

## گوگردزدایی عمیق از نفتا با استفاده از CMK حاوی نانوذرات فلزی نیکل

امیر وحید\*<sup>1</sup>، مریم مازوچی<sup>2</sup>، سحر بنی یعقوب<sup>2</sup>

<sup>1</sup> پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

<sup>2</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: 1397/12/23 پذیرش: 1398/07/28

### چکیده

گوگردزدایی جذبی به کمک مواد مزوحفره کربنی از جمله راهکارهای مناسب برای رسیدن به استانداردهای روز و سخت گیرانه بین المللی در مورد گوگرد است. در این پژوهش جاذب CMK-3 حاوی نانوذرات نیکل ساخته شده و ساختار آن با استفاده از روش های XRD، Nitrogen Sorption، SEM، FT-IR شناسایی شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که نانو ساختار CMK-3 شکل گرفته و به رغم مقدار بالای نیکل، نظم ساختاری حفظ شده و سطح ویژه نمونه های سنتزی نیز در حد قابل قبولی حفظ شده است. سپس در مرحله بعد، گوگردزدایی در شرایط مختلفی با استفاده از این نانوجاذب ها انجام شد که راندمان جذب این نانوجاذب های سنتزی هم در دمای محیط و هم در دمای بالا بسیار خوب بوده است.

**کلمات کلیدی:** نانوفناوری، گوگردزدایی، نانوجاذب های کربنی، سوخت فسیلی، شناسایی

## 1- مقدمه

با در نظر گرفتن اثرات زیان‌بار و خساراتی که آلاینده‌های هوا از قبیل SOx و NOx هیدروکربن‌ها و غیره ناشی از رشد روزافزون جمعیت و صنعت در محیط‌زیست ایجاد می‌کنند، حذف مواد سمی و خطرناک از چرخه طبیعت یکی از مهم‌ترین اهداف دولت‌مردان و طرفداران محیط‌زیست است [1-3]. امروزه به دلایل زیست‌محیطی و قوانین حاکم بر آن مبنی بر کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت‌های حمل و نقل به‌خصوص در کشورهای در حال توسعه، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه گوگردزدایی از برش‌های مختلف نفتی برای تولید سوخت پاک‌تر اختصاص یافته است [4].

یکی از بزرگ‌ترین معضلات موجود در کاهش میزان گوگرد سوخت‌ها به سطح خیلی پایین، وجود مولکول‌های گوگرد داری است که در برابر گوگردزدایی مقاومت می‌کنند. این گونه‌ها شامل حلقه‌های آروماتیکی است که اتم گوگرد را محاصره کرده‌اند و به‌عنوان مشتقات دی بنزوتیوفن شناخته شده‌اند (مثل 4,6-DMDBT). واکنش‌پذیری پایین مشتقات دی بنزوتیوفن در سوخت‌ها مربوط به ممانعت فضایی گروه‌های آلکیل اطراف اتم گوگرد و درگیر شدن جفت الکترون گوگرد در حلقه آروماتیک است [5].

کاهش ترکیبات گوگردی به مقادیر زیر 30ppm با استفاده از فرآیند متداول گوگردزدایی (HDS) به سختی امکان‌پذیر هست. در فرآیند متداول گوگردزدایی، گوگرد موجود در این ترکیبات با استفاده از گاز هیدروژن و کاتالیزور متداول به روش HDS و با کمک کاتالیزور کبالت مولیبدن یا نیکل مولیبدن روی پایه آلومینا به گاز H<sub>2</sub>S تبدیل می‌شوند. در فرآیند HDS، حذف ترکیبات گوگردی حلقوی بنزین (دی بنزوتیوفن، بنزوتیوفن، تیوفن و مشتقات آن‌ها) و تولید H<sub>2</sub>S از این ترکیبات، در شرایط سخت دمایی و فشاری امکان‌پذیر است. بنابراین، کاهش ترکیبات گوگردی به زیر 30ppm با استفاده از فرآیند HDS نیاز به تجهیزات بسیار پیشرفته، صرف دقت و هزینه بسیار بالایی دارد [6-8]. در همین راستا و به موازات استفاده از تکنیک HDS در پالایشگاه‌های نفت، استفاده از روش‌های تکمیلی مختلف گوگردزدایی نظیر فرآیند استخراج با مایعات یونی [9-12]، روش اکسیداسیون [13-16]، استفاده از ترکیبات زیستی [17-20] و گوگردزدایی جذبی [21-24] در حال تحقیق و بررسی هستند.

در دهه گذشته تحقیقات مختلفی جهت یافتن جاذب‌هایی با قدرت جذب و انتخاب‌گری بالا بر روی اکسید فلزات، سولفید فلزات، فلزات کاهش‌یافته، ژئولیت‌ها، کربن فعال، رزین‌های تعویض یون، جاذب‌های پلیمری، آلومینای فعال و نانوجاذب‌های کربنی انجام شده است. در بین جاذب‌های ذکر شده، ابتدا کربن فعال و ژئولیت به علت ظرفیت بالای جذب و در دسترس بودن مورد توجه قرار گرفتند، اما معایب این جاذب‌ها سبب شده که مطالعات روی خانواده دیگری از جاذب‌ها متمرکز شود. در سال‌های اخیر نسل جدیدی از جاذب‌های متخلخل به بازار عرضه شدند که کارایی آن‌ها در زمینه جذب مؤثر و در برخی موارد منحصربه‌فرد برای گونه‌های مختلف به اثبات رسیده است. این جاذب‌ها که از خانواده جاذب‌های نانو متخلخل هستند، دارای حفراتی در اندازه 2-50 نانومتر هستند و با نام کلی ترکیبات مزوپروس شناخته شده‌اند [25].

سنتز و طراحی یک جاذب مناسب که علاوه بر داشتن توانایی جذب ترکیبات مذکور، ظرفیت جذب بالایی داشته و در محیط آلی و هیدروکربنی پایداری لازم و کافی نیز داشته باشد، از جمله اهداف مهم صنعت نفت است. امروزه نسل جدید جاذب‌های نانو متخلخل که دارای خصوصیات منحصربه‌فردی در زمینه جذب ترکیبات می‌باشند، مورد استفاده

محققین قرار گرفته‌اند. از جمله این خواص می‌توان به جذب گزینشی، ظرفیت جذب بسیار بالا، سطح ویژه زیاد، پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالا و توانایی احیای مجدد جاذب و همچنین قابلیت کاربرد در محیط‌های آبی و آلی اشاره نمود. در ادامه تلاش‌های محققین برای سنتز ترکیبات مزوپروس، دسته جدیدی از این ترکیبات از جنس کربن با استفاده از مزوپروس‌های سیلیکاتی با اندازه حفرات در محدوده 2 تا 10 نانومتر سنتز شدند. در این تحقیق نیز حذف ترکیبات گوگردی از برش نفتی سبک با استفاده از نانوجاذب‌های کربنی عامل‌دار شده با فلزات واسطه مورد بررسی قرار گرفته است [26].

## 2- ساخت و سنتز الگوی سخت SBA-3

نمونه SBA-3 با استفاده از سدیم سیلیکات ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Merck) به‌عنوان منبع سیلیس و سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB, Merck) به‌عنوان الگو سنتز شد. محلول HCl آبی (37%) برای تنظیم میزان pH سیستم واکنش مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدای سنتز 1 گرم CTAB در 47 میلی‌لیتر آب مقطر و 15 میلی‌لیتر اسید HCl حل‌شده تا محلول شفافی به دست آمد. سپس 5/07 میلی‌لیتر سدیم سیلیکات به‌صورت قطره قطره به محلول اسیدی CTAB که بر روی هم‌زن با دور 400 rpm در دمای  $30^\circ\text{C}$  قرار دارد اضافه گردیده و مخلوط 2 ساعت با همان دور و همان دما هم زده شد. پس محلول به مدت 1 ساعت استراحت داده شد تا رسوب ته‌نشین شود. رسوب سفید رنگ توسط (100 آب + 100 اتانول) شسته شده و توسط کیف بوخنر فیلتر شد. نمونه حاصله به مدت 24 ساعت کنار گذاشته تا خشک شود. بعد از آن، جهت حذف سورفکتانت، کلسینه کردن در دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت 5 ساعت انجام شد. افزایش دما به‌صورت 3 درجه در هر دقیقه بود. سپس از نمونه حاصله XRD گرفته شد (شکل 1) و صحت سنتز انجام شده تأیید گردید [27].

## 2-2 عامل‌دار کردن جاذب به روش تلقیح مرطوب

هدف ما عامل‌دار کردن جاذب با درصد‌های مختلف فلز Ni به کمک نمک فلزی آن  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  جهت گوگردزدایی بود، برای این کار هر بار 1 گرم SBA-3 کلسینه شده را با مقادیر مختلف 0/05، 0/2 و 0/35 گرم نمک فلزی و 50 میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط کرده و روی هم‌زن به مدت 24 ساعت قرار گرفت. سپس توسط روتاری در دمای  $80^\circ\text{C}$  خشک و رسوب حاصله به مدت 6 ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  کلسینه شد.

## 2-3 ساخت CMK-3

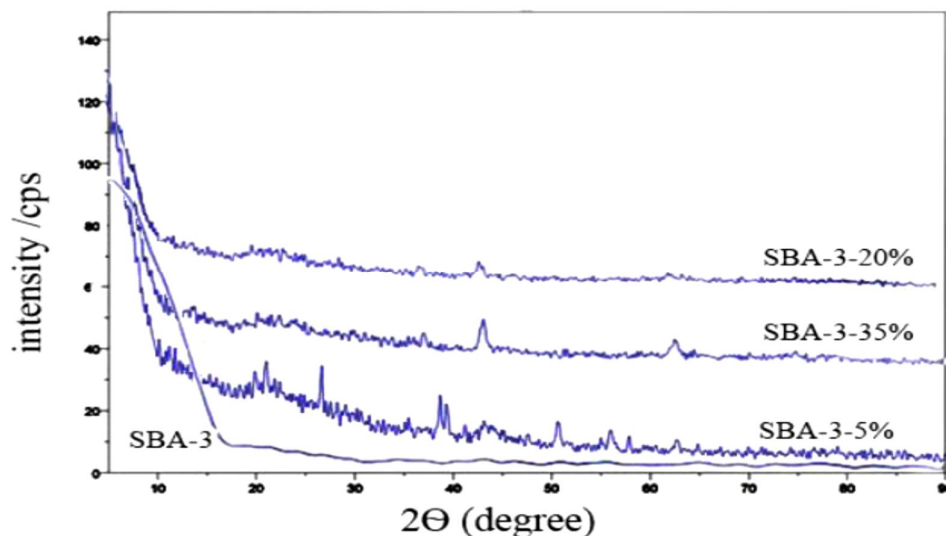
ترکیب کربنی CMK-3 از روش قالب‌گیری سخت به‌وسیله ماده سیلیکاتی نانوساختار SBA-3 عامل‌دار شده به‌عنوان قالب و ساکارز به‌عنوان منبع کربنی ساخته شد. در این روش 1/25 گرم ساکارز و 0/14 گرم  $\text{H}_2\text{SO}_4$  در 5 میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و 1 گرم SBA-3 به آن افزوده شد و به مدت 6 ساعت تحت حرارت  $100^\circ\text{C}$  قرار گرفت. مجدداً به محصول در دمای  $160^\circ\text{C}$  به مدت 6 ساعت گرما داده شد. در مرحله بعد جامد به دست آمده با محلول حاوی 0/8 گرم ساکارز و 0/9 گرم سولفوریک اسید و 5 میلی‌لیتر آب مجاور شد و به مدت 6 ساعت در دمای  $160^\circ\text{C}$  قرار گرفت، تا فرایند نفوذ ساکارز به داخل منافذ سیلیکاتی قالب و پلیمری شدن و کربونیزه شدن به‌طور کامل انجام شود. جهت کربونیزه شدن کامل، ترکیب به‌دست آمده تحت اتمسفر نیتروژن یا آرگون در دمای  $900^\circ\text{C}$  قرار گرفت و برای حذف قالب سیلیسی، جاذب را در محلول 2 مولار سود (50/50 آب و اتانول) در دمای  $100^\circ\text{C}$  حرارت دادیم

و مجدد با پنج درصد وزنی Hf شسته و در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت 4 ساعت خشک کردیم، در انتها ترکیب مزوپور کربن مورد نظر به دست آمد. سپس از نمونه حاصله XRD گرفته شد (شکل 2) و صحت سنتز انجام شده تأیید گردید [28].

### 3- نتایج و بحث

#### روش‌های شناسایی جاذب

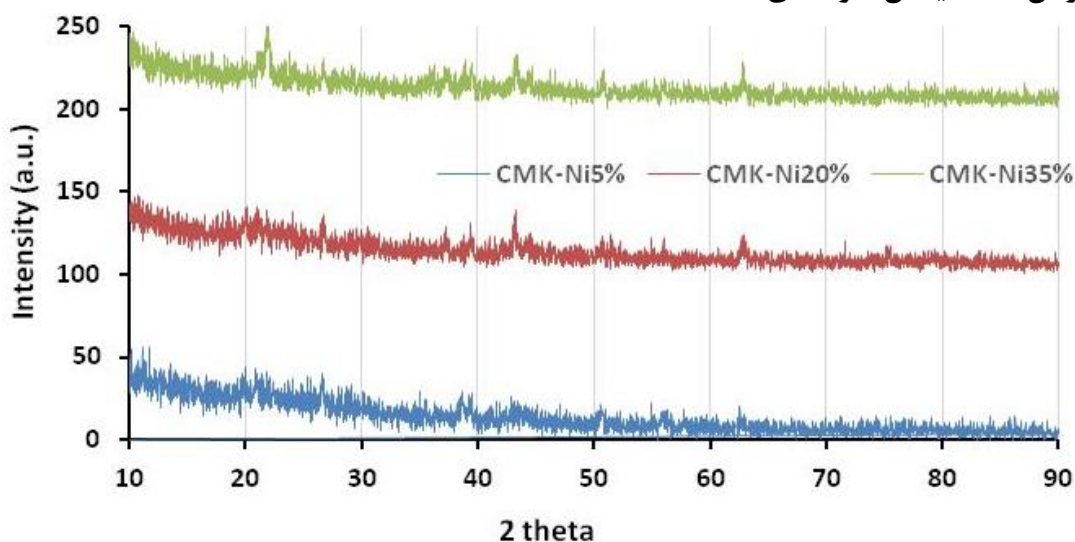
#### 1-3 پراش اشعه ایکس نمونه‌های SBA-3



شکل 1. الگوی پراش اشعه ایکس زاویه بالا برای سه نمونه سیلیکاتی حاوی مقادیر مختلف نیکل.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از تابش  $\text{Cu K}\alpha$  ثبت شد. این تصاویر با شرایط  $2\theta$  0/5 تا  $10^{\circ}$  درجه و با step 25 ثانیه) گرفته شد. وجود پیک قوی  $d_{100}$  در زوایای پایین پراش دیده می‌شود که ویژگی مواد ماکرو/مزومتخلخل است. همانطور که در شکل 2 مشخص است، در زوایای بالاتر پیک‌های پهن مربوط به صفحات  $d_{110}$  و  $d_{200}$  است که نشان‌دهنده کریستال اکسید نیکل با ساختار FCC است مشاهده می‌شود. مزوساختار متعلق به یک‌بعدی هگزاگونالی است. تکرار پیک  $d_{100}$  در همه الگوها صحت و یکسان بودن سنتز همه نمونه‌ها را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که pH نمونه‌ها در تمام طول فرآیند سنتز تقریباً برابر بوده است [29].

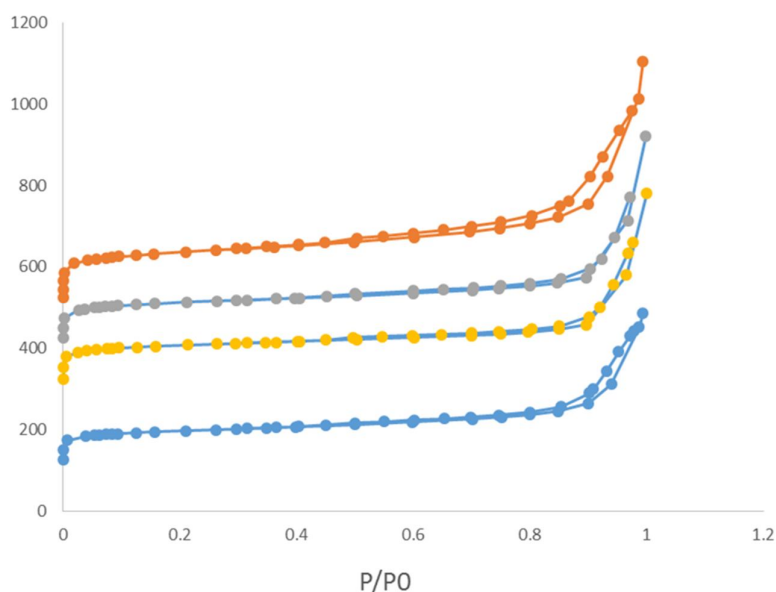
### 2-3 پراش اشعه ایکس نمونه‌های CMK-3



شکل 2. الگوی پراش اشعه ایکس زاویه بالا برای سه نمونه کربنی حاوی مقادیر مختلف نیکل.

شکل فوق مربوط به پراش اشعه ایکس نمونه‌های کربنی CMK است که حاوی مقادیر نیکل معادل به ترتیب 5، 20 و 35 درصد است. ساختار کریستالی FCC که در نمونه‌های سیلیکاتی SBA-3 بود، در اینجا نیز همچنان حفظ شده است که مبین روش درست سنتز است.

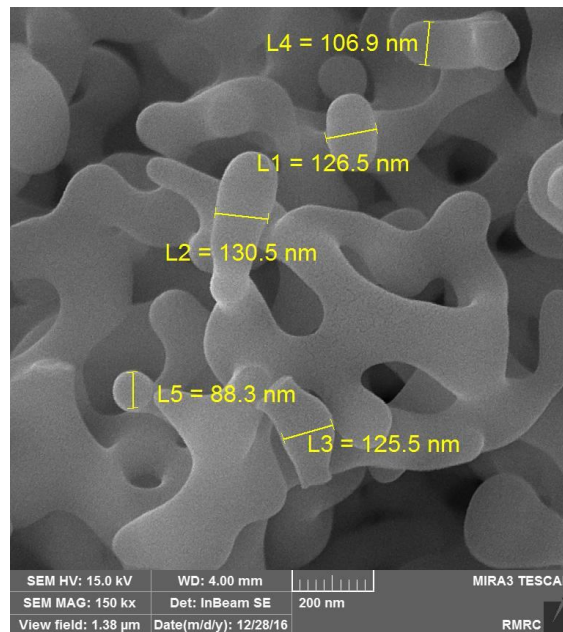
### 3-3 تصاویر BET از CMK-3



شکل 3. ایزوترم جذب نیتروژن چهار نمونه CMK-3 از بالا به پایین به ترتیب حاوی 0، 5، 20 و 35 درصد از نیکل نیترات. شکل 3 ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن از چهار نمونه CMK-3 را نشان می‌دهد. ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن در تمام نمونه‌ها از ایزوترم نوع IV تبعیت می‌کند که یک ویژگی ساختاری برای مواد مزوتخلخل است. همچنین نتایج

نشان می‌دهد که در فشارهای بالاتر، جذب نیتروژن به‌صورت چندلایه و بر سطح خارجی نمونه رخ می‌دهد؛ و در نهایت افزایش بیش‌تر جذب گاز در نزدیکی فشار اشباع به‌طور مثال ( $P/P_0 = 1$ ) می‌تواند به نفوذ گاز به دیگر منافذ و حفره‌های موجود بین ذرات CMK-3 مرتبط باشد. مقادیر سطح ویژه برای چهار جاذب بر اساس مقدار فلز از بالا به پایین معادل با 610، 584، 320 و 192 مترمربع بر گرم است.

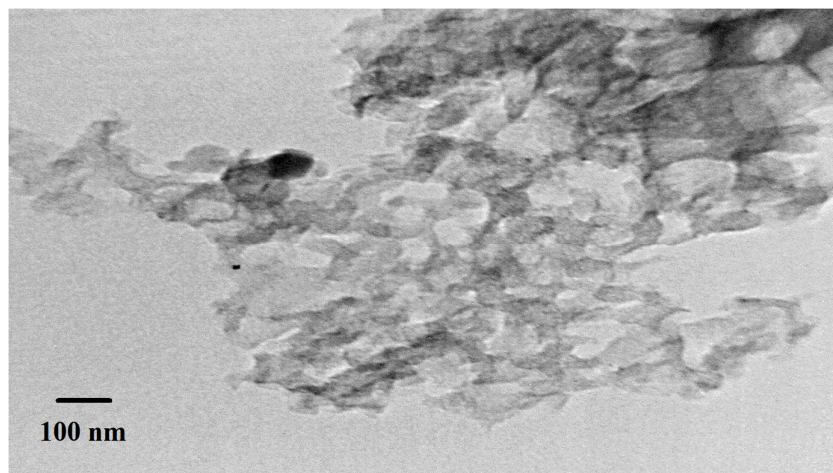
### 3-4 تصویر FE-SEM از CMK-3



شکل 4. تصویر FE-SEM از نمونه CMK-3.

میکروسکوپ SEM برای نشان دادن مورفولوژی مورد استفاده قرار می‌گردد. نتایج حاصل از آزمایش‌های SEM شکل 4 فوق مشخص می‌کند که مورفولوژی نمونه‌های CMK-3 عمدتاً لوله‌ای به هم پیوسته نامنظم است.

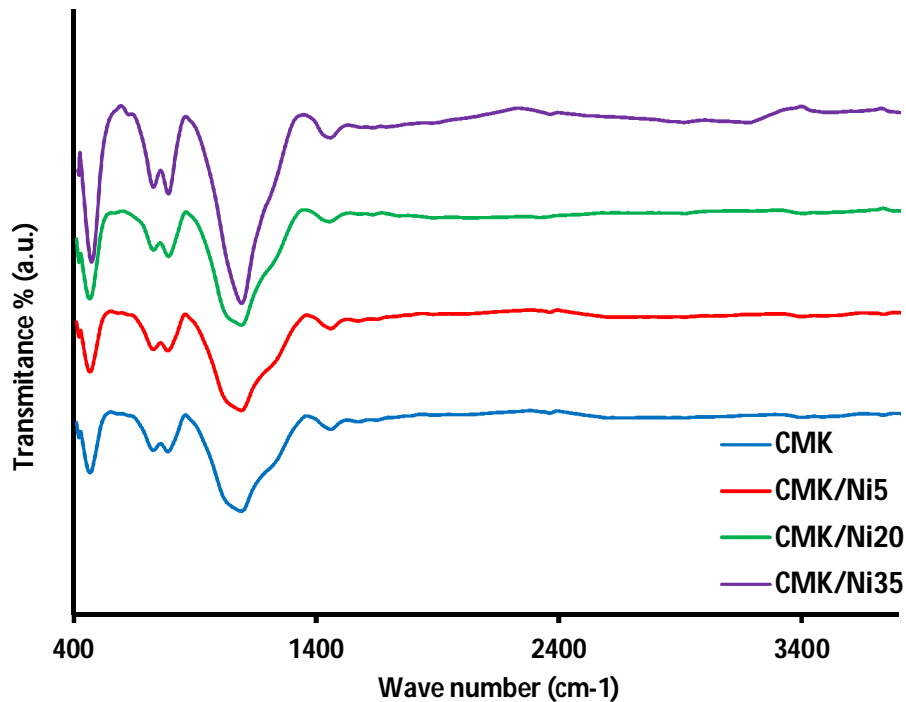
### 3-5 تصویر HRTEM از CMK-3



شکل 5. تصویر TEM آرایش نامنظم و همچنین تعدادی از حفرات بین‌ذره‌ای را نشان می‌دهد.

شکل 5 تصویر TEM را مربوط به نمونه حاوی 20 درصد وزنی نیکل نشان می‌دهد. نقاط کدر در تصویر مربوط به نیکل است زیرا به دلیل جرم مولکولی بالاتر باعث کنتراست بیشتر شعاع الکترونی با فلز نیکل است. حفرات بین ذره‌ای نیز در این تصویر قابل مشاهده است.

### 3-6 تصویر FTIR از CMK-3



شکل 6. طیف FTIR چهار نمونه CMK-3 از بالا به پایین به ترتیب حاوی 0، 5، 20 و 35 درصد از نیکل نیترات.

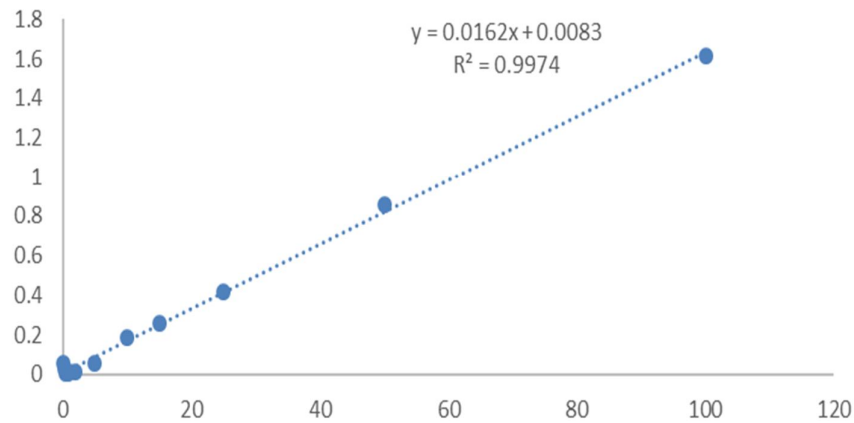
در شکل 6، در بازه 3200 تا 3650 مخصوص گروه عاملی C-OH، پیک 2300 مخصوص گروه عاملی Si-H، پیک‌های بازه 1500 تا 2000 مخصوص گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل، بازه 1000 تا 1500 مخصوص پیوندهای C-O-C، C-H، C-C، Si-OH و Si-O-Si، پیک 400 تا 700 وجود سایر ترکیبات حاوی Si را نشان می‌دهد. البته بعد از عملیات حذف قالب با توجه به حفره‌دار بودن ساختار جاذب هنوز مقداری سیلیس درون حفرات به دام میفتد؛ که این تکنیک وجود این مقدار ناچیز را هم نشان می‌دهد.

### 3-8 اندازه‌گیری گوگرد

برای پیدا کردن طول موج مناسب جهت انجام آزمایش‌ها و رسم منحنی کالیبراسیون ابتدا 100 میلی‌لیتر محلول 100 ppm مادر (استوک) (0/01 گرم دی بنزوتیوفن در 100 میلی‌لیتر هپتان و یا نفتا) ساخته شد و سایر غلظت‌های 0/2، 0/5، 0/75، 1، 2، 5، 10، 15، 25، 50، 75 را در محدوده‌ی 200 تا 400 نانومتر خوانده و با رسم جدول و منحنی کالیبراسیون طول موج و معادله مناسب برای انجام آزمایش‌ها جداسازی، در 325 nm و با ضریب همبستگی 0/9959 به دست آمد.



### منحنی کالیبراسیون در طول موج 325 نانومتر



شکل 7. منحنی کالیبراسیون DBT در نفتا در محدوده 0/2 تا 100ppm.

معادله به دست آمده که در شکل 7 نیز نشان داده شده جهت انجام محاسبات جذبی و تعیین غلظت DBT در نفتا و هپتان به دست می‌آیند.

### 3-9 گوگردزدایی

برای مطالعه کامل تر شرایط جذب گوگرد و بررسی پارامترها شش آزمایش انجام شد که شرایط آن‌ها در جدول 1 نشان داده شده است. آزمایش‌های جذب به گونه‌ای انجام شد که هر بار 10 میلی‌لیتر این هپتان را با 0/1 میلی‌گرم از هر جاذب با درصدهای مختلف مخلوط شده و در دماها و زمان‌های مختلف تحت واکنش قرار گرفت. در پایان محلول را صاف کرده و غلظت محلول زیر کاغذ صافی را با اسپکتروفتومتر اندازه گرفته و توسط معادله کالیبراسیون، درصد جذب آن محاسبه می‌شود.

جدول 1. شرایط آزمایش‌های طراحی شده.

شماره آزمایش	دمای واکنش (درجه سانتی‌گراد)	مدت زمان تماس (دقیقه)	میزان فلز (درصد وزنی)	راندمان جذب (درصد)
1	200	90	20	71
2	200	20	20	69
3	200	55	35	51
4	25	55	35	29
5	200	55	5	73
6	25	55	5	80



طبق داده‌های جدول (1) ایده‌آل ترین شرایط برای گوگردزدایی در دمای بالا (200) و دمای محیط (25) انجام گرفت. در تست‌های شماره 1 و 2، فقط زمان از 20 به 90 رسیده درحالی‌که راندمان جذب تنها 2 درصد افزایش یافته. این اختلاف اندک نشان می‌دهد که سرعت واکنش جذب بسیار بالا می‌باشد که نشان از ویژگی‌های مناسب جاذب سنتز شده است. در دو تست شماره 3 و 4، علی رقم افزایش درصد فلز، در دو دمای 200 و 25 اختلاف زیادی دارند. این نشان می‌دهد که در دمای 200 مقدار جذب بسیار بالاتر از دما 25 درجه سانتی‌گراد است. به‌علاوه، افزایش درصد فلز باعث کاهش درصد جذب می‌شود. این کاهش می‌تواند به دلیل بزرگ‌تر شدن اندازه نانوذرات نیکل و افزایش دافعه فضایی بین گروه گوگردی در مولکول دی بنزوتیوفن و نانوذرات نیکل است. در آزمایش‌های شماره 5 و 6، علی‌رغم کاهش درصد نیکل، راندمان جذب افزایش می‌یابد. به‌علاوه، در دمای محیط، مقداری از دمای 200 درجه سانتی‌گراد بیش‌تر است. این می‌تواند به این دلیل باشد که در درصد فلز پایین، 5%، اثر برهم‌کنش سطحی بین ساپورت CMK و دی بنزوتیوفن بیش‌تر است و این افزایش تحت تأثیر درصد فلز نیکل است. به‌بیان‌دیگر، درصد فلز بیش‌تر می‌تواند سطح ساپورت را نیز تحت تأثیر قرار دهد و خود نانوذرات نیز رشد کرده و بر ممانعت فضایی در طی فرآیند جذب بیفزاید. در مقایسه دو تست 3 و 5 با تست‌های 4 و 6 می‌توان گفت در جذب شیمیایی که مکانیسم غالب در دمای 200 درجه سانتی‌گراد است که با افزایش درصد فلز راندمان کاهش می‌یابد. اما نرخ این کاهش بسیار کم‌تر از دمای محیط است.

#### 4- نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر نسل جدیدی از جاذب‌های متخلخل به دلیل مساحت سطح و حجم ویژه حفرات بالایی که دارند برای گوگردزدایی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. همچنین از حفرات کاملاً یک‌شکل و منظم تشکیل شده‌اند. در تمامی آزمایش‌ها پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب مانند درصد فلز جاذب، دما و مدت زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها مشخص شد که یکی از اصلی‌ترین عوامل در راندمان واکنش، ممانعت فضایی است. عامل ممانعت فضایی چه در جذب فیزیکی و در دمای محیط و یا چه در جذب شیمیایی و در دمای بالا، اثر تعیین‌کننده‌ای دارد که مقدار اهمیت این فاکتور بسیار بیش‌تر از زمان و درصد فلز فعال است. به‌علاوه، این جاذب‌های کربنی دارای سرعت جذب بالایی هستند که یک عامل اساسی در کاربرد این نانو ساختارها است. برای گوگردزدایی عمیق استفاده از گوگردزدایی جذبی توانایی مناسبی دارد. در دمای پایین مکانیسم فیزیکی و در دمای بالا با همان جاذب، مکانیسم شیمیایی برای حذف گوگرد دارد که قابلیت کاربرد در شرایط مختلف را دارا می‌باشد.

#### قدردانی

نویسندگان این مقاله از مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران به دلیل حمایت از این پروژه کمال سپاس‌گزاری و قدردانی را دارند.

## منابع

- [1] Foo, K. Y., and B. H. Hameed. "Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: application to environmental problems." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13.9, 2009, pp. 2495-2504.
- [2] Babich, I. V., and J. A. Moulijn. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review." *Fuel* 82.6, 2003, pp. 607-631.
- [3] Wauquier, Jean-Pierre. *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets*. Vol. 1. Editions Technip, 1995.
- [4] Absi-Halabi, M., A. Stanislaus, and K. Al-Dolama. "Performance comparison of alumina-supported Ni-Mo, Ni-W and Ni-Mo-W catalysis in hydrotreating vacuum residue." *Fuel* 77.7, 1998, pp. 787-790.
- [5] Agarwal, Prachi, and D. K. Sharma. "Comparative studies on the bio-desulfurization of crude oil with other desulfurization techniques and deep desulfurization through integrated processes." *Energy & Fuels* 24.1, 2009, pp. 518-524.
- [6] Javadli, Rashad, and Arno De Klerk. "Desulfurization of heavy oil." *Applied petrochemical research* 1.1-4, 2012, pp. 3-19.
- [7] Rana, Mohan S., et al. "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua." *Fuel* 86.9, 2007, pp. 1216-1231.
- [8] Javadli, Rashad, and Arno De Klerk. "Desulfurization of heavy oil." *Applied petrochemical research* 1.1-4, 2012, pp. 3-19.
- [9] Seeberger, Andreas, and Andreas Jess. "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, 2010, 602-608.
- [10] Huang, Chongpin, et al. "Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids." *Energy & Fuels* 18.6, 2004, pp. 1862-1864.
- [11] Jian-long, W. A. N. G., et al. "Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids." *Journal of fuel chemistry and technology* 35.3, 2007, pp. 293-296.
- [12] Eßer, Jochen, Peter Wasserscheid, and Andreas Jess. "Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids." *Green chemistry* 6.7, 2004, 316-322.
- [13] Siddiquee, Muhammad Nurunnabi. *Autoxidation of Oilsands Bitumen: Applied, Model Compounds and Microfluidic Study*. Diss. University of Alberta, 2016.
- [14] Pasiuk-Bronikowska, Wanda, Józef Ziajka, and Tadeusz Bronikowski. *Autoxidation of sulphur compounds*. Ellis Horwood, 1992.
- [15] Bolshakov, G. F. "The Effect of organic sulfur compounds on oxidation processes of hydrocarbon fuels." *Sulfur Reports* 7.5, 1987, 379-392. [12] Jiang X., Li H., Zhu W., He L., Shu H. & Lu J., "Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant – type decatungstates using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant", *Fuel*. Vol. 88, 2009, pp. 431- 436
- [16] Attar, Amir, and William H. Corcoran. "Desulfurization of organic sulfur compounds by selective oxidation. 1. Regenerable and nonregenerable oxygen carriers." *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 17.2, 1978, pp. 102-109 .
- [17] Ranson, Isora, and Carmen M. Rivas. "Biodesulfurization of hydrocarbons." U.S. Patent No. 6,808,919. 26 Oct. 2004.

- [18] Linguist, Larry, and Michael Pacheco. "Enzyme-based diesel desulfurization process offers energy, CO<sub>2</sub> advantages." *Oil and Gas Journal* 97.8, 1999, pp. 45-50.
- [19] Soleimani, Mehran, Amarjeet Bassi, and Argyrios Margaritis. "Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels." *Biotechnology advances* 25.6, 2007, pp. 570-596.
- [20] Davoodi-Dehaghani, Fatemeh, Manouchehr Vosoughi, and Abed Ali Ziaee. "Biodesulfurization of dibenzothiophene by a newly isolated *Rhodococcus erythropolis* strain." *Bioresource technology* 101.3, 2010, pp. 1102-1105.
- [21] Salem, Abu Bakr SH. "Naphtha desulfurization by adsorption." *Industrial & engineering chemistry research* 33.2, 1994, pp. 336-340.
- [22] Dubinin, M. M. "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures." *Carbon* 27.3, 1989, pp. 457-467.
- [23] Blanco-Brieva, G., et al. "Removal of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels using MOF sorbents." *Global Nest J* 12.12, 2010, pp. 296-304.
- [24] Anbia, Mansoor, and Nourali Mohammadi. "A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions." *Desalination* 249.1, 2009, pp. 150-153.
- [25] Mansoori, G. Ali, et al. "Environmental application of nanotechnology." *Annual Review of Nano Research* 2.2, 2008, pp. 1-73.
- [26] Zhou M.A., Song, "Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophene sulfur compounds on carbon materials with different surface properties", *J.Phys. Chem. B*. Vol. 110, 2006, pp. 4699-4707
- [27] Chen, Fengxi, et al. "Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves." *Microporous and mesoporous materials* 75.3, 2004, pp. 231-235.
- [28] Dong, Xiaoping, et al. "A structure of MnO<sub>2</sub> embedded in CMK-3 framework developed by a redox method." *Microporous and mesoporous materials* 91.1, 2006, pp. 120-127.
- [29] Chen, Fengxi, et al. "Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves." *Microporous and mesoporous materials* 75.3, 2004, pp. 231-235.