان واکنش، نسبت مولی اکسیژن به گوگرد (O/S) و مقدار کاتالیست جهت طراحی آزمایشات استفاده شد. نمونه‌ها برای تعیین میزان گوگرد باقیمانده با استفاده از آنالیز مقدار کل گوگرد (TS) ارزیابی شدند. در شرایط بهینه شامل دمای $65^\circ C$ ، زمان واکنش ۵۵ min، نسبت مولی O/S برابر ۱۰ و مقدار کاتالیست $0.04 g$ ، راندمان گوگردزدایی به ۹۰٪ رسید. برای جداسازی ترکیبات گوگردی اکسیدشده (مانند سولفون‌ها و سولفوکسیدها) از فاز آبی، از حلال‌های مایع یونی $[BMIM][BF_4]$ ، استونیتریل و دی‌متیل‌فرماید (DMF) استفاده شد. مقایسه نتایج نشان داد که حلال‌های $[BMIM][BF_4]$ و استونیتریل عملکرد بهتری نسبت به DMF دارند. همچنین، حلال مایع یونی $[BMIM][BF_4]$ به دلیل پایداری حرارتی بالا (بیش از $300^\circ C$) و غیرفرار بودن، تأثیر ناچیزی بر ترکیب هیدروکربنی برش نفتی گوگردزدایی شده گذاشت.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسیداسیونی، برش سنگین، حلال مایع یونی، ترکیبات گوگردی، پلی‌اگزومتالات‌ها.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی gmoradi@razi.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5673.3517)

مقدمه

در حال حاضر یکی از مهمترین نگرانی‌های در دنیا آلودگی هواست که به دلیل وجود آلاینده‌هایی همچون اکسیدهای گوگردی SOx ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی در موتور خودروها می‌باشد. همچنین ذرات گوگردی باعث خوردگی در خطوط لوله و تاسیسات واحدهای نفتی، مسمومیت کاتالیست‌ها و کاهش عملکرد موتورهای احتراق می‌شود [۱]. برای تولید سوخت با مقدار گوگرد پایین، بررسی گزینه‌های مختلف گوگردزدایی اهمیت ویژه‌ای دارد. به همین جهت، مطالعات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. در میان روش‌های مختلفی که برای گوگردزدایی از سوخت‌ها مورد استفاده قرار گرفته است رایج‌ترین آنها گوگردزدایی با هیدروژن می‌باشد که در آن از کاتالیست‌های فلزی و شبه فلزی مختلفی نظیر کبالت و مولیبدن روی پایه آلومینا استفاده شده است [۲].

ترکیبات گوگردی مختلفی مثل مرکاپتن‌ها، سولفیدها و دی سولفیدها و تیوفن‌ها در سوخت‌ها وجود دارند. در میان این ترکیبات گوگردی حذف تیوفن‌ها و دی بنزوتیوفن‌ها و متیل بنزو تیوفن‌ها در فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی با مشکلاتی توأم است [۳]. از این رو سایر روش‌های گوگردزدایی نظیر گوگردزدایی اکسایشی به کار برده می‌شوند. در این روش، ابتدا سولفیدها در حضور یک اکسید کننده به سولفوکسیدها یا سولفون‌ها اکسید می‌شوند و سپس گونه‌های اکسید شده به وسیله استخراج با حلال بر اساس افزایش قطبیت خود از سوخت جدا می‌شوند [۴]. واکنش اکسیداسیون در غیاب کاتالیزور کند است و با افزودن کاتالیزور مناسب می‌توان سرعت و راندمان واکنش را افزایش داد [۵].

بنابراین، طراحی کاتالیزورهای کارآمد مسئله کلیدی می‌باشد که در این زمینه مطالعات زیادی انجام شده است. کاتالیزورهای ساخته شده از فلزات واسطه به دلیل تنوع در استفاده از این فلزات بسیار مورد

مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند که از جمله این کاتالیزورها می‌توان به پلی اکسومتالات‌ها (POMs) اشاره کرد. این ترکیبات به دلیل تنظیم ساختار آسان، خواص اکسیداسیونی و کاهشی عالی، پایداری بالا، سازگاری با محیط زیست و غیره بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، می‌توانند توسط H₂O₂ به گونه‌های فعال peroxo-POMs تبدیل شوند. بنابراین، به طور گسترده‌ای در گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶-۹]. به عنوان مثال، ترکیبات گوگردی شامل تیوفن، دی بنزوتیوفن و ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن موجود در سوخت حقیقی دیزل در دمای ۶۰ °C و با استفاده از کاتالیزور پلی اکسومتالات بر پایه مولیبدن-تنگستن در حضور اکسند هیدروژن پراکسید تا ۹۸٪ حذف شدند [۱۰]. با این حال، به دلیل مشکلاتی مانند مساحت سطح ویژه پایین، دسترسی کمتر به مکان‌های فعال، حالایت بالا در حلال‌های قطبی، و مشکلات در بازیابی و جداسازی، عملکرد آنها محدود شده است [۶].

یک روش موثر برای غلبه بر این مشکلات، تهیه کاتالیزورهای ناهمگن مبتنی بر پلی اکسومتالات با استفاده از تثبیت این ترکیبات بر روی پایه‌های مناسب جهت به دست آوردن بازیابی خوب و فعالیت بالا می‌باشد. انتخاب یک پایه مناسب تأثیر عمده‌ای بر عملکرد فرآیند اکسیداسیون دارد از آنجا که مساحت سطح ویژه، پایداری مکانیکی، قابلیت بازیابی کاتالیزور و هزینه فرآیند را تعیین می‌کند. انواع مختلفی از مواد مانند TiO₂، ZrO₂، Al₂O₃، زئولیت‌ها و غیره تاکنون به عنوان پایه در پژوهش‌ها به کار رفته‌اند [۸ و ۱۱]. در میان این پایه‌های جامد، فاز آنتاز TiO₂ بازده مناسبی را در گوگردزدایی اکسایشی نشان داده است [۱۲]. در یک تحقیق از نانو ذرات TiO₂ مستقیماً به عنوان یک کاتالیزور برای حذف دی بنزوتیوفن از محلول اکتان استفاده شد و نتایج بازده بالای (حدود ۱۰۰٪) این

ترکیبات گوگردی از نفت خام سنگین با میزان گوگرد ۳/۷۹٪ به وسیله دو نوع مایع یونی [BMIM][BF₄] و [OMIM][NO₃] استخراج کردند. آنها تأثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند گوگردزدایی استخراجی برای حذف ترکیبات گوگردی، از جمله نسبت حجمی حلال به نفت خام سنگین، دمای استخراج، زمان و استفاده از استخراج چند مرحله‌ای را بررسی کردند. نتایج نشان داد که حلال [BMIM][BF₄] بازده بالاتر و قابلیت استفاده مجدد بهتری را در مقایسه با [OMIM][NO₃] داشته است.

این پژوهش با هدف طراحی و ارائه یک راه‌حل نوآورانه در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی از برش نفتی C₁₃ تا C₁₈ با میزان کل گوگرد ۵۰۰۰ ppm تا ۹۰۰۰ ppm انجام شد. نوآوری اصلی این تحقیق، تمرکز بر انتخاب و بهینه‌سازی ترکیب کاتالیست و حلال به گونه‌ای است که ضمن دستیابی به بازدهی حذف گوگرد حداکثری، کوچک‌ترین تأثیری بر مشخصات اساسی و کیفیت سوخت نداشته باشد چالشی که تاکنون برای این برش خاص مورد بررسی قرار نگرفته بود. در گام نخست، کاتالیستی مبتنی بر تثبیت اسید فسفونگستیک (H₃PW₁₂O₄₀) بر پایه نانوذرات TiO₂ طراحی، سنتز و با روش‌های پیشرفته شناسایی شد. عملکرد این کاتالیست در حذف ترکیبات گوگردی از هر دو محیط سوخت مدل و واقعی، با موفقیت مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه، برای نخستین بار در مطالعات این حوزه، مقایسه سیستماتیک و هدفمند سه حلال استونیتریل، دی‌متیل‌فرمامید و یک مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم جهت استخراج ترکیبات اکسیدشده گوگرد (نظیر سولفون‌ها و ولفوکسیدها) از فاز آبی پس از واکنش انجام شد. این مقایسه با هدف دستیابی به دو معیار کلیدی هم‌زمان بازدهی استخراج ترکیبات گوگردی بالا و حفظ کامل ویژگی‌های سوخت صورت پذیرفت. علاوه بر این، بهینه‌سازی چندمتغیره و نظام‌مند پارامترهای عملیاتی مؤثر از قبیل دما، زمان واکنش، مقدار

کاتالیست را نشان دادند [۱۳]. در پژوهشی دیگر، شین و همکاران [۱۴] مجموعه‌ای از کاتالیزورهای WO₃/TiO₂ را که در دماهای مختلف کلسینه شده بودند تهیه و در سیستم‌های گوگردزدایی اکسیداسیونی به کار گرفتند. کاتالیست سنتز شده در دمای ۵۵۰ °C بیشترین مساحت سطح و حذف کامل دی‌بنزوتیوفن را نشان داد. قنادی و همکاران [۱۵] از یک کاتالیست عاری از فلز نیترات بور جهت گوگردزدایی اکسایشی از سوخت دیزل استفاده کردند که در شرایط بهینه منجر به حذف ترکیبات گوگردی تا ۷۲/۴٪ گردید.

استخراج کننده‌های مختلفی مانند استونیتریل، دی‌متیل‌فرمامید و سدیم‌هیدروکسید برای گوگردزدایی از سوخت استفاده شده‌اند. مایعات یونی حلال‌های جدیدی هستند که دارای ویژگی‌های فوق‌العاده مانند فشار بخار ناچیز، انحلال‌پذیری خوب، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا می‌باشند [۱۶]. مایعات یونی نوعی نمک مذاب هستند که از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های معدنی با زنجیره‌های جانبی آلکیل یا گروه‌های عاملی مختلف و بخش‌های آروماتیکی تشکیل شده‌اند [۱۷].

با توجه به خواص مفید و قابلیت تنظیم در ساختار، تحقیقات بسیاری بر روی مایعات یونی به عنوان حلال‌های جایگزین امیدوارکننده برای گوگردزدایی عمیق سوخت‌ها انجام شده است [۱۸].

انتخاب مایع یونی جهت گوگردزدایی سوخت به ویژگی‌های خاصی نیاز دارد، از جمله اینکه باید در سوخت امتزاج‌ناپذیر باشند، گزینش‌پذیری بالایی نسبت به ترکیبات گوگردی داشته، همچنین دارای پایداری حرارتی-شیمیایی بالا و قابلیت بازیابی باشند [۱۶]. با توجه به تحقیقات انجام شده، مایعات یونی بر پایه ایمیدازول مانند ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوروبورات یا [BMIM][BF₄] پتانسیل خوبی را در استخراج ترکیبات گوگردی نشان داده‌اند [۱۹]. به عنوان مثال، محمد و همکاران [۲۰]

می‌شود و به مدت نیم ساعت محلول با همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم‌زده می‌شود تا کاملاً یکنواخت شود. سپس محلول‌های حاوی کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ را به مقادیر پایه TiO_2 که قبلاً کاملاً خشک و جدا شده است اضافه می‌شود و به مدت یک ساعت در دمای $60^\circ C$ کاملاً هم‌زده می‌شوند تا یک محلول سوسپانسیون یکنواخت تشکیل شود در این مرحله کاتالیست‌ها روی سطح و داخل حفرات پایه TiO_2 نشانده می‌شوند تا کاتالیست‌ها پراکندگی مناسبی روی سطح پایه ایجاد کنند.

در مرحله آخر نیز مخلوط‌های سوسپانسیون تشکیل شده به مدت ۵ h در دمای $550^\circ C$ و با نرخ حرارتی $5^\circ C$ در کوره حرارت داده می‌شوند تا کاتالیست کلسینه شوند. سپس کاتالیست را داخل یک هاون ساییده تا ذرات کاتالیست به اندازه دلخواه و مطلوب برسند.

تهیه مدل نفتی

در این پژوهش سه نوع مدل نفتی ساخته شد، در ابتدا جهت بررسی‌های اولیه نتایج کاتالیست و پارامترهای موثر در واکنش ODS، یک نمونه پایه شامل مخلوط نرمال هگزان با دی بنزوتیوفن ساخته شد، برای تهیه این نمونه، نخست ۲۰ mL نرمال هگزان با پیپت اندازه‌گیری و داخل یک بشر سر بسته قرار داده شد. و سپس ۲۰ mg از تیوفن یا DBT را با ترازوی دیجیتالی و با دقت بالا توزین شد و به نرمال هگزان داخل بشر اضافه گردید و مخلوط حاصل به خوبی هم‌زده شد تا ذرات گوگردی کاملاً در نرمال هگزان حل شوند، که از این طریق مدل نفتی حاوی ۱۰۰۰ ppm از ترکیبات دی بنزوتیوفنی تهیه گردید. در ادامه و پس از بررسی‌های اولیه پارامترهای مختلف واکنش ODS با مدل نفتی پایه، دو نمونه نیز از برش سبک و سنگین برج تقطیر واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون با میزان گوگرد اولیه به ترتیب ۸۰۰ و ۴۵۰۰ ppm تهیه و واکنش اکسیداسیون بر روی آن آزمایش نهایی شد و نتایج آن با دو مدل نمونه مقایسه گردید.

اکسیدکننده و وزن کاتالیست، منجر به تعیین دقیق شرایط بهینه فرآیند شد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، گوگردزدایی اکسیداسیونی از برش سبک و سنگین برج تقطیر واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون با میزان گوگرد اولیه به ترتیب ۸۰۰ و ۴۵۰۰ ppm مورد مطالعه قرار گرفت. مواد خریداری شده بدون هیچگونه فرآوری اضافی در ساخت مدل نفتی، سنتز کاتالیست، انجام واکنش و استخراج ترکیبات گوگردی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این موارد شامل تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به عنوان پایه کاتالیست، اسید فسفوتنگستیک ($H_3PW_{12}O_{40}$) جهت ساخت کاتالیست، پراکسید هیدروژن H_2O_2 به عنوان عامل اکسیدکننده، تیوفن و دی بنزو تیوفن جهت ساخت مدل نفتی، نرمال هگزان برای ساخت مدل نفتی، مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم $C_8H_{15}BF_4N_2$ ، دی متیل فرمامید DMF و استونیتریل CH_3CN به منظور حلال در فرآیند استخراج مایع - مایع می‌باشند.

سنتز کاتالیست

جهت ساخت ۵ g کاتالیست ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه TiO_2 از روش تلقیح استفاده شد، برای این منظور ابتدا مقدار ۱۲ (بیشتر از مقدار مورد نیاز برای ساخت کاتالیست) از پایه TiO_2 را با ترازوی دقیق توزین و به مدت ۱۲ h در دمای $110^\circ C$ داخل آن قرار داده شد. تا رطوبت و یا سایر ناخالصی‌های سطحی آن از محیط پایه کاتالیست خارج گردد و حفره‌های پایه خشک شوند و سطح موثر پایه TiO_2 به بالاترین مقدار خود برسد، سپس جهت ساخت کاتالیست ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی به ترتیب مقادیر ۲، ۳ و ۴ g (به ترتیب ۴۰ و ۶۰ و ۸۰ درصد از وزن کل ۵ g کاتالیست) توزین و جدا شد. از طرفی به ترتیب مقادیر ۱، ۲ و ۳ g از اسید فسفوتنگستیک ($H_3PW_{12}O_{40}$) نیز توزین و هر کدام به یک بشر محتوی ۱۵ ml آب مقطر اضافه

روش آزمایش

ابتدا 5 cm^3 از مدل نفتی داخل یک بالن cm^3 ۵۰ ته صاف ریخته شد، سپس مقدار وزنی مورد نظر از کاتالیست $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ بر پایه TiO_2 که قبلاً سنتز شده به سیستم اضافه گردید، در ادامه با استفاده از میکروسمپلر مقدار محاسبه شده از پراکسید هیدروژن به ظرف واکنش اضافه می‌شود. به دلیل فرار بودن نرمال هگزان و جهت جلوگیری از تبخیر مخلوط واکنش، محفظه واکنش به یک کندانسور متصل می‌شود. همچنین برای کنترل و ثابت نگهداشتن دمای واکنش، محفظه واکنش در داخل یک حمام آب گرم دما ثابت قرار داده می‌شود. همزمان با یک همزن مغناطیسی مخلوط واکنش با سرعت 1200 rpm کاملاً هم‌زده می‌شود این کار به یکنواخت شدن مخلوط و بهبود عملکرد واکنش ODS کمک شایانی می‌کند. پس از گذشت زمان مورد نظر واکنش، محفظه واکنش را از سیستم کندانسور جدا کرده و داخل یک کیف جداکننده انتقال داده می‌شود تا ذرات کاتالیست جداسازی شوند، سپس جهت جدایی فاز آبی از فاز آلی یک زمان مشخص صرف می‌شود و در نهایت با جداکردن دوفاز، فاز آلی برای تعیین میزان درصد گوگردزدایی مورد آزمایش قرار داده می‌شود، در این پژوهش برای اندازه‌گیری میزان کل ترکیبات گوگردی (TS) در آزمایشات انجام شده در واکنش گوگردزدایی اکسیداسیونی از روش فلوریورسانس اشعه ایکس (XRF) استفاده شده است، در این روش طیف نشری اشعه ایکس برای تجزیه لایه‌های سطحی نمونه استفاده می‌شود، در اثر تابش اشعه ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترونی در لایه‌های مختلف اتم انجام می‌شود که هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی اشعه ایکس است. به دلیل وجود پارامترهای مختلف و تاثیرگذار در یک پژوهش، تعداد آزمایشات نیز به صورت پلکانی افزایش پیدا می‌کند و این

منجر به صرف هزینه گزاف و اتلاف وقت فراوانی می‌گردد. پس باید سعی شود که تا حد امکان تعداد آزمایشات لازم کاهش یابد طوری که با کمترین تعداد انجام آزمایش بیشترین اطلاعات را جهت بهینه‌سازی واکنش به‌دست آید. محاسبه اثرات این عوامل و اثرات متقابل آنها پیچیده و زمان بر است لذا استفاده از نرم‌افزار Design Expert کمک می‌کند تا به سرعت بتوان تمامی اثرات، مجموعه مربعات و نمودارهای مربوط به آنها را محاسبه و ترسیم نمود.

روند انجام پژوهش

در این پژوهش ابتدا به بررسی آنالیزهای انجام شده بر روی سه کاتالیست سنتز شده H_3P - $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ بر پایه TiO_2 در درصدهای وزنی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ شامل BET، EDX، FTIR، XRD و FESEM به منظور دست یافتن به کاتالیست بهینه، پرداخته شد. سپس اثر پارامترهای مختلف فرایندی همچون دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت مولی O/S و مقدار وزن کاتالیست در فرآیند اکسیداسیون بررسی گردید تا نتایج میزان گوگردزدایی مربوط به سنتز کاتالیست H_3P - $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ بر پایه TiO_2 مشخص گردد، پارامترهای دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت اکسیژن به کل گوگرد و میزان وزن کاتالیست بیشترین تاثیر را در انجام بهتر واکنش ODS دارند. برای بررسی این پارامترها، آزمایشاتی توسط نرم‌افزار Design Expert11 طراحی شد، این آزمایش‌ها ابتدا بر روی مدل نفتی نرمال هگزان حاوی DBT انجام و بهینه گردید و پس از اطمینان از نحوه فعالیت کاتالیست، آزمایش نهایی با شرایط بهینه بر روی برش سبک و سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون صورت پذیرفت و در نهایت با استفاده از حلال‌های استونیتریل، دی متیل فرمامید و حلال مایع یونی $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ ترکیبات گوگردی از مدل نفتی استخراج شد و نتایج مربوط به میزان درصد گوگردزدایی آنها با هم مقایسه گردید.

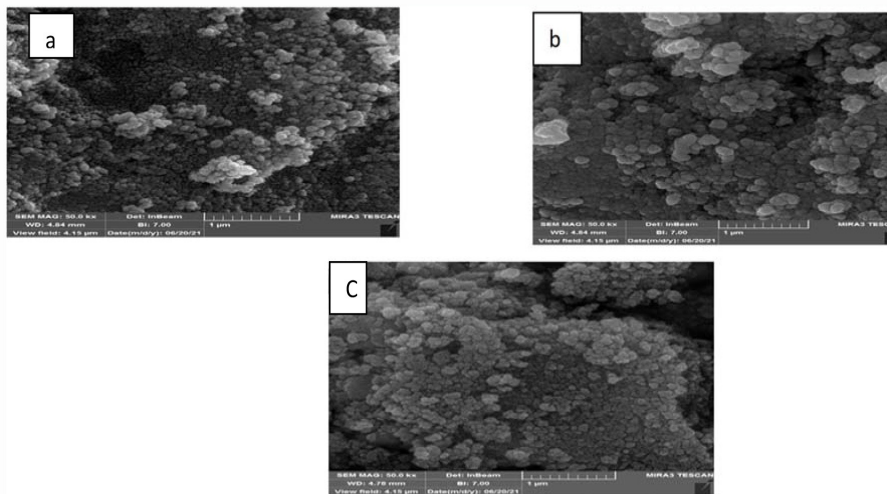
نتایج و بحث

شناسایی کاتالیست

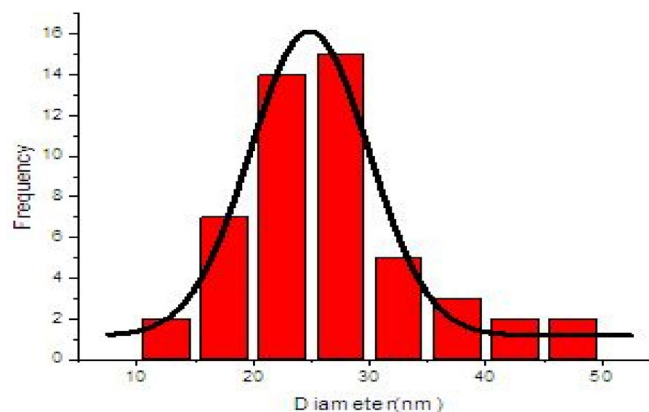
شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به کاتالیست‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصدوزنی $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ را نشان می‌دهد که میزان توزیع کاتالیست بر روی پایه را نمایان می‌کند، در کاتالیست ۴۰ درصد وزنی توزیع مناسب کاتالیست بر روی پایه کاملاً پیدا است ولی در کاتالیست ۲۰ درصد وزنی به دلیل کافی نبودن میزان ذرات کاتالیست بر روی پایه به وضوح مشخص است که میزان مکان‌های فعال کاهش چشمگیری پیدا کرده است. در عوض در کاتالیست ۶۰ درصد وزنی به دلیل بزرگ

شدن کریستال‌ها و بالارفتن بیش از حد اندازه خوشه‌ها، توزیع کاتالیست بر روی پایه به خوبی صورت نگرفته است و عملاً دسترسی به اغلب مکان‌های فعال مقدور نبوده است.

در نتیجه نسبت به کاتالیست ۴۰ درصد وزنی عملکرد پایین‌تری در گوگردزایی از برش‌ها را از خود نشان داده است. در شکل ۲ نمودار هیستوگرام کاتالیست ۴۰ درصد وزنی (کاتالیست بهینه) نشان داده شده است. در این نمودار اندازه و نحوه توزیع ذرات کاتالیست حاکی از مناسب بودن پراکندگی این ذرات بر روی پایه است. مطابق نمودار هیستوگرام اندازه اغلب ذرات در محدوده ۲۰-۴۰ nm می‌باشند.



شکل ۱ تصاویر SEM کاتالیست‌های ۲۰ (a)، ۴۰ (b) و ۶۰ (c) درصد وزنی بر روی پایه TiO_2
 Fig 1 SEM images of 20% (a), 40% (b) and 60% (c) weight percent catalysts on TiO_2 support.



شکل ۲ نمودار هیستوگرام کاتالیست ۴۰ درصدوزنی $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه TiO_2
 Fig. 2 Histogram of 40 wt% $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst on TiO_2 support.

یک پیک بزرگ در $2\theta = 25/3$ و پیک‌های کوچکی در $37/8$ و $48/1$ و $53/9$ و $55/1$ و $62/9$ نشان می‌دهد و با بررسی شکل ۳ b که آنالیز XRD اکسید تیتانیوم در سه حالت آناتاز، روتایل و بروکیت را نشان می‌دهد نتایج حاکی از آناتاز (JCPDS:00-005-0562) بودن نانوذرات TiO_2 است [۲۱].

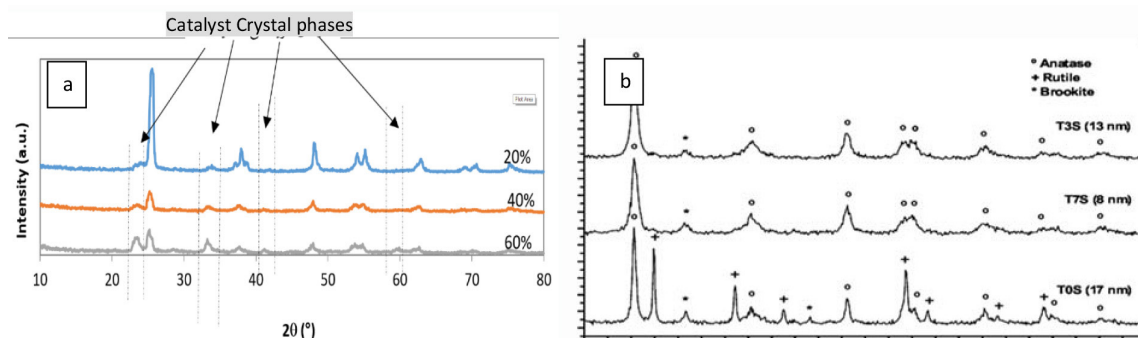
در شکل ۴ آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) کاتالیست ۴۰ درصد وزنی به صورت طیف‌هایی در طول موج‌های $3900-400\text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است این طیف‌ها نشان‌دهنده گروه‌های عاملی، پیوندهای تک باند، دوباندی و... از ترکیبات مختلف و به طور کلی برهمکنش مولکول‌ها را نشان می‌دهد هر چند ممکن است به دلیل همپوشانی پیک‌ها برخی پیوندها قابل مشاهده نباشند. پیوندها (باند‌ها) عاملی $[H_3PW_{12}O_{40}]^{-3}$ در ساختار Keggin، در اعداد موج 1075 cm^{-1} ، 973 cm^{-1} ، 883 cm^{-1} ، 783 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده باندهای $W-OC-W$ و $P-O$ ، $W=O$ ، $W-Ob-W$ می‌باشند. پیک پهن بعد از 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش شبکه بلور $Ti-O-Ti$ خود اکسید تیتانیوم است.

جهت تشخیص درصد عناصر در سطح و یکنواختی کاتالیست، از نمونه‌های سنتز شده آنالیز EDX گرفته شد. این آنالیز با استفاده از انرژی اشعه ایکس می‌واند نوع عنصر و درصد وزنی آنرا تشخیص بدهد. در جدول ۱ درصدهای وزنی و اتمی عناصر موجود در هرکدام از ترکیبات کاتالیست‌ها نشان داده شده است هرچه بارگذاری کاتالیست بر روی پایه بیشتر شده، مقدار وزنی و اتمی تنگستن (W) نیز بیشتر شده است و در مقابل از میزان وزنی و اتمی عنصر تیتانیوم کاسته شده است. درصد وزنی کاتالیست‌ها به مقادیر تئوری خود خیلی نزدیک می‌باشند.

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به درصدهای وزنی مختلف کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر پایه TiO_2 در نمودار شکل ۳ a آمده است مطابق شکل، فازهای کریستالی در زوایای 2θ برابر $23/5$ ، $33/8$ ، $41/2$ و $59/5$ قابل مشاهده هستند، ارتفاع پیک‌ها در زوایای $23/5$ و $33/8$ به نسبت پیک‌ها در زوایای $41/2$ و $59/5$ بالاتر است. هرچه ارتفاع پیک‌ها بلندتر باشد نشان‌دهنده افزایش میزان بار کاتالیست بر روی پایه TiO_2 است. در پیک‌های XRD به‌دست آمده

جدول ۱ نتایج آنالیز EDX کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر پایه تیتانیوم دی‌اکسید.
Table 1 EDX analysis results of $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst based on titanium dioxide.

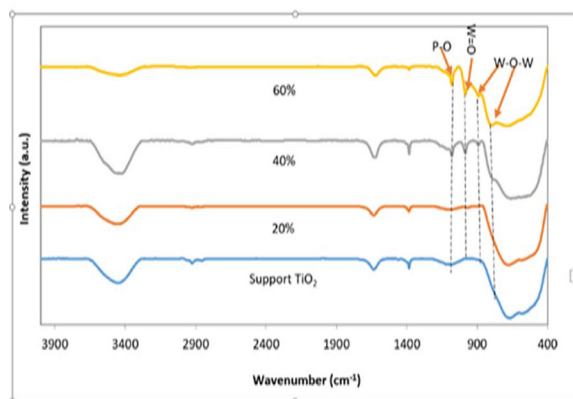
	%wt 60		%wt 40		%wt 20	
O	21.89	67.29	20.12	63.13	26.95	67.86
P	0.42	0.66	0.31	0.51	0.48	0.63
Ti	2.97	13.32	17.64	18.49	23.82	20.03
W	63.82	17.08	61.32	16.75	48.13	10.55



شکل ۳- a آنالیز XRD کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه TiO_2 در سه درصد وزنی مختلف و آنالیز XRD پایه TiO_2 در حالت‌های آناتاز، روتایل و بروکیت - TiO_2 ، b طیف XRD آناتاز، روتایل و بروکیت خالص.
Fig. 3 XRD analysis of $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst on TiO_2 support at three different weight percents and XRD analysis of TiO_2 support in anatase, rutile and brookite states.

که این نتیجه مسدود شدن تعداد زیادی از خلل و فرج پایه توسط ذرات کاتالیست می‌باشد. همچنین حجم تخلخل کاتالیست نیز از پایه کمتر می‌باشد. شکل ۵ نمونه‌ای از ایزوترم جذب و دفع N_2 برحسب فشار نسبی (P/P_0) را نشان می‌دهد، نمودار همه کاتالیست‌ها از نوع ایزوترم IV هستند که نسبت P/P_0 بین ۰/۶ تا ۰/۹) نشان‌دهنده شکل‌گیری یک ساختار مزوحفره است. قطر مزوحفرات در محدوده ۲۰ تا ۵۰ nm است که با نتایج مدل BET کاملاً همخوانی دارد.

یکی از مهمترین فاکتورها برای سنتز کاتالیست، میزان درصد بارگذاری کاتالیست بر روی پایه است، از این رو برای یافتن بهترین درصد بارگذاری، سه نمونه از کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ با درصدهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد $H_3PW_{12}O_{40}$ سنتز گردید و در فرایند ODS از مدل نفتی ۱۰۰۰ ppm DBT با شرایط عملیاتی در سه دمای مختلف ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C، زمان واکنش ۵۵ min، نسبت O/S برابر ۱۰ و مقدار وزنی ۴ g / ۰/۰۴ کاتالیست مورد بررسی قرار گرفتند که مطابق شکل ۶ در هر سه دما، درصد گوگردزایی کاتالیست ۴۰ درصد وزنی بر روی پایه بالاتر از درصد های دیگر است. براساس داده‌های نمودار مشخص است که نشانده شدن کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه باعث افزایش خاصیت کاتالیستی و در نتیجه افزایش میزان گوگردزایی می‌شود اما از طرفی افزایش بار کاتالیست بیشتر از ۴۰٪ موجب عدم توزیع مناسب $H_3PW_{12}O_{40}$ روی سطح پایه می‌گردد و در نتیجه منجر به کاهش بازدهی میزان گوگردزایی می‌شود.



شکل ۴ آنالیز FTIR پایه TiO_2 و کاتالیست بر پایه TiO_2 در سه درصد وزنی مختلف.

Fig. 4 FTIR analysis of TiO_2 base and TiO_2 -based catalyst at three different weight percents.

پیک پهن حول 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. پیک حول 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H است. این دو پیک نشان می‌دهند پودر TiO_2 از اتمسفر رطوبت جذب کرده است [۲۲].

هرچه درصد وزنی بار کاتالیست بالاتر رفته پیک‌های مربوط به باندهای کاتالیست بلندتر، مشخص‌تر و واضح‌تر شده‌اند به طوری که در کاتالیست ۶۰ درصد وزنی بیشترین تغییرات را در پیک‌ها مشاهده می‌کنیم و از طرفی به طور واضح پیک‌های مربوط به فاز پایه کوتاه‌تر شده‌اند. نتایج آنالیز BET شامل سطح ویژه کاتالیست، حجم خلل و فرج پایه TiO_2 و کاتالیست در جدول ۲ آمده است، سطح ویژه مربوط به پایه برابر با $200\text{ m}^2/\text{g}$ بوده و با نشاندن کاتالیست بر TiO_2 این میزان کاسته شده است. با توجه به نتایج این مقدار در کاتالیست ۶۰ درصد وزنی به کمترین حالت خود رسیده است،

جدول ۲ آنالیز BET سه کاتالیست ۲۰ و ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی $H_3PW_{12}O_{42}$ روی پایه TiO_2

Table 2 BET analysis of three catalysts of 20%, 40% and 60% by weight of $H_3PW_{12}O_{42}$ on TiO_2 support.

Support/Catalyst	Specific Surface Area(m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Average Pore Diameter(nm)
TiO_2 Support	200	0.2400	20
wt.% Catalyst 20	61	0.2379	18.126
wt.% Catalyst 40	36	0.1451	19.018
wt.% Catalyst 60	16	0.0693	18.059

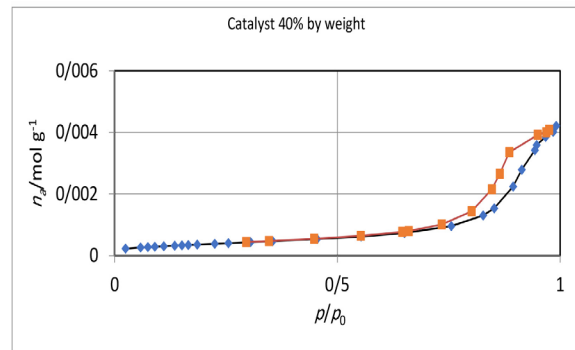
آزمایش بیشترین اطلاعات را جهت بهینه سازی واکنش به دست آوریم. محاسبات اثرات این عوامل و اثرات متقابل آنها پیچیده و زمان بر بوده ولی استفاده از نرم افزار Design Expert کمک می کند تا به سرعت می توان تمامی اثرات، مجموعه مربعات و نمودارهای مربوط به آنها را محاسبه و ترسیم نمود. از بین طراحی های مختلف روش RSM طراحی آزمایش به روش باکس بنکن (BBD) نتایج مناسب و درخور توجهی ارائه داده است، چهار عامل دما، زمان، نسبت O/S و مقدار وزنی کاتالیست به عنوان متغیرهای اصلی تاثیرگذار در واکنش ODS انتخاب شده اند و مقدار درصد حذف گوگرد نیز به عنوان پاسخ (R) در نظر گرفته شده است **جدول ۳** مقادیر در نظر گرفته شده برای سطوح مختلف متغیرها را نشان می دهد. با توجه به اینکه طراحی آزمایشات دارای چهار متغیر در سه سطح مختلف و همچنین ۳ تکرار در نقطه مرکزی می باشد، نرم افزار تعداد ۲۷ آزمایش را برای انجام پیشنهاد داده است.

جدول ANOVA که در **جدول ۴** آمده است میزان مطابقت و سازگاری بالا بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده را نشان می دهد ضریب R^2 برای این مدل ۰/۹۹ بوده که این نشان دهنده درصد بسیار بالا بیان تغییرات داده ها توسط مدل است. میزان همبستگی و سازگاری بالا را می توان از مقادیر واقعی $R^2-Adj=0.9784$ و پیش بینی شده $R^2-Predicted=0.9481$ به خوبی متوجه شد. همچنین با توجه به مقدار $Adeq=32/0.972$ precision می توان گفت که مدل از صحت بالایی برخوردار است زیرا مقادیر بالای ۴ نشان دهنده مطلوب بودن داده هاست.

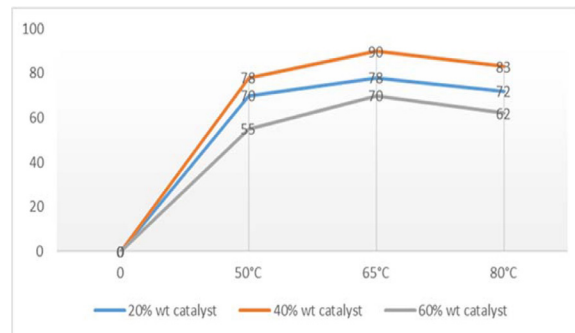
جدول ۳ مقادیر در نظر گرفته شده برای سطوح مختلف متغیرها.

Table 3 Values considered for different levels of variables.

Variable	Symbol	Level(-1)	Level(0)	Level(1)
T(°C)	A	50	65	80
t(min)	B	30	50	80
O/S molar ratio	C	8	10	12
Catalyst amount (g)	D	0.02	0.04	0.06



شکل ۵ ایزوترم جذب و دفع N2 برای کاتالیست ۴۰٪
Fig. 5 N2 adsorption and desorption isotherm for %40 catalyst.



شکل ۶ میزان گوگردزدایی در درصدهای وزنی مختلف کاتالیست TiO_2 بر پایه $H_3PW_{12}O_{40}$
Fig. 6 Desulfurization rates at different weight percentages of TiO_2 -based $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst.

طراحی آزمایشات و بررسی پارامترهای موثر در فرآیند واکنش ODS

به دلیل وجود پارامترهای مختلف و تاثیرگذار در یک پژوهش تعداد آزمایشات نیز به صورت پلکانی افزایش پیدا می کند و این منجر به صرف هزینه گزاف و اتلاف وقت فراوانی می گردد. پس باید سعی شود که تا حد امکان تعداد آزمایشات لازم کاهش یابد طوری که با کمترین تعداد انجام

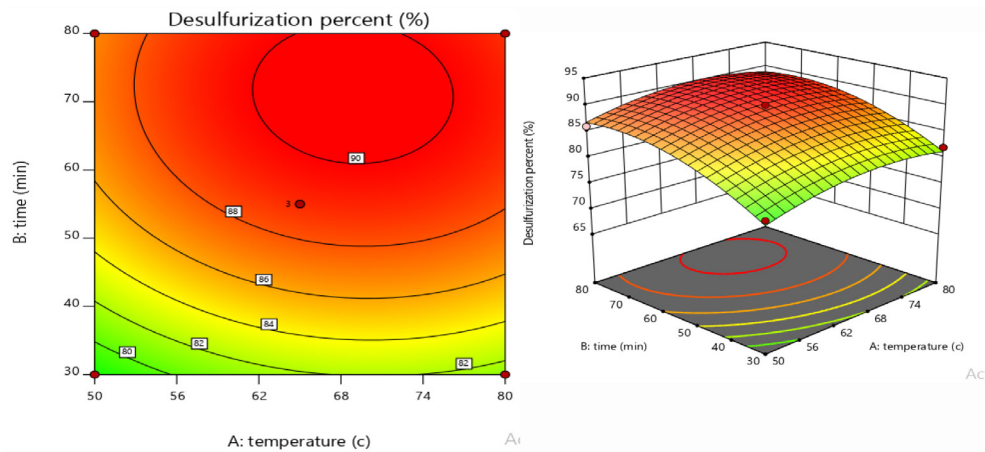
جدول ۴ جدول بررسی و آنالیز داده‌ها توسط ANOVA.
Table 4 Data review and analysis table by ANOVA.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	3.56	14	0.2542	85.22	0.0001 >
A-temperature	0.0604	1	0.0604	20.26	0.0007
B-time	0.5885	1	0.5885	197.28	0.0001 >
C-o/s	0.0668	1	0.0668	22.40	0.0005
D-wt% CATALYST	1.01	1	1.01	338.90	0.0001 >
AB	0.0009	1	0.0009	0.3015	0/05930
AC	0.0067	1	0.0067	2.23	0.1610
AD	0.0429	1	0.0429	14.37	0.0026
BC	0.0075	1	0.0075	2.51	0.1392
BD	0.0136	1	0.0136	4.58	0.0537
CD	0.0028	1	0.0028	0.9230	0.03557
A ²	0.0750	1	0.0750	25.14	0.0003
B ²	0.1497	1	0.1497	50.17	0.0001 >
C ²	0.1763	1	0.1763	59.11	0.0001 >
D ²	1.73	1	1.73	578.89	0.0001 >
Residual	0.0358	12	0.0030		
Lack of Fit	0.0302	10	0.0030	1.07	0.5741
Pure Error	0.0056	2	0.0028		
Cor Total	3.59	26			
Adj. R ² =0.9784	Adeq precision=32.0972		Pred.R ² =0.9481	R ² =0.99	

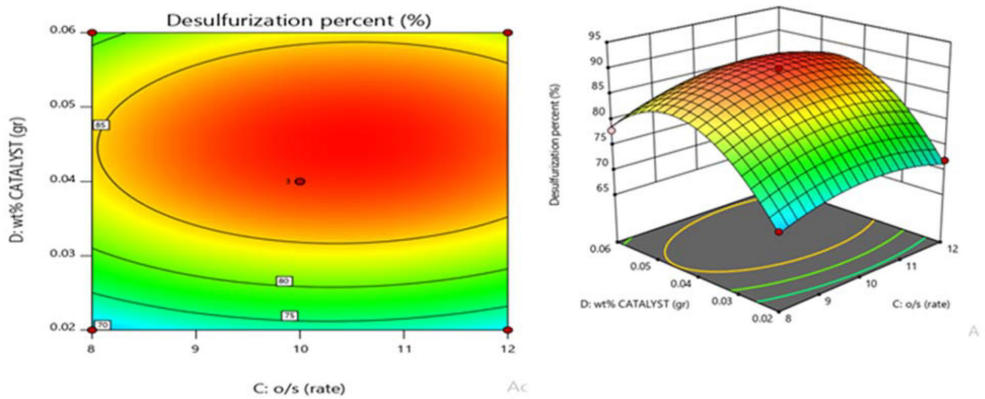
میزان گوگرد و مقدار وزنی کاتالیست نیز تاثیر زیادی در میزان گوگردزدایی از برش‌های نفتی دارد. نمودارهای شکل ۸ نشان می‌دهد که در دما و زمان بهینه واکنش (۶۵ °C و ۵۵ min) بالاترین درصد‌های گوگردزدایی در محدوده O/S=۱۰ و مقدار وزنی کاتالیست حدود ۰/۴۰ g می‌باشد.

در ادامه این پژوهش، این بار آزمایشات نهایی روی مدل‌های نفتی واقعی صورت پذیرفت، برای این منظور نمونه‌هایی از دو برش سبک و برش سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون تهیه شد که این برش‌ها حاصل بالا و پایین دو برج تقطر T-101, T-102 می‌باشند. آزمایشات بر روی هر دو برش سبک و سنگین در سه دمای ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C و شرایط بهینه فرایندی زمان ۶۵ min، نسبت O/S=۱۰ و وزن کاتالیست ۰/۴۰ g انجام شد و با نتایج نمونه نرمال هگزان که قبلاً به دست آمده، مقایسه گردید که شرح نتایج آن در نمودار شکل ۹ آمده است.

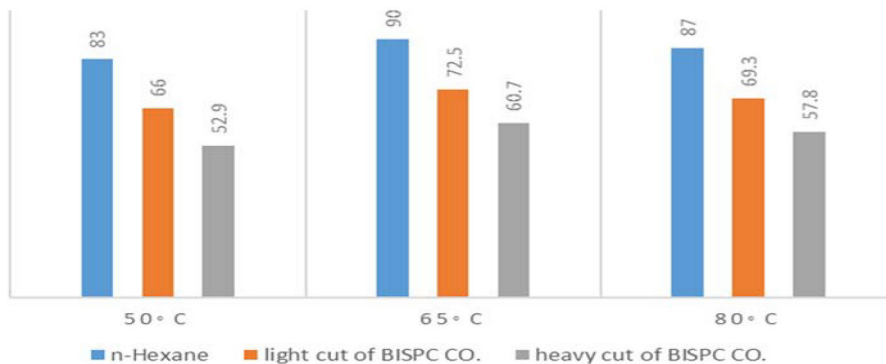
میزان تاثیرگذاری هر یک از متغیرها به وسیله مقادیر F-value و P-value مشخص می‌شود. هر تغییری که مقادیر F-value بالاتر و P-value پایین‌تری داشته باشد، تاثیرگذارتر است. مقادیر P-value برای متغیرهای موثر می‌بایست پایین‌تر از ۰/۰۵ باشند که نشان می‌دهد تمام پارامترهای در نظر گرفته شده و برهم کنش آنها در میزان گوگردزدایی موثر است. داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار Design 11 Expert با گزینه‌های مختلف در این نرم‌افزار مورد بررسی قرار گرفت که حاوی نکات و دستاوردهای قابل توجهی است. دما و زمان واکنش به عنوان متغیرهای اصلی در فرایند واکنش ODS محسوب می‌شوند، در این پژوهش محدوده دمایی واکنش بین ۵۰ تا ۸۰ °C و زمان واکنش بین ۳۰ تا ۸۰ min دقیقه قرار داده شد، همانگونه که در نمودار شکل ۷ نمایان است با بالا رفتن دما از ۶۵ درجه و زمان واکنش ۵۵ min، بالاترین درصد‌های گوگردزدایی مشاهده می‌شود. اثر نسبت مولی اکسیژن به



شکل ۷ اثرات تغییر دما و زمان واکنش در فرایند ODS.
Fig. 7 Effects of changing temperature and reaction time in the ODS process.



شکل ۸ برهمکنش نسبت مولی O/S و میزان وزن کاتالیست در واکنش ODS.
Fig. 8 Interaction of O/S molar ratio and catalyst weight in ODS reaction.



شکل ۹ مقایسه میزان گوگردزدایی بین نمونه‌های نرمال هگزان، برش سبک و سنگین پتروشیمی.
Fig. 9 Comparison of desulfurization rates between normal hexane, light and heavy petrochemical cut samples.

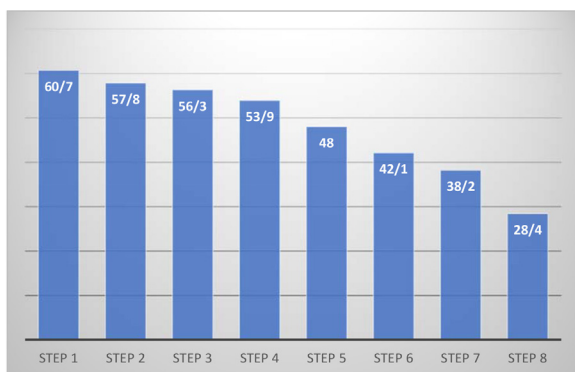
نوع ترکیبات گوگردی موجود در هر کدام از این برش‌های نفتی باشد، در نمونه نرمال هگزان فقط ترکیب گوگردی دی بنزو تیوفن وجود دارد در حالی که در برش‌های سبک و سنگین پتروشیمی بیستون

همان گونه که از این نمودارها پیداست با سنگین تر شدن برش نفتی و بالا رفتن نقطه جوش اولیه (IBP) و نهایی (FBP)، میزان درصد گوگردزدایی نیز کمتر شده است و دلیل این موضوع می‌تواند به

تاثیر در فرایند استخراج حلال بسیار بهتری نسبت به حلال‌های معمولی همچون استونیتریل می‌باشد ولی با وجود قیمت نسبتاً بالا، استفاده از آنها را در فرایند استخراج مقرون به صرفه نمی‌کند مگر اینکه در آینده از لحاظ اقتصادی هزینه تولید و فروش آنها پایین بیاید.

تعداد مراحل بازیابی حلال مایع یونی

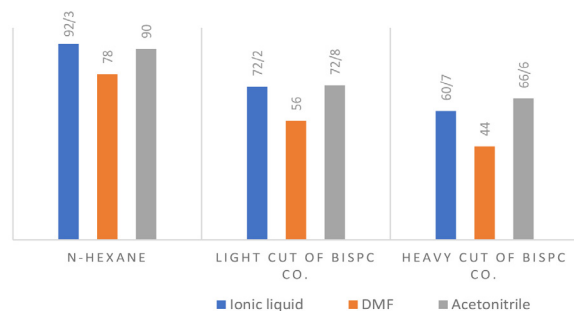
نظر به اینکه اکثر حلال‌ها و به‌طور خاص مایعات یونی از لحاظ اقتصادی نسبتاً گران هستند می‌باید در فرایند استخراج عملکرد آنها در گوگردزایی کمتر دچار نقصان و کاهش شوند تا به لحاظ اقتصادی مناسب و مقرون به صرفه‌تر باشند، از این رو محققان در هنگام انجام فرایند ODS آزمایشات فراوانی بر روی حلال‌های مختلفی انجام داده‌اند و با وجود نتایج مناسب هنوز به طور قطع روی یک یا چند حلال خاص اشتراک نظر ندارند و استدلال این است که در انتخاب حلال مناسب معیارهای فرایندی و اقتصادی زیادی دخیل هستند. در این تحقیق جهت مرحله استخراج گوگردزایی برش سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون از حلال مایع یونی $BMIM[BF_4]$ استفاده گردید و پس از انجام ۸ مرحله بازیابی حلال، درصد گوگردزایی برش از ۷۱/۶۰٪ به ۴۲/۲۸٪ رسید که کاهش ۵۳٪ عملکرد آن را پس از این مراحل بازیابی نشان می‌دهد. نتایج در نمودار شکل ۱۱ آمده است.



شکل ۱۱ نمودار تغییرات میزان گوگردزایی طی مراحل مختلف بازیابی حلال $BMIM[BF_4]$

Fig. 11 Changes in the desulfurization rate during different stages of $BMIM[BF_4]$ solvent recovery.

انواع ترکیبات ساده و پیچیده گوگردی وجود دارد و هرچه برش سنگین‌تر شود طبعاً ترکیبات گوگردی نیز پیچیده‌تر می‌شوند و در نتیجه کار برای گوگردزایی نیز سخت‌تر می‌گردد. آخرین مرحله هر واکنش گوگردزایی اکسیداسیونی، استخراج ترکیبات گوگردی واکنش داده با اکسیژن شامل دو گروه سولفون‌ها و سولفیدهاست. در این پژوهش به منظور جداسازی نهایی ترکیبات سولفونی یا سولفیدی تشکیل شده، از سه حلال استونیتریل، DMF و حلال مایع یونی $BMIM[BF_4]$ استفاده شده است و هر کدام از برش‌ها در شرایط بهینه فرآیندی (دمای $65^\circ C$ ، زمان $10 = O/S$ ، $4 g \text{ min}^{-1}$ ، کاتالیست با هرسه حلال ترکیبات گوگردی تشکیل شده استخراج گردیدند و یک مقایسه کلی نیز از عملکرد حلال‌ها ارائه شده است، نتایج میزان درصد گوگردزایی در نمودار شکل ۱۰ نمایش داده شده است.



شکل ۱۰ نمودار استخراج ترکیبات سولفونی و سولفوکسیدی از سه برش نرمال هگزان، برش سبک و برش سنگین.

Fig. 10 Diagram of extraction of sulfonic and sulfoxide compounds from three normal hexane cuts, light cut, and heavy cut.

از نمودارها می‌توان این نتیجه را گرفت که حلال DMF به نسبت دو حلال دیگر عملکرد پایینی در استخراج ترکیبات گوگردی از خود نشان داده است اما عملکرد حلال‌های استونیتریل و مایع یونی $BMIM[BF_4]$ بسیار شبیه و نزدیک به هم است و می‌توان گفت هرچه برش نفتی سنگین‌تر باشد عملکرد استونیتریل مقدار جزیی بیشتر شده است و در برش‌های سبک به دلیل فراریت نزدیک به آنها، عملکرد پایین‌تری به نسبت حلال مایع یونی دارد. در مجموع می‌توان گفت که مایعات یونی حلال‌هایی به دلیل عدم

حاصل شد. برای استخراج ترکیبات گوگردی شامل سولفون‌ها و سولفیدها حاصل از واکنش اکسیداسیون، در این پژوهش از سه حلال مایع یونی $BMIM[BF_4]$ ، استونیتریل و دی‌متیل فرمامید (DMF) استفاده شد که حلال DMF عملکرد پایین‌تری نسبت به دو حلال دیگر داشت و حلال‌های مایع یونی و استونیتریل عملکرد آنها در عملیات استخراج ترکیبات گوگردی تا حدود زیادی شبیه به هم بود با این تفاوت که استونیتریل به واسطه فراربت نسبتاً بالا روی ترکیب درصد محصول گوگردزدایی شده تاثیر می‌گذاشت و این موضوع در پیک‌های اضافی فراوان در خروجی نمودار دستگاه GC مشهود بود و این در حالی است که حلال مایع یونی به دلیل پایداری حرارتی بالا (بزرگتر از $300^\circ C$ و فشار بخار کم هیچگونه تاثیری در ترکیب درصد محصول خروجی ندارد. در مجموع از لحاظ شرایط فرآیندی واکنش ODS مایع یونی حلال بهتری است ولی به دلیل قیمت نسبتاً بالای این مایعات در حال حاضر استفاده آنها از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه به نظر نمی‌آید مگر اینکه در آینده با بهبود فرایند، هزینه تولید مایعات یونی به‌عنوان حلال پایین بیاید.

تشکر و قدردانی

از همکاری شرکت پتروشیمی بیستون در جهت پیشبرد اهداف این پژوهش، کمال تشکر و قدردانی را داریم.

از تغییرات نمودار می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تا ۵ مرحله بازیابی حلال، میزان افت عملکرد آن طبیعی و قابل قبول است ولی از مرحله ششم به بعد افت محسوسی در عملکرد مایع یونی در استخراج ترکیبات گوگردی مشاهده می‌گردد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی کاهش میزان ترکیبات گوگردی برش سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون به روش اکسیداسیون با کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ برپایه TiO_2 پرداخته شده است. این کاتالیست در سه درصد وزنی ۲۰، ۴۰ و ۶۰٪ به روش تلقیح تر سنتز گردید و در نتیجه کاتالیست ۴۰ درصد وزنی بهترین عملکرد را در شرایط بهینه فرآیندی دارا بود. نتایج آنالیزهای شناسایی XRD، BET، FESEM، EDX، FTIR، کاتالیست نشان داد که افزایش میزان بارگذاری کاتالیست بر روی پایه تا ۴۰٪ باعث بالارفتن فعالیت کاتالیست شد ولی بالارفتن بیش از حد میزان بار کاتالیست، موجب توزیع نامناسب آن روی پایه گردید و در نتیجه عملکرد کاتالیست را با افت قابل توجهی مواجه کرد. در فرایند ODS، چهار پارامتر دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت مولی اکسیژن به گوگرد O/S و مقدار وزنی کاتالیست به عنوان پارامترهای کلیدی تعیین شد که در شرایط بهینه دمای $65^\circ C$ ، زمان ۵۵ min، نسبت $O/S=10$ و $0.4/g$ از کاتالیست بالاترین درصد گوردزدایی ۹۰٪

مراجع

- [۱]. Rao, T.V., Krishna, P.M., Paul, D., Nautiyal, B.R., Kumar, J., Sharma, Y.K., Nanoti, S.M., Sain, B. and Garg, M.O., ۲۰۱۱. The oxidative desulfurization of HDS diesel: Using aldehyde and molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts. *Petroleum Science and Technology*, ۲۹(۶), pp.۶۲۶-۶۳۲.
- [۲]. Betiha, M. A., Rabie, A. M., Ahmed, H. S., Abdelrahman, A. A., & El-Shahat, M. F. (۲۰۱۸). Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review. *Egyptian Journal of Petroleum*, ۲۷(۴), ۷۱۵-۷۳۰. doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.10.006.
- [۳]. Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (۲۰۰۳). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, ۸۲(۶), ۶۰۷-۶۳۱. doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
- [۴]. Abro, R., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., Yu, G., Qazi, A. B., Gao, S., & Chen, X. (۲۰۱۴). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *Rsc Advances*, ۴(۶۷), ۳۵۳۰۲-۳۵۳۱۷.
- [۵]. Wei, S., He, H., Cheng, Y., Yang, C., Zeng, G., & Qiu, L. (۲۰۱۶). Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils. *RSC advances*, ۶(۱۰۵), ۱۰۳۲۵۳-۱۰۳۲۶۹. doi.org/10.1039/C6RA22358C.
- [6]. Ma, S., Bao, W., Liu, B., Zhang, C., Wang, C., Liu, Y., Guo, H., Pan, Y., Sun, D. and Lu, Y., 2022. PMo11V

- polyoxometalate encapsulated into hollow mesoporous carbon spheres: A highly efficient and ultra-stable catalyst for oxidative desulfurization. *Applied Surface Science*, 606, p.154781.
- [7]. Wang, Y. Z., Li, Z. Z., Liu, Z. W., & Shi, X. Y. (2023). Heterogenous carboxyl-functionalized bilayer ionic liquids/polyoxometalate catalysts for extractant-free oxidative desulfurization. *Journal of Molecular Liquids*, 373, 121245. doi:10.1016/j.molliq.2023.121245.
- [8]. Taghizadeh, M., Mehrvarz, E., & Taghipour, A. (2020). Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, 36(7), 831-858.
- [9]. Madan N. S 10.1016/j.molliq.2023.121245 hayanmehr M. Hemmati A. (2025), A comprehensive review on desulfurization from liquid fuels (2025) *Journal of Environmental Chemical Engineering*: 118872-11879.
- [10]. Wang, J., Yang, B., Peng, X., Ding, Y., Yu, S., Zhang, F., Zhang, L., Wu, H. and Guo, J., (2022). Design and preparation of polyoxometalate-based catalyst [MIMPs] 3PMo6W6O40 and its application in deep oxidative desulfurization with excellent recycle performance and low molar O/S ratio. *Chemical Engineering Journal*, 429, p.132446. doi: 10.1016/j.ccej.2021.132446.
- [11]. Yu, L., Liu, R., Li, Y., & Wang, R. (2025). Recent advances and challenges in catalysts for oxidative desulfurization of fuel oils: A Review. *Energy & Fuels*, 39(40), 19061-19092. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c02879.
- [12]. Ma, W., Xu, Y., Ma, K., & Zhang, H. (2016). Electrospinning synthesis of $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ nanofiber catalytic materials and their application in ultra-deep desulfurization. *Applied Catalysis A: General*, 526, 147-154. doi: 10.1016/j.apcata.2016.08.021.
- [13]. Li, L., Zhang, J., Shen, C., Wang, Y., & Luo, G. (2016). Oxidative desulfurization of model fuels with pure nano- TiO_2 as catalyst directly without UV irradiation. *Fuel*, 167, 9-16. doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.047.
- [14]. Qin, Y., Xun, S., Zhan, L., Lu, Q., He, M., Jiang, W., Li, H., Zhang, M., Zhu, W. and Li, H., 2017. Synthesis of mesoporous WO_3/TiO_2 catalyst and its excellent catalytic performance for the oxidation of dibenzothiophene. *New Journal of Chemistry*, 41(2), pp.569-578. doi.org/10.1039/C6NJ02503J.
- [15]. Ghanadi, T., Moradi, G., & Rashidi, A. (2024). Synthesis of boron nitride nanorod and its performance as a metal-free catalyst for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 68, 120-132. doi: 10.1016/j.cjche.2023.08.013.
- [16]. Desai, K., Dharaskar, S., Khalid, M., & Gedam, V. (2022). Effectiveness of ionic liquids in extractive-oxidative desulfurization of liquid fuels: a review. *Chemical Papers*, 76(4), 1989-2028.
- [17]. Kirchner, B., Maroulis, G., Paul, R., Roy, S., Sarkar, P., Savin, A., & Wu, G. (2012). *Chemical Modelling: Applications and Theory*.
- [18]. Zhao, H., & Baker, G. A. (2015). Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 9(3), 262-279.
- [19]. Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. (2016). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578-587.
- [20]. Mohammed, M. Y., Albayati, T. M., & Ali, A. M. (2022). Imidazolium-based ionic liquids for extraction of sulfur compounds from real heavy crude oil. *Chemistry Africa*, 5(5), 1715-1722.
- [21]. Akbari saneh R. Rahmani F. Moradi G. Sharifnia S. (1399) tasbit nanozarat TiO_2 barroye alominasilikat tabiei faravari shodeh johat tolid cpehydrozhen, *Petroleum Research*, 111, 14-29.
- [22]. Akbari Saneh R. Sharifnia, S. Moradi G. (2019) Using clinoptilolite as a nanotitania base for hydrogen production in the water splitting process, *Nanoscale* 2: 7-20.

گوگردزدایی از برش سنگین خوراک نفت سفید واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون به روش اکسیداسیون در حضور کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ و حلال مایع یونی $(BMIM)BF_4$

طاهر مرادی و غلامرضا مرادی*

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۲۲ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۰۹/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۱۵

چکیده

گوگردزدایی هیدروژنی، روش متداول کنونی برای حذف گوگرد از برش‌های نفتی است که نیازمند مصرف هیدروژن در دما و فشار بالا می‌باشد. در مقابل، روش‌های نوینی مانند گوگردزدایی اکسیداسیونی به دلیل شرایط عملیاتی ملایم‌تر و عدم نیاز به هیدروژن، اخیراً مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش، کاتالیست اسید فسفوتنگستیک ($H_3PW_{12}O_{40}$) بر روی پایه TiO_2 با استفاده از روش تلقیح و در درصد‌های وزنی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ سنتز شد. آنالیزهای شناسایی شامل EDX، FESEM، BET، XRD و FTIR و میزان درصد گوگردزدایی نهایی، نشان داد که کاتالیست با درصد ۴۰ عملکرد بهتری دارد. مدل نفتی مورد استفاده، برش سنگین حاصل از برج تقطیر واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون بود که عمدتاً در محدوده کربنی C_{13} تا C_{18} قرار داشته و میزان کل گوگرد آن بین ۵۰۰۰ تا ۹۰۰۰ ppm است. کاهش میزان گوگرد در این محصول، به دلیل قابلیت صادراتی، می‌تواند نقش مهمی در افزایش ارزآوری برای کشور ایفا کند به منظور بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی، از نرم‌افزار Design Expert 11 و روش طراحی باکس-بنکن با در نظر گرفتن چهار متغیر کلیدی شامل دما، زمان واکنش، نسبت مولی اکسیژن به گوگرد (O/S) و مقدار کاتالیست جهت طراحی آزمایشات استفاده شد. نمونه‌ها برای تعیین میزان گوگرد باقیمانده با استفاده از آنالیز مقدار کل گوگرد (TS) ارزیابی شدند. در شرایط بهینه شامل دمای $65^\circ C$ ، زمان واکنش ۵۵ min، نسبت مولی O/S برابر ۱۰ و مقدار کاتالیست $0.04 g$ ، راندمان گوگردزدایی به ۹۰٪ رسید. برای جداسازی ترکیبات گوگردی اکسیدشده (مانند سولفون‌ها و سولفوکسیدها) از فاز آبی، از حلال‌های مایع یونی $[BMIM][BF_4]$ ، استونیتریل و دی‌متیل‌فرماید (DMF) استفاده شد. مقایسه نتایج نشان داد که حلال‌های $[BMIM][BF_4]$ و استونیتریل عملکرد بهتری نسبت به DMF دارند. همچنین، حلال مایع یونی $[BMIM][BF_4]$ به دلیل پایداری حرارتی بالا (بیش از $300^\circ C$) و غیرفرار بودن، تأثیر ناچیزی بر ترکیب هیدروکربنی برش نفتی گوگردزدایی شده گذاشت.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسیداسیونی، برش سنگین، حلال مایع یونی، ترکیبات گوگردی، پلی‌اگزومتالات‌ها.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی gmoradi@razi.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5673.3517)

مقدمه

در حال حاضر یکی از مهمترین نگرانی‌های در دنیا آلودگی هواست که به دلیل وجود آلاینده‌هایی همچون اکسیدهای گوگردی SOx ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی در موتور خودروها می‌باشد. همچنین ذرات گوگردی باعث خوردگی در خطوط لوله و تاسیسات واحدهای نفتی، مسمومیت کاتالیست‌ها و کاهش عملکرد موتورهای احتراق می‌شود [۱]. برای تولید سوخت با مقدار گوگرد پایین، بررسی گزینه‌های مختلف گوگردزدایی اهمیت ویژه‌ای دارد. به همین جهت، مطالعات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. در میان روش‌های مختلفی که برای گوگردزدایی از سوخت‌ها مورد استفاده قرار گرفته است رایج‌ترین آنها گوگردزدایی با هیدروژن می‌باشد که در آن از کاتالیست‌های فلزی و شبه فلزی مختلفی نظیر کبالت و مولیبدن روی پایه آلومینا استفاده شده است [۲].

ترکیبات گوگردی مختلفی مثل مرکاپتن‌ها، سولفیدها و دی سولفیدها و تیوفن‌ها در سوخت‌ها وجود دارند. در میان این ترکیبات گوگردی حذف تیوفن‌ها و دی بنزوتیوفن‌ها و متیل بنزو تیوفن‌ها در فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی با مشکلاتی توأم است [۳]. از این رو سایر روش‌های گوگردزدایی نظیر گوگردزدایی اکسایشی به کار برده می‌شوند. در این روش، ابتدا سولفیدها در حضور یک اکسید کننده به سولفوکسیدها یا سولفون‌ها اکسید می‌شوند و سپس گونه‌های اکسید شده به وسیله استخراج با حلال بر اساس افزایش قطبیت خود از سوخت جدا می‌شوند [۴]. واکنش اکسیداسیون در غیاب کاتالیزور کند است و با افزودن کاتالیزور مناسب می‌توان سرعت و راندمان واکنش را افزایش داد [۵].

بنابراین، طراحی کاتالیزورهای کارآمد مسئله کلیدی می‌باشد که در این زمینه مطالعات زیادی انجام شده است. کاتالیزورهای ساخته شده از فلزات واسطه به دلیل تنوع در استفاده از این فلزات بسیار مورد

مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند که از جمله این کاتالیزورها می‌توان به پلی اکسومتالات‌ها (POMs) اشاره کرد. این ترکیبات به دلیل تنظیم ساختار آسان، خواص اکسیداسیونی و کاهشی عالی، پایداری بالا، سازگاری با محیط زیست و غیره بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، می‌توانند توسط H₂O₂ به گونه‌های فعال peroxo-POMs تبدیل شوند. بنابراین، به طور گسترده‌ای در گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶-۹]. به عنوان مثال، ترکیبات گوگردی شامل تیوفن، دی بنزوتیوفن و ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن موجود در سوخت حقیقی دیزل در دمای ۶۰ °C و با استفاده از کاتالیزور پلی اکسومتالات بر پایه مولیبدن-تنگستن در حضور اکسند هیدروژن پراکسید تا ۹۸٪ حذف شدند [۱۰]. با این حال، به دلیل مشکلاتی مانند مساحت سطح ویژه پایین، دسترسی کمتر به مکان‌های فعال، حالایت بالا در حلال‌های قطبی، و مشکلات در بازیابی و جداسازی، عملکرد آنها محدود شده است [۶].

یک روش موثر برای غلبه بر این مشکلات، تهیه کاتالیزورهای ناهمگن مبتنی بر پلی اکسومتالات با استفاده از تثبیت این ترکیبات بر روی پایه‌های مناسب جهت به دست آوردن بازیابی خوب و فعالیت بالا می‌باشد. انتخاب یک پایه مناسب تأثیر عمده‌ای بر عملکرد فرآیند اکسیداسیون دارد از آنجا که مساحت سطح ویژه، پایداری مکانیکی، قابلیت بازیابی کاتالیزور و هزینه فرآیند را تعیین می‌کند. انواع مختلفی از مواد مانند TiO₂، ZrO₂، Al₂O₃، زئولیت‌ها و غیره تاکنون به عنوان پایه در پژوهش‌ها به کار رفته‌اند [۸ و ۱۱]. در میان این پایه‌های جامد، فاز آنتاز TiO₂ بازده مناسبی را در گوگردزدایی اکسایشی نشان داده است [۱۲]. در یک تحقیق از نانو ذرات TiO₂ مستقیماً به عنوان یک کاتالیزور برای حذف دی بنزوتیوفن از محلول اکتان استفاده شد و نتایج بازده بالای (حدود ۱۰۰٪) این

ترکیبات گوگردی از نفت خام سنگین با میزان گوگرد ۳/۷۹٪ به وسیله دو نوع مایع یونی [BMIM][BF₄] و [OMIM][NO₃] استخراج کردند. آنها تأثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند گوگردزدایی استخراجی برای حذف ترکیبات گوگردی، از جمله نسبت حجمی حلال به نفت خام سنگین، دمای استخراج، زمان و استفاده از استخراج چند مرحله‌ای را بررسی کردند. نتایج نشان داد که حلال [BMIM][BF₄] بازده بالاتر و قابلیت استفاده مجدد بهتری را در مقایسه با [OMIM][NO₃] داشته است.

این پژوهش با هدف طراحی و ارائه یک راه‌حل نوآورانه در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی از برش نفتی C₁₃ تا C₁₈ با میزان کل گوگرد ۵۰۰۰ ppm تا ۹۰۰۰ ppm انجام شد. نوآوری اصلی این تحقیق، تمرکز بر انتخاب و بهینه‌سازی ترکیب کاتالیست و حلال به گونه‌ای است که ضمن دستیابی به بازدهی حذف گوگرد حداکثری، کوچک‌ترین تأثیری بر مشخصات اساسی و کیفیت سوخت نداشته باشد چالشی که تاکنون برای این برش خاص مورد بررسی قرار نگرفته بود. در گام نخست، کاتالیستی مبتنی بر تثبیت اسید فسفونگستیک (H₃PW₁₂O₄₀) بر پایه نانوذرات TiO₂ طراحی، سنتز و با روش‌های پیشرفته شناسایی شد. عملکرد این کاتالیست در حذف ترکیبات گوگردی از هر دو محیط سوخت مدل و واقعی، با موفقیت مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه، برای نخستین بار در مطالعات این حوزه، مقایسه سیستماتیک و هدفمند سه حلال استونیتریل، دی‌متیل‌فرمامید و یک مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم جهت استخراج ترکیبات اکسیدشده گوگرد (نظیر سولفون‌ها و ولفوکسیدها) از فاز آبی پس از واکنش انجام شد. این مقایسه با هدف دستیابی به دو معیار کلیدی هم‌زمان بازدهی استخراج ترکیبات گوگردی بالا و حفظ کامل ویژگی‌های سوخت صورت پذیرفت. علاوه بر این، بهینه‌سازی چندمتغیره و نظام‌مند پارامترهای عملیاتی مؤثر از قبیل دما، زمان واکنش، مقدار

کاتالیست را نشان دادند [۱۳]. در پژوهشی دیگر، شین و همکاران [۱۴] مجموعه‌ای از کاتالیزورهای WO₃/TiO₂ را که در دماهای مختلف کلسینه شده بودند تهیه و در سیستم‌های گوگردزدایی اکسیداسیونی به کار گرفتند. کاتالیست سنتز شده در دمای ۵۵۰ °C بیشترین مساحت سطح و حذف کامل دی‌بنزوتیوفن را نشان داد. قنادی و همکاران [۱۵] از یک کاتالیست عاری از فلز نیترات بور جهت گوگردزدایی اکسایشی از سوخت دیزل استفاده کردند که در شرایط بهینه منجر به حذف ترکیبات گوگردی تا ۷۲/۴٪ گردید.

استخراج کننده‌های مختلفی مانند استونیتریل، دی‌متیل‌فرمامید و سدیم هیدروکسید برای گوگردزدایی از سوخت استفاده شده‌اند. مایعات یونی حلال‌های جدیدی هستند که دارای ویژگی‌های فوق‌العاده مانند فشار بخار ناچیز، انحلال‌پذیری خوب، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا می‌باشند [۱۶]. مایعات یونی نوعی نمک مذاب هستند که از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های معدنی با زنجیره‌های جانبی آلکیل یا گروه‌های عاملی مختلف و بخش‌های آروماتیکی تشکیل شده‌اند [۱۷].

با توجه به خواص مفید و قابلیت تنظیم در ساختار، تحقیقات بسیاری بر روی مایعات یونی به عنوان حلال‌های جایگزین امیدوارکننده برای گوگردزدایی عمیق سوخت‌ها انجام شده است [۱۸].

انتخاب مایع یونی جهت گوگردزدایی سوخت به ویژگی‌های خاصی نیاز دارد، از جمله اینکه باید در سوخت امتزاج‌ناپذیر باشند، گزینش‌پذیری بالایی نسبت به ترکیبات گوگردی داشته، همچنین دارای پایداری حرارتی-شیمیایی بالا و قابلیت بازیابی باشند [۱۶]. با توجه به تحقیقات انجام شده، مایعات یونی بر پایه ایمیدازول مانند ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوروبورات یا [BMIM][BF₄] پتانسیل خوبی را در استخراج ترکیبات گوگردی نشان داده‌اند [۱۹]. به عنوان مثال، محمد و همکاران [۲۰]

می‌شود و به مدت نیم ساعت محلول با همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم‌زده می‌شود تا کاملاً یکنواخت شود. سپس محلول‌های حاوی کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ را به مقادیر پایه TiO_2 که قبلاً کاملاً خشک و جدا شده است اضافه می‌شود و به مدت یک ساعت در دمای $60^\circ C$ کاملاً هم‌زده می‌شوند تا یک محلول سوسپانسیون یکنواخت تشکیل شود در این مرحله کاتالیست‌ها روی سطح و داخل حفرات پایه TiO_2 نشانده می‌شوند تا کاتالیست‌ها پراکندگی مناسبی روی سطح پایه ایجاد کنند.

در مرحله آخر نیز مخلوط‌های سوسپانسیون تشکیل شده به مدت ۵ h در دمای $550^\circ C$ و با نرخ حرارتی $5^\circ C$ در کوره حرارت داده می‌شوند تا کاتالیست کلسینه شوند. سپس کاتالیست را داخل یک هاون ساییده تا ذرات کاتالیست به اندازه دلخواه و مطلوب برسند.

تهیه مدل نفتی

در این پژوهش سه نوع مدل نفتی ساخته شد، در ابتدا جهت بررسی‌های اولیه نتایج کاتالیست و پارامترهای موثر در واکنش ODS، یک نمونه پایه شامل مخلوط نرمال هگزان با دی بنزوتیوفن ساخته شد، برای تهیه این نمونه، نخست ۲۰ mL نرمال هگزان با پیپت اندازه‌گیری و داخل یک بشر سر بسته قرار داده شد. و سپس ۲۰ mg از تیوفن یا DBT را با ترازوی دیجیتالی و با دقت بالا توزین شد و به نرمال هگزان داخل بشر اضافه گردید و مخلوط حاصل به خوبی هم‌زده شد تا ذرات گوگردی کاملاً در نرمال هگزان حل شوند، که از این طریق مدل نفتی حاوی ۱۰۰۰ ppm از ترکیبات دی بنزوتیوفنی تهیه گردید. در ادامه و پس از بررسی‌های اولیه پارامترهای مختلف واکنش ODS با مدل نفتی پایه، دو نمونه نیز از برش سبک و سنگین برج تقطیر واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون با میزان گوگرد اولیه به ترتیب ۸۰۰ و ۴۵۰۰ ppm تهیه و واکنش اکسیداسیون بر روی آن آزمایش نهایی شد و نتایج آن با دو مدل نمونه مقایسه گردید.

اکسیدکننده و وزن کاتالیست، منجر به تعیین دقیق شرایط بهینه فرآیند شد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، گوگردزدایی اکسیداسیونی از برش سبک و سنگین برج تقطیر واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون با میزان گوگرد اولیه به ترتیب ۸۰۰ و ۴۵۰۰ ppm مورد مطالعه قرار گرفت. مواد خریداری شده بدون هیچگونه فرآوری اضافی در ساخت مدل نفتی، سنتز کاتالیست، انجام واکنش و استخراج ترکیبات گوگردی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این موارد شامل تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به عنوان پایه کاتالیست، اسید فسفوتنگستیک ($H_3PW_{12}O_{40}$) جهت ساخت کاتالیست، پراکسید هیدروژن H_2O_2 به عنوان عامل اکسیدکننده، تیوفن و دی بنزو تیوفن جهت ساخت مدل نفتی، نرمال هگزان برای ساخت مدل نفتی، مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم $C_8H_{15}BF_4N_2$ ، دی متیل فرمامید DMF و استونیتریل CH_3CN به منظور حلال در فرآیند استخراج مایع - مایع می‌باشند.

سنتز کاتالیست

جهت ساخت ۵ g کاتالیست ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه TiO_2 از روش تلقیح استفاده شد، برای این منظور ابتدا مقدار ۱۲ (بیشتر از مقدار مورد نیاز برای ساخت کاتالیست) از پایه TiO_2 را با ترازوی دقیق توزین و به مدت ۱۲ h در دمای $110^\circ C$ داخل آن قرار داده شد. تا رطوبت و یا سایر ناخالصی‌های سطحی آن از محیط پایه کاتالیست خارج گردد و حفره‌های پایه خشک شوند و سطح موثر پایه TiO_2 به بالاترین مقدار خود برسد، سپس جهت ساخت کاتالیست ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی به ترتیب مقادیر ۲، ۳ و ۴ (به ترتیب ۴۰ و ۶۰ و ۸۰ درصد از وزن کل ۵ g کاتالیست) توزین و جدا شد. از طرفی به ترتیب مقادیر ۱، ۲ و ۳ از اسید فسفوتنگستیک ($H_3PW_{12}O_{40}$) نیز توزین و هر کدام به یک بشر محتوی ۱۵ ml آب مقطر اضافه

روش آزمایش

ابتدا 5 cm^3 از مدل نفتی داخل یک بالن cm^3 ۵۰ ته صاف ریخته شد، سپس مقدار وزنی مورد نظر از کاتالیست $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ بر پایه TiO_2 که قبلاً سنتز شده به سیستم اضافه گردید، در ادامه با استفاده از میکروسمپلر مقدار محاسبه شده از پراکسید هیدروژن به ظرف واکنش اضافه می‌شود. به دلیل فرار بودن نرمال هگزان و جهت جلوگیری از تبخیر مخلوط واکنش، محفظه واکنش به یک کندانسور متصل می‌شود. همچنین برای کنترل و ثابت نگهداشتن دمای واکنش، محفظه واکنش در داخل یک حمام آب گرم دما ثابت قرار داده می‌شود. همزمان با یک همزن مغناطیسی مخلوط واکنش با سرعت 1200 rpm کاملاً هم‌زده می‌شود این کار به یکنواخت شدن مخلوط و بهبود عملکرد واکنش ODS کمک شایانی می‌کند. پس از گذشت زمان مورد نظر واکنش، محفظه واکنش را از سیستم کندانسور جدا کرده و داخل یک قیف جداکننده انتقال داده می‌شود تا ذرات کاتالیست جداسازی شوند، سپس جهت جدایی فاز آبی از فاز آلی یک زمان مشخص صرف می‌شود و در نهایت با جداکردن دوفاز، فاز آلی برای تعیین میزان درصد گوگردزدایی مورد آزمایش قرار داده می‌شود، در این پژوهش برای اندازه‌گیری میزان کل ترکیبات گوگردی (TS) در آزمایشات انجام شده در واکنش گوگردزدایی اکسیداسیونی از روش فلوریورسانس اشعه ایکس (XRF) استفاده شده است، در این روش طیف نشری اشعه ایکس برای تجزیه لایه‌های سطحی نمونه استفاده می‌شود، در اثر تابش اشعه ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترونی در لایه‌های مختلف اتم انجام می‌شود که هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی اشعه ایکس است. به دلیل وجود پارامترهای مختلف و تاثیرگذار در یک پژوهش، تعداد آزمایشات نیز به صورت پلکانی افزایش پیدا می‌کند و این

منجر به صرف هزینه گزاف و اتلاف وقت فراوانی می‌گردد. پس باید سعی شود که تا حد امکان تعداد آزمایشات لازم کاهش یابد طوری که با کمترین تعداد انجام آزمایش بیشترین اطلاعات را جهت بهینه‌سازی واکنش به دست آید. محاسبه اثرات این عوامل و اثرات متقابل آنها پیچیده و زمان بر است لذا استفاده از نرم‌افزار Design Expert کمک می‌کند تا به سرعت بتوان تمامی اثرات، مجموعه مربعات و نمودارهای مربوط به آنها را محاسبه و ترسیم نمود.

روند انجام پژوهش

در این پژوهش ابتدا به بررسی آنالیزهای انجام شده بر روی سه کاتالیست سنتز شده H_3P - $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ بر پایه TiO_2 در درصدهای وزنی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ شامل BET، EDX، FTIR، XRD و FESEM به منظور دست یافتن به کاتالیست بهینه، پرداخته شد. سپس اثر پارامترهای مختلف فرایندی همچون دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت مولی O/S و مقدار وزن کاتالیست در فرآیند اکسیداسیون بررسی گردید تا نتایج میزان گوگردزدایی مربوط به سنتز کاتالیست H_3P - $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ بر پایه TiO_2 مشخص گردد، پارامترهای دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت اکسیژن به کل گوگرد و میزان وزن کاتالیست بیشترین تاثیر را در انجام بهتر واکنش ODS دارند. برای بررسی این پارامترها، آزمایشاتی توسط نرم‌افزار Design Expert11 طراحی شد، این آزمایش‌ها ابتدا بر روی مدل نفتی نرمال هگزان حاوی DBT انجام و بهینه گردید و پس از اطمینان از نحوه فعالیت کاتالیست، آزمایش نهایی با شرایط بهینه بر روی برش سبک و سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون صورت پذیرفت و در نهایت با استفاده از حلال‌های استونیتریل، دی متیل فرمامید و حلال مایع یونی $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ ترکیبات گوگردی از مدل نفتی استخراج شد و نتایج مربوط به میزان درصد گوگردزدایی آنها با هم مقایسه گردید.

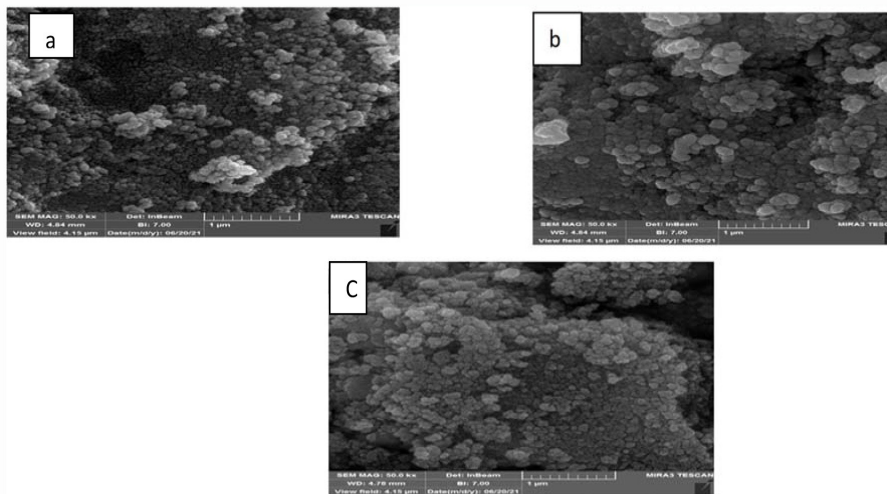
نتایج و بحث

شناسایی کاتالیست

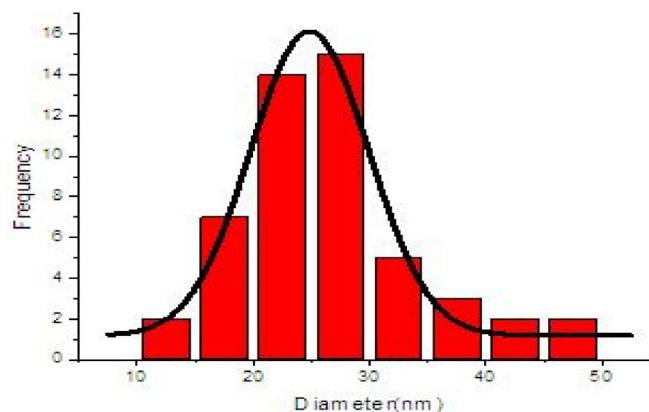
شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به کاتالیست‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصدوزنی $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ را نشان می‌دهد که میزان توزیع کاتالیست بر روی پایه را نمایان می‌کند، در کاتالیست ۴۰ درصد وزنی توزیع مناسب کاتالیست بر روی پایه کاملاً پیدا است ولی در کاتالیست ۲۰ درصد وزنی به دلیل کافی نبودن میزان ذرات کاتالیست بر روی پایه به وضوح مشخص است که میزان مکان‌های فعال کاهش چشمگیری پیدا کرده است. در عوض در کاتالیست ۶۰ درصد وزنی به دلیل بزرگ

شدن کریستال‌ها و بالارفتن بیش از حد اندازه خوشه‌ها، توزیع کاتالیست بر روی پایه به خوبی صورت نگرفته است و عملاً دسترسی به اغلب مکان‌های فعال مقدور نبوده است.

در نتیجه نسبت به کاتالیست ۴۰ درصد وزنی عملکرد پایین‌تری در گوگردزایی از برش‌ها را از خود نشان داده است. در شکل ۲ نمودار هیستوگرام کاتالیست ۴۰ درصد وزنی (کاتالیست بهینه) نشان داده شده است. در این نمودار اندازه و نحوه توزیع ذرات کاتالیست حاکی از مناسب بودن پراکندگی این ذرات بر روی پایه است. مطابق نمودار هیستوگرام اندازه اغلب ذرات در محدوده ۲۰-۴۰ nm می‌باشند.



شکل ۱ تصاویر SEM کاتالیست‌های ۲۰ (a)، ۴۰ (b) و ۶۰ (c) درصد وزنی بر روی پایه TiO_2
 Fig 1 SEM images of 20% (a), 40% (b) and 60% (c) weight percent catalysts on TiO_2 support.



شکل ۲ نمودار هیستوگرام کاتالیست ۴۰ درصدوزنی $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه TiO_2
 Fig. 2 Histogram of 40 wt% $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst on TiO_2 support.

یک پیک بزرگ در $2\theta = 25/3$ و پیک‌های کوچکی در $37/8$ و $48/1$ و $53/9$ و $55/1$ و $62/9$ نشان می‌دهد و با بررسی شکل ۳ b که آنالیز XRD اکسید تیتانیوم در سه حالت آناتاز، روتایل و بروکیت را نشان می‌دهد نتایج حاکی از آناتاز (JCPDS:00-005-0562) بودن نانوذرات TiO_2 است [۲۱].

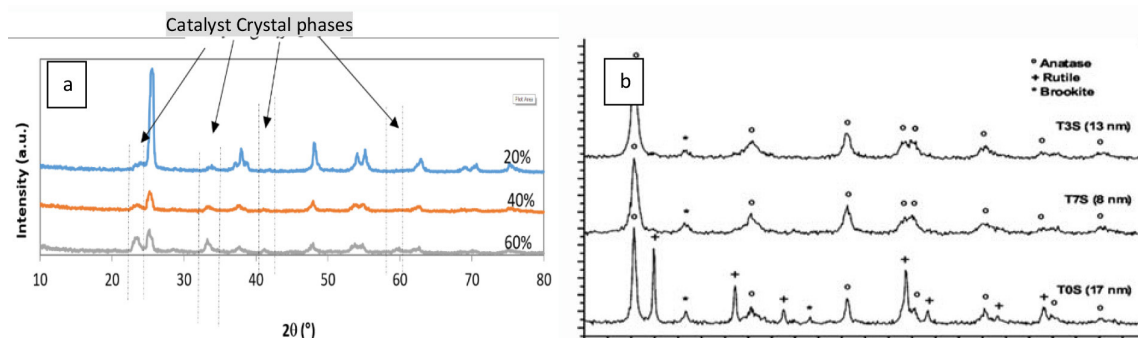
در شکل ۴ آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) کاتالیست ۴۰ درصد وزنی به صورت طیف‌هایی در طول موج‌های $3900-400\text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است این طیف‌ها نشان‌دهنده گروه‌های عاملی، پیوندهای تک باند، دوباندی و... از ترکیبات مختلف و به طور کلی برهمکنش مولکول‌ها را نشان می‌دهد هر چند ممکن است به دلیل همپوشانی پیک‌ها برخی پیوندها قابل مشاهده نباشند. پیوندها (باند‌ها) عاملی $[H_3PW_{12}O_{40}]^{-3}$ در ساختار Keggin، در اعداد موج 1075 cm^{-1} ، 973 cm^{-1} ، 883 cm^{-1} ، 783 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده باندهای $W-OC-W$ و $P-O$ ، $W=O$ ، $W-Ob-W$ می‌باشند. پیک پهن بعد از 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش شبکه بلور $Ti-O-Ti$ خود اکسید تیتانیوم است.

جهت تشخیص درصد عناصر در سطح و یکنواختی کاتالیست، از نمونه‌های سنتز شده آنالیز EDX گرفته شد. این آنالیز با استفاده از انرژی اشعه ایکس می‌واند نوع عنصر و درصد وزنی آنرا تشخیص بدهد. در جدول ۱ درصدهای وزنی و اتمی عناصر موجود در هرکدام از ترکیبات کاتالیست‌ها نشان داده شده است هرچه بارگذاری کاتالیست بر روی پایه بیشتر شده، مقدار وزنی و اتمی تنگستن (W) نیز بیشتر شده است و در مقابل از میزان وزنی و اتمی عنصر تیتانیوم کاسته شده است. درصد وزنی کاتالیست‌ها به مقادیر تئوری خود خیلی نزدیک می‌باشند.

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به درصدهای وزنی مختلف کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر پایه TiO_2 در نمودار شکل ۳ a آمده است مطابق شکل، فازهای کریستالی در زوایای 2θ برابر $23/5$ ، $33/8$ ، $41/2$ و $59/5$ قابل مشاهده هستند، ارتفاع پیک‌ها در زوایای $23/5$ و $33/8$ به نسبت پیک‌ها در زوایای $41/2$ و $59/5$ بالاتر است. هرچه ارتفاع پیک‌ها بلندتر باشد نشان‌دهنده افزایش میزان بار کاتالیست بر روی پایه TiO_2 است. در پیک‌های XRD به‌دست آمده

جدول ۱ نتایج آنالیز EDX کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر پایه تیتانیوم دی‌اکسید.
Table 1 EDX analysis results of $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst based on titanium dioxide.

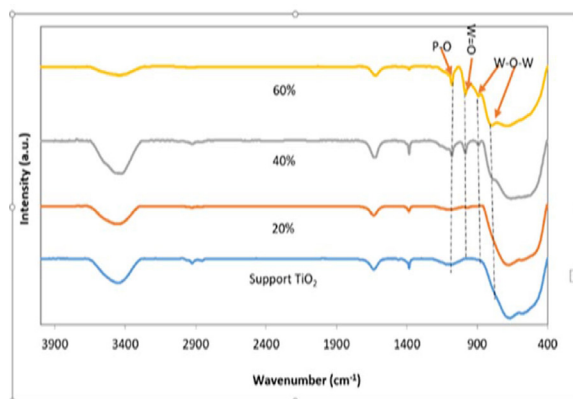
	%wt 60		%wt 40		%wt 20	
O	21.89	67.29	20.12	63.13	26.95	67.86
P	0.42	0.66	0.31	0.51	0.48	0.63
Ti	2.97	13.32	17.64	18.49	23.82	20.03
W	63.82	17.08	61.32	16.75	48.13	10.55



شکل ۳- a آنالیز XRD کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه TiO_2 در سه درصد وزنی مختلف و آنالیز XRD پایه TiO_2 در حالت‌های آناتاز، روتایل و بروکیت - TiO_2 ، b طیف XRD آناتاز، روتایل و بروکیت خالص.
Fig. 3 XRD analysis of $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst on TiO_2 support at three different weight percents and XRD analysis of TiO_2 support in anatase, rutile and brookite states.

که این نتیجه مسدود شدن تعداد زیادی از خلل و فرج پایه توسط ذرات کاتالیست می‌باشد. همچنین حجم تخلخل کاتالیست نیز از پایه کمتر می‌باشد. شکل ۵ نمونه‌ای از ایزوترم جذب و دفع N_2 برحسب فشار نسبی (P/P_0) را نشان می‌دهد، نمودار همه کاتالیست‌ها از نوع ایزوترم IV هستند که نسبت P/P_0 بین ۰/۶ تا ۰/۹ نشان‌دهنده شکل‌گیری یک ساختار مزوحفره است. قطر مزوحفرات در محدوده ۲۰ تا ۵۰ nm است که با نتایج مدل BET کاملاً همخوانی دارد.

یکی از مهمترین فاکتورها برای سنتز کاتالیست، میزان درصد بارگذاری کاتالیست بر روی پایه است، از این رو برای یافتن بهترین درصد بارگذاری، سه نمونه از کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ با درصدهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد $H_3PW_{12}O_{40}$ سنتز گردید و در فرایند ODS از مدل نفتی ۱۰۰۰ ppm DBT با شرایط عملیاتی در سه دمای مختلف ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C، زمان واکنش ۵۵ min، نسبت O/S برابر ۱۰ و مقدار وزنی ۴ g / ۰/۰۴ کاتالیست مورد بررسی قرار گرفتند که مطابق شکل ۶ در هر سه دما، درصد گوگردزایی کاتالیست ۴۰ درصد وزنی بر روی پایه بالاتر از درصد های دیگر است. براساس داده‌های نمودار مشخص است که نشانده شدن کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی پایه باعث افزایش خاصیت کاتالیستی و در نتیجه افزایش میزان گوگردزایی می‌شود اما از طرفی افزایش بار کاتالیست بیشتر از ۴۰٪ موجب عدم توزیع مناسب $H_3PW_{12}O_{40}$ روی سطح پایه می‌گردد و در نتیجه منجر به کاهش بازدهی میزان گوگردزایی می‌شود.



شکل ۴ آنالیز FTIR پایه TiO_2 و کاتالیست بر پایه TiO_2 در سه درصد وزنی مختلف.

Fig. 4 FTIR analysis of TiO_2 base and TiO_2 -based catalyst at three different weight percents.

پیک پهن حول 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. پیک حول 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H است. این دو پیک نشان می‌دهند پودر TiO_2 از اتمسفر رطوبت جذب کرده است [۲۲].

هرچه درصد وزنی بار کاتالیست بالاتر رفته پیک‌های مربوط به باندهای کاتالیست بلندتر، مشخص‌تر و واضح‌تر شده‌اند به طوری که در کاتالیست ۶۰ درصد وزنی بیشترین تغییرات را در پیک‌ها مشاهده می‌کنیم و از طرفی به طور واضح پیک‌های مربوط به فاز پایه کوتاه‌تر شده‌اند. نتایج آنالیز BET شامل سطح ویژه کاتالیست، حجم خلل و فرج پایه TiO_2 و کاتالیست در جدول ۲ آمده است، سطح ویژه مربوط به پایه برابر با $200\text{ m}^2/\text{g}$ بوده و با نشاندن کاتالیست بر TiO_2 این میزان کاسته شده است. با توجه به نتایج این مقدار در کاتالیست ۶۰ درصد وزنی به کمترین حالت خود رسیده است،

جدول ۲ آنالیز BET سه کاتالیست ۲۰ و ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی $H_3PW_{12}O_{42}$ روی پایه TiO_2

Table 2 BET analysis of three catalysts of 20%, 40% and 60% by weight of $H_3PW_{12}O_{42}$ on TiO_2 support.

Support/Catalyst	Specific Surface Area(m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Average Pore Diameter(nm)
TiO_2 Support	200	0.2400	20
wt.% Catalyst 20	61	0.2379	18.126
wt.% Catalyst 40	36	0.1451	19.018
wt.% Catalyst 60	16	0.0693	18.059

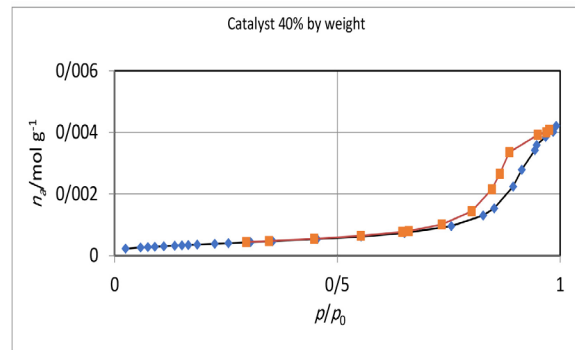
آزمایش بیشترین اطلاعات را جهت بهینه سازی واکنش به دست آوریم. محاسبات اثرات این عوامل و اثرات متقابل آنها پیچیده و زمان بر بوده ولی استفاده از نرم افزار Design Expert کمک می کند تا به سرعت می توان تمامی اثرات، مجموعه مربعات و نمودارهای مربوط به آنها را محاسبه و ترسیم نمود. از بین طراحی های مختلف روش RSM طراحی آزمایش به روش باکس بنکن (BBD) نتایج مناسب و درخور توجهی ارائه داده است، چهار عامل دما، زمان، نسبت O/S و مقدار وزنی کاتالیست به عنوان متغیرهای اصلی تاثیرگذار در واکنش ODS انتخاب شده اند و مقدار درصد حذف گوگرد نیز به عنوان پاسخ (R) در نظر گرفته شده است **جدول ۳** مقادیر در نظر گرفته شده برای سطوح مختلف متغیرها را نشان می دهد. با توجه به اینکه طراحی آزمایشات دارای چهار متغیر در سه سطح مختلف و همچنین ۳ تکرار در نقطه مرکزی می باشد، نرم افزار تعداد ۲۷ آزمایش را برای انجام پیشنهاد داده است.

جدول ANOVA که در **جدول ۴** آمده است میزان مطابقت و سازگاری بالا بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده را نشان می دهد ضریب R^2 برای این مدل ۰/۹۹ بوده که این نشان دهنده درصد بسیار بالا بیان تغییرات داده ها توسط مدل است. میزان همبستگی و سازگاری بالا را می توان از مقادیر واقعی $R^2-Adj=0.9784$ و پیش بینی شده $R^2-Predicted=0.9481$ به خوبی متوجه شد. همچنین با توجه به مقدار $Adeq=32/0.972$ precision می توان گفت که مدل از صحت بالایی برخوردار است زیرا مقادیر بالای ۴ نشان دهنده مطلوب بودن داده هاست.

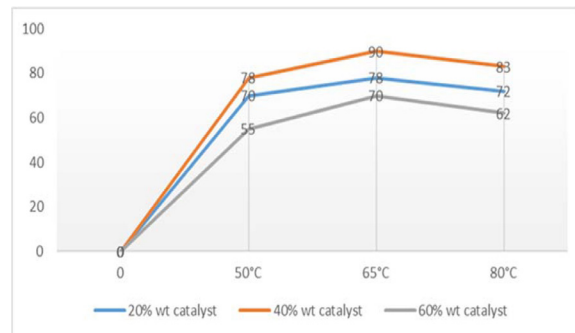
جدول ۳ مقادیر در نظر گرفته شده برای سطوح مختلف متغیرها.

Table 3 Values considered for different levels of variables.

Variable	Symbol	Level(-1)	Level(0)	Level(1)
T(°C)	A	50	65	80
t(min)	B	30	50	80
O/S molar ratio	C	8	10	12
Catalyst amount (g)	D	0.02	0.04	0.06



شکل ۵ ایزوترم جذب و دفع N2 برای کاتالیست ۴۰٪
Fig. 5 N2 adsorption and desorption isotherm for %40 catalyst.



شکل ۶ میزان گوگردزدایی در درصدهای وزنی مختلف کاتالیست TiO_2 بر پایه $H_3PW_{12}O_{40}$
Fig. 6 Desulfurization rates at different weight percentages of TiO_2 -based $H_3PW_{12}O_{40}$ catalyst.

طراحی آزمایشات و بررسی پارامترهای موثر در فرآیند واکنش ODS

به دلیل وجود پارامترهای مختلف و تاثیرگذار در یک پژوهش تعداد آزمایشات نیز به صورت پلکانی افزایش پیدا می کند و این منجر به صرف هزینه گزاف و اتلاف وقت فراوانی می گردد. پس باید سعی شود که تا حد امکان تعداد آزمایشات لازم کاهش یابد طوری که با کمترین تعداد انجام

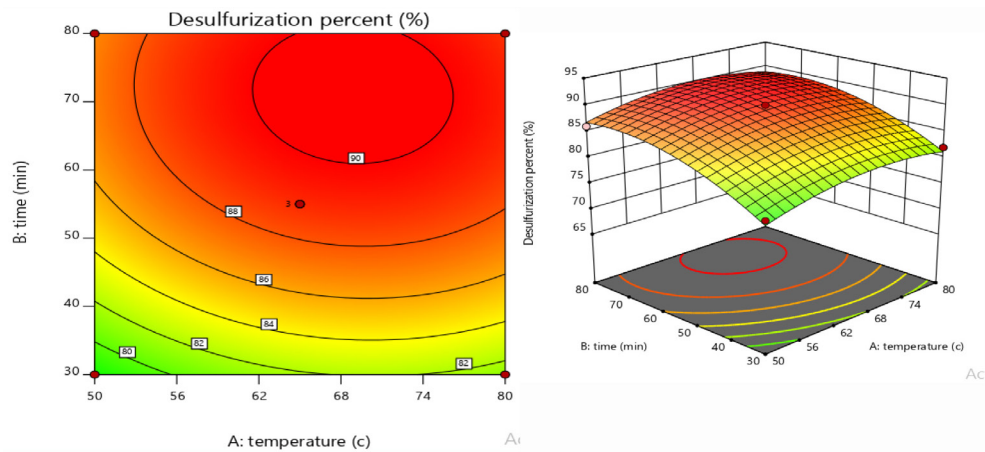
جدول ۴ جدول بررسی و آنالیز داده‌ها توسط ANOVA.
Table 4 Data review and analysis table by ANOVA.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	3.56	14	0.2542	85.22	0.0001 >
A-temperature	0.0604	1	0.0604	20.26	0.0007
B-time	0.5885	1	0.5885	197.28	0.0001 >
C-o/s	0.0668	1	0.0668	22.40	0.0005
D-wt% CATALYST	1.01	1	1.01	338.90	0.0001 >
AB	0.0009	1	0.0009	0.3015	0/05930
AC	0.0067	1	0.0067	2.23	0.1610
AD	0.0429	1	0.0429	14.37	0.0026
BC	0.0075	1	0.0075	2.51	0.1392
BD	0.0136	1	0.0136	4.58	0.0537
CD	0.0028	1	0.0028	0.9230	0.03557
A ²	0.0750	1	0.0750	25.14	0.0003
B ²	0.1497	1	0.1497	50.17	0.0001 >
C ²	0.1763	1	0.1763	59.11	0.0001 >
D ²	1.73	1	1.73	578.89	0.0001 >
Residual	0.0358	12	0.0030		
Lack of Fit	0.0302	10	0.0030	1.07	0.5741
Pure Error	0.0056	2	0.0028		
Cor Total	3.59	26			
Adj. R ² =0.9784	Adeq precision=32.0972		Pred.R ² =0.9481	R ² =0.99	

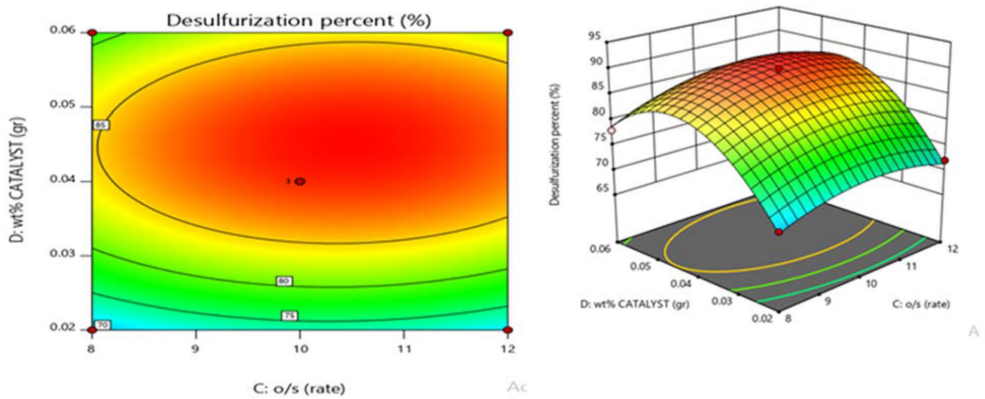
میزان گوگرد و مقدار وزنی کاتالیست نیز تاثیر زیادی در میزان گوگردزدایی از برش‌های نفتی دارد. نمودارهای شکل ۸ نشان می‌دهد که در دما و زمان بهینه واکنش (۶۵ °C و ۵۵ min) بالاترین درصدهای گوگردزدایی در محدوده O/S=۱۰ و مقدار وزنی کاتالیست حدود ۰/۴۰ g می‌باشد.

در ادامه این پژوهش، این بار آزمایشات نهایی روی مدل‌های نفتی واقعی صورت پذیرفت، برای این منظور نمونه‌هایی از دو برش سبک و برش سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون تهیه شد که این برش‌ها حاصل بالا و پایین دو برج تقطر T-101, T-102 می‌باشند. آزمایشات بر روی هر دو برش سبک و سنگین در سه دمای ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C و شرایط بهینه فرایندی زمان ۶۵ min، نسبت O/S=۱۰ و وزن کاتالیست ۰/۴۰ g انجام شد و با نتایج نمونه نرمال هگزان که قبلاً به دست آمده، مقایسه گردید که شرح نتایج آن در نمودار شکل ۹ آمده است.

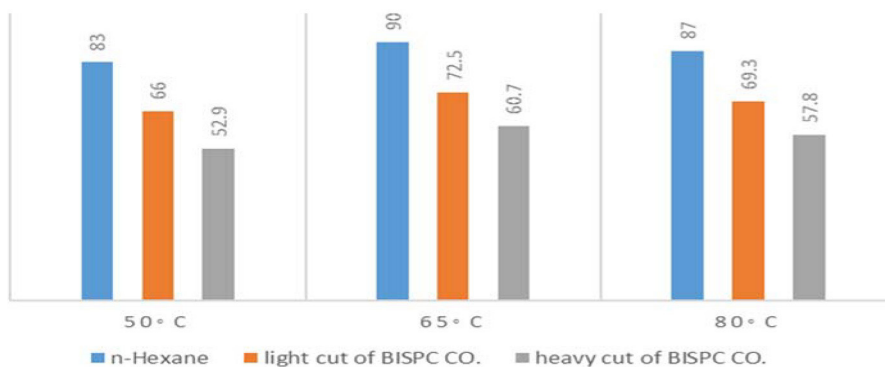
میزان تاثیرگذاری هر یک از متغیرها به وسیله مقادیر F-value و P-value مشخص می‌شود. هر تغییری که مقادیر F-value بالاتر و P-value پایین‌تری داشته باشد، تاثیرگذارتر است. مقادیر P-value برای متغیرهای موثر می‌بایست پایین‌تر از ۰/۰۵ باشند که نشان می‌دهد تمام پارامترهای در نظر گرفته شده و برهم کنش آنها در میزان گوگردزدایی موثر است. داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار Design 11 Expert با گزینه‌های مختلف در این نرم‌افزار مورد بررسی قرار گرفت که حاوی نکات و دستاوردهای قابل توجهی است. دما و زمان واکنش به عنوان متغیرهای اصلی در فرایند واکنش ODS محسوب می‌شوند، در این پژوهش محدوده دمایی واکنش بین ۵۰ تا ۸۰ °C و زمان واکنش بین ۳۰ تا ۸۰ min دقیقه قرار داده شد، همانگونه که در نمودار شکل ۷ نمایان است با بالا رفتن دما از ۶۵ درجه و زمان واکنش ۵۵ min، بالاترین درصدهای گوگردزدایی مشاهده می‌شود. اثر نسبت مولی اکسیژن به



شکل ۷ اثرات تغییر دما و زمان واکنش در فرایند ODS.
 Fig. 7 Effects of changing temperature and reaction time in the ODS process.



شکل ۸ برهمکنش نسبت مولی O/S و میزان وزن کاتالیست در واکنش ODS.
 Fig. 8 Interaction of O/S molar ratio and catalyst weight in ODS reaction.



شکل ۹ مقایسه میزان گوگردزدایی بین نمونه‌های نرمال هگزان، برش سبک و سنگین پتروشیمی.
 Fig. 9 Comparison of desulfurization rates between normal hexane, light and heavy petrochemical cut samples.

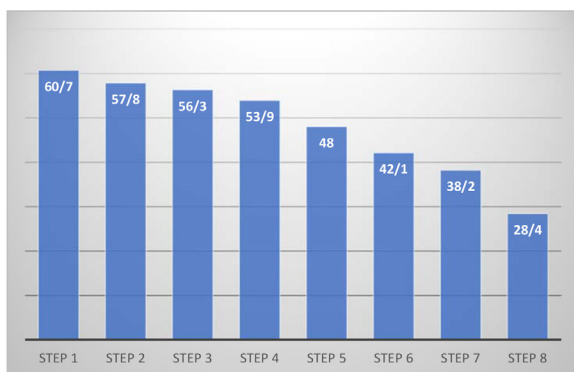
نوع ترکیبات گوگردی موجود در هر کدام از این برش‌های نفتی باشد، در نمونه نرمال هگزان فقط ترکیب گوگردی دی بنزو تیوفن وجود دارد در حالی که در برش‌های سبک و سنگین پتروشیمی بیستون

همان‌گونه که از این نمودارها پیداست با سنگین‌تر شدن برش نفتی و بالا رفتن نقطه جوش اولیه (IBP) و نهایی (FBP)، میزان درصد گوگردزدایی نیز کمتر شده است و دلیل این موضوع می‌تواند به

تاثیر در فرایند استخراج حلال بسیار بهتری نسبت به حلال‌های معمولی همچون استونیتریل می‌باشد ولی با وجود قیمت نسبتاً بالا، استفاده از آنها را در فرایند استخراج مقرون به صرفه نمی‌کند مگر اینکه در آینده از لحاظ اقتصادی هزینه تولید و فروش آنها پایین بیاید.

تعداد مراحل بازیابی حلال مایع یونی

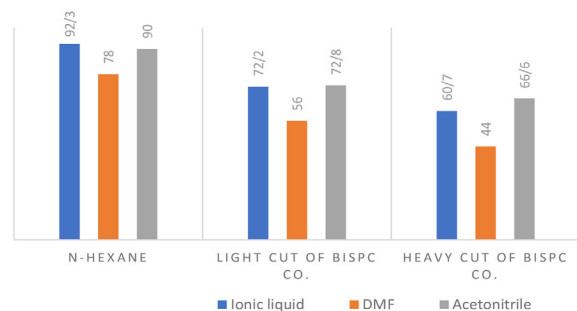
نظر به اینکه اکثر حلال‌ها و به‌طور خاص مایعات یونی از لحاظ اقتصادی نسبتاً گران هستند می‌باید در فرایند استخراج عملکرد آنها در گوگردزایی کمتر دچار نقصان و کاهش شوند تا به لحاظ اقتصادی مناسب و مقرون به صرفه‌تر باشند، از این رو محققان در هنگام انجام فرایند ODS آزمایشات فراوانی بر روی حلال‌های مختلفی انجام داده‌اند و با وجود نتایج مناسب هنوز به طور قطع روی یک یا چند حلال خاص اشتراک نظر ندارند و استدلال این است که در انتخاب حلال مناسب معیارهای فرایندی و اقتصادی زیادی دخیل هستند. در این تحقیق جهت مرحله استخراج گوگردزایی برش سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون از حلال مایع یونی $BMIM[BF_4]$ استفاده گردید و پس از انجام ۸ مرحله بازیابی حلال، درصد گوگردزایی برش از ۷۱/۶۰٪ به ۴۲/۲۸٪ رسید که کاهش ۵۳٪ عملکرد آن را پس از این مراحل بازیابی نشان می‌دهد. نتایج در نمودار شکل ۱۱ آمده است.



شکل ۱۱ نمودار تغییرات میزان گوگردزایی طی مراحل مختلف بازیابی حلال $BMIM[BF_4]$

Fig. 11 Changes in the desulfurization rate during different stages of $BMIM[BF_4]$ solvent recovery.

انواع ترکیبات ساده و پیچیده گوگردی وجود دارد و هرچه برش سنگین‌تر شود طبعاً ترکیبات گوگردی نیز پیچیده‌تر می‌شوند و در نتیجه کار برای گوگردزایی نیز سخت‌تر می‌گردد. آخرین مرحله هر واکنش گوگردزایی اکسیداسیونی، استخراج ترکیبات گوگردی واکنش داده با اکسیژن شامل دو گروه سولفون‌ها و سولفیدهاست. در این پژوهش به منظور جداسازی نهایی ترکیبات سولفونی یا سولفیدی تشکیل شده، از سه حلال استونیتریل، DMF و حلال مایع یونی $BMIM[BF_4]$ استفاده شده است و هر کدام از برش‌ها در شرایط بهینه فرآیندی (دمای $65^\circ C$ ، زمان $10 = O/S$ ، $4 g \text{ min}^{-1}$ ، کاتالیست با هرسه حلال ترکیبات گوگردی تشکیل شده استخراج گردیدند و یک مقایسه کلی نیز از عملکرد حلال‌ها ارائه شده است، نتایج میزان درصد گوگردزایی در نمودار شکل ۱۰ نمایش داده شده است.



شکل ۱۰ نمودار استخراج ترکیبات سولفونی و سولفوکسیدی از سه برش نرمال هگزان، برش سبک و برش سنگین.

Fig. 10 Diagram of extraction of sulfonic and sulfoxide compounds from three normal hexane cuts, light cut, and heavy cut.

از نمودارها می‌توان این نتیجه را گرفت که حلال DMF به نسبت دو حلال دیگر عملکرد پایینی در استخراج ترکیبات گوگردی از خود نشان داده است اما عملکرد حلال‌های استونیتریل و مایع یونی $BMIM[BF_4]$ بسیار شبیه و نزدیک به هم است و می‌توان گفت هرچه برش نفتی سنگین‌تر باشد عملکرد استونیتریل مقدار جزیی بیشتر شده است و در برش‌های سبک به دلیل فراریت نزدیک به آنها، عملکرد پایین‌تری به نسبت حلال مایع یونی دارد. در مجموع می‌توان گفت که مایعات یونی حلال‌هایی به دلیل عدم

حاصل شد. برای استخراج ترکیبات گوگردی شامل سولفون‌ها و سولفیدها حاصل از واکنش اکسیداسیون، در این پژوهش از سه حلال مایع یونی $BMIM[BF_4]$ ، استونیتریل و دی‌متیل‌فرامید (DMF) استفاده شد که حلال DMF عملکرد پایین‌تری نسبت به دو حلال دیگر داشت و حلال‌های مایع یونی و استونیتریل عملکرد آنها در عملیات استخراج ترکیبات گوگردی تا حدود زیادی شبیه به هم بود با این تفاوت که استونیتریل به واسطه فراربت نسبتاً بالا روی ترکیب درصد محصول گوگردزدایی شده تاثیر می‌گذاشت و این موضوع در پیک‌های اضافی فراوان در خروجی نمودار دستگاه GC مشهود بود و این در حالی است که حلال مایع یونی به دلیل پایداری حرارتی بالا (بزرگتر از $300^\circ C$ و فشار بخار کم هیچگونه تاثیری در ترکیب درصد محصول خروجی ندارد. در مجموع از لحاظ شرایط فرآیندی واکنش ODS مایع یونی حلال بهتری است ولی به دلیل قیمت نسبتاً بالای این مایعات در حال حاضر استفاده آنها از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه به نظر نمی‌آید مگر اینکه در آینده با بهبود فرایند، هزینه تولید مایعات یونی به‌عنوان حلال پایین بیاید.

تشکر و قدردانی

از همکاری شرکت پتروشیمی بیستون در جهت پیشبرد اهداف این پژوهش، کمال تشکر و قدردانی را داریم.

از تغییرات نمودار می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تا ۵ مرحله بازیابی حلال، میزان افت عملکرد آن طبیعی و قابل قبول است ولی از مرحله ششم به بعد افت محسوسی در عملکرد مایع یونی در استخراج ترکیبات گوگردی مشاهده می‌گردد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی کاهش میزان ترکیبات گوگردی برش سنگین واحد ۱۰۰ پتروشیمی بیستون به روش اکسیداسیون با کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ برپایه TiO_2 پرداخته شده است. این کاتالیست در سه درصد وزنی ۲۰، ۴۰ و ۶۰٪ به روش تلقیح تر سنتز گردید و در نتیجه کاتالیست ۴۰ درصد وزنی بهترین عملکرد را در شرایط بهینه فرآیندی دارا بود. نتایج آنالیزهای شناسایی XRD، BET، FESEM، EDX، FTIR، کاتالیست نشان داد که افزایش میزان بارگذاری کاتالیست بر روی پایه تا ۴۰٪ باعث بالارفتن فعالیت کاتالیست شد ولی بالارفتن بیش از حد میزان بار کاتالیست، موجب توزیع نامناسب آن روی پایه گردید و در نتیجه عملکرد کاتالیست را با افت قابل توجهی مواجه کرد. در فرایند ODS، چهار پارامتر دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت مولی اکسیژن به گوگرد O/S و مقدار وزنی کاتالیست به عنوان پارامترهای کلیدی تعیین شد که در شرایط بهینه دمای $65^\circ C$ ، زمان ۵۵ min، نسبت $O/S=10$ و $0.4/g$ از کاتالیست بالاترین درصد گوردزدایی ۹۰٪

مراجع

- [۱]. Rao, T.V., Krishna, P.M., Paul, D., Nautiyal, B.R., Kumar, J., Sharma, Y.K., Nanoti, S.M., Sain, B. and Garg, M.O., ۲۰۱۱. The oxidative desulfurization of HDS diesel: Using aldehyde and molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts. *Petroleum Science and Technology*, ۲۹(۶), pp.۶۲۶-۶۳۲.
- [۲]. Betiha, M. A., Rabie, A. M., Ahmed, H. S., Abdelrahman, A. A., & El-Shahat, M. F. (۲۰۱۸). Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review. *Egyptian Journal of Petroleum*, ۲۷(۴), ۷۱۵-۷۳۰. doi.org/10.1016/j.ejpe.۲۰۱۷.۱۰.۰۰۶.
- [۳]. Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (۲۰۰۳). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, ۸۲(۶), ۶۰۷-۶۳۱. doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
- [۴]. Abro, R., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., Yu, G., Qazi, A. B., Gao, S., & Chen, X. (۲۰۱۴). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *Rsc Advances*, ۴(۶۷), ۳۵۳۰۲-۳۵۳۱۷.
- [۵]. Wei, S., He, H., Cheng, Y., Yang, C., Zeng, G., & Qiu, L. (۲۰۱۶). Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils. *RSC advances*, ۶(۱۰۵), ۱۰۳۲۵۳-۱۰۳۲۶۹. doi.org/10.1039/C6RA22358C.
- [6]. Ma, S., Bao, W., Liu, B., Zhang, C., Wang, C., Liu, Y., Guo, H., Pan, Y., Sun, D. and Lu, Y., 2022. PMo11V

- polyoxometalate encapsulated into hollow mesoporous carbon spheres: A highly efficient and ultra-stable catalyst for oxidative desulfurization. *Applied Surface Science*, 606, p.154781.
- [7]. Wang, Y. Z., Li, Z. Z., Liu, Z. W., & Shi, X. Y. (2023). Heterogenous carboxyl-functionalized bilayer ionic liquids/polyoxometalate catalysts for extractant-free oxidative desulfurization. *Journal of Molecular Liquids*, 373, 121245. doi:10.1016/j.molliq.2023.121245.
- [8]. Taghizadeh, M., Mehrvarz, E., & Taghipour, A. (2020). Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, 36(7), 831-858.
- [9]. Madan N. S 10.1016/j.molliq.2023.121245 hayanmehr M. Hemmati A. (2025), A comprehensive review on desulfurization from liquid fuels (2025) *Journal of Environmental Chemical Engineering*: 118872-11879.
- [10]. Wang, J., Yang, B., Peng, X., Ding, Y., Yu, S., Zhang, F., Zhang, L., Wu, H. and Guo, J., (2022). Design and preparation of polyoxometalate-based catalyst [MIMPs] 3PMo6W6O40 and its application in deep oxidative desulfurization with excellent recycle performance and low molar O/S ratio. *Chemical Engineering Journal*, 429, p.132446. doi: 10.1016/j.ccej.2021.132446.
- [11]. Yu, L., Liu, R., Li, Y., & Wang, R. (2025). Recent advances and challenges in catalysts for oxidative desulfurization of fuel oils: A Review. *Energy & Fuels*, 39(40), 19061-19092. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c02879.
- [12]. Ma, W., Xu, Y., Ma, K., & Zhang, H. (2016). Electrospinning synthesis of $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ nanofiber catalytic materials and their application in ultra-deep desulfurization. *Applied Catalysis A: General*, 526, 147-154. doi: 10.1016/j.apcata.2016.08.021.
- [13]. Li, L., Zhang, J., Shen, C., Wang, Y., & Luo, G. (2016). Oxidative desulfurization of model fuels with pure nano- TiO_2 as catalyst directly without UV irradiation. *Fuel*, 167, 9-16. doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.047.
- [14]. Qin, Y., Xun, S., Zhan, L., Lu, Q., He, M., Jiang, W., Li, H., Zhang, M., Zhu, W. and Li, H., 2017. Synthesis of mesoporous WO_3/TiO_2 catalyst and its excellent catalytic performance for the oxidation of dibenzothiophene. *New Journal of Chemistry*, 41(2), pp.569-578. doi.org/10.1039/C6NJ02503J.
- [15]. Ghanadi, T., Moradi, G., & Rashidi, A. (2024). Synthesis of boron nitride nanorod and its performance as a metal-free catalyst for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 68, 120-132. doi: 10.1016/j.cjche.2023.08.013.
- [16]. Desai, K., Dharaskar, S., Khalid, M., & Gedam, V. (2022). Effectiveness of ionic liquids in extractive-oxidative desulfurization of liquid fuels: a review. *Chemical Papers*, 76(4), 1989-2028.
- [17]. Kirchner, B., Maroulis, G., Paul, R., Roy, S., Sarkar, P., Savin, A., & Wu, G. (2012). *Chemical Modelling: Applications and Theory*.
- [18]. Zhao, H., & Baker, G. A. (2015). Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 9(3), 262-279.
- [19]. Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. (2016). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578-587.
- [20]. Mohammed, M. Y., Albayati, T. M., & Ali, A. M. (2022). Imidazolium-based ionic liquids for extraction of sulfur compounds from real heavy crude oil. *Chemistry Africa*, 5(5), 1715-1722.
- [21]. Akbari saneh R. Rahmani F. Moradi G. Sharifnia S. (1399) tasbit nanozarat TiO_2 barroye alominasilikat tabiei faravari shodeh johat tolid cpehydrozhen, *Petroleum Research*, 111, 14-29.
- [22]. Akbari Saneh R. Sharifnia, S. Moradi G. (2019) Using clinoptilolite as a nanotitania base for hydrogen production in the water splitting process, *Nanoscale* 2: 7-20.