بررسی مایعات یونی و سایر عوامل مؤثر بر فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی

خشایار شریفی*، مصطفی سپه وندی، بهروز نونهال
پژوهشکده توسعه فناوری های پالایش و فراورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
دریافت: 95/9/20 پذیرش: 96/6/1

چکیده

احتراق محصولات نفت خام مانند گازوئیل و بنزین موجب مشکلات جدی و گسترده و آلودگی‌های زیست محیطی می‌شوند. یکی از اهداف مهم در پالایشگاه‌ها حذف گوگرد یا تبدیل مواد گوگردی به مواد بی‌ضرر است و مقررات سخت‌گیرانه‌ای برای به حداقل رساندن این آلاینده‌ها از قبیل اکسیدهای گوگردی در نظر گرفته‌شده است. از روش‌های کاهش ترکیبات گوگردی در فراورده‌های نفتی می‌توان به گوگردزدایی هیدروژنی[1] گوگردزدایی جذبی[2]، گوگردزدایی بیولوژیکی[3] و گوگردزدایی اکسیداسیونی[4] اشاره نمود. در میان انواع روش‌های اشاره شده فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی به دلیل سادگی فرایند، عدم نیاز به هیدروژن، شرایط عملیاتی ملایم و هزینه نسبتاً کمتر موردعلاقه بسیاری از محققین قرارگرفته است. در این مقاله به کاتالیست‌ها و مایعات یونی استفاده‌شده در این فرایند و همچنین درصد گوگردزدایی آن‌ها در شرایط مختلف عملیاتی به‌صورت گسترده پرداخته‌شده است.

کلمات کلیدی : گوگردزدایی اکسیداسیونی، کاتالیست، مایعات یونی

مقدمه

گوگردزدایی از نفت خام و برش‌های نفتی یکی از مهم‌ترین عملیاتی است که در پالایش نفت موردتوجه قرار می‌گیرد. وجود گوگرد و ترکیبات گوگردی می‌تواند باعث به وجود آمدن مشکلات زیادی ازلحاظ زیست‌محیطی و ایجاد باران‌های اسیدی می‌شود. ازاین‌رو مقدار گوگرد بر طبق استاندارد یورو 4 حداکثر 50 ppmw است که این مقدار طبق مقررات جدید یورو 5 به میزان 10 ppmw رسیده است که این قضیه نشان‌دهنده اهمیت بالای این موضوع می‌باشد[1]. از روش‌های متداول در کاهش و جداسازی گوگرد از نفت

* sharifikh@ripi.ir
[1] Hydro-Desulfurization (HDS)
[2] Adsorption Desulfurization (ADS)
[3] Bio Desulfurization (BDS)
[4] Oxidative Desulfurization (ODS)

می‌توان به گوگردزدایی هیدروژنی، گوگردزدایی جذبی، گوگردزدایی بیولوژیکی[3 - 2] و گوگردزدایی اکسیداسیونی اشاره کرد که امروزه گوگردزدایی هیدروژنی متداول‌ترین روش در صنعت پالایشگاهی می-باشد. از معایب روش گوگردزدایی هیدروژنی می‌توان به شرایط دما و فشار بالای عملیاتی، زمان اقامت طولانی در راکتور و درنتیجه ابعاد بزرگ‌تر راکتور و همچنین نیاز به استفاده از هیدروژن اشاره نمود که عوامل اشاره‌شده باعث هزینه‌ی بالای ثابت و عملیاتی فرآیند می‌شوند. از طرف دیگر این روش برای جداسازی ترکیبات گوگردی سنگین‌تر مانند بنزوتیوفن[1]، دی بنزوتیوفن‌ها[2]، 4 متیل دی بنزوتیوفن[3] و 4، 6 دی متیل بنزوتیوفن[4] به دلیل ممانعت فضایی برای رسیدن به سطح‌فعال کاتالیست‌ها که به‌راحتی قابل‌حذف نیستند مناسب نمی‌باشد[4]. لذا روش‌های دیگر گوگردزدایی ازجمله روش گوگردزدایی اکسیداسیونی با توجه به شرایط عملیاتی ملایم و عدم نیاز به هیدروژن و هزینه‌های کمتر موردتوجه محققین قرار گرفت.

روش گوگردزدایی اکسیداسیونی شامل دو مرحله می‌باشد که در مرحله اول واکنش شیمیایی بین گوگرد و یک ماده اکسیدکننده باعث تغییر ماهیت ترکیب گوگردی موجود در ماده هیدروکربنی و تبدیل آن به سولفون و سولفوکسید می‌شود، که این ترکیبات جدید را می‌توان راحت‌تر از ترکیب نفتی جدا کرد. به‌عنوان‌مثال دی متیل سولفید[5] که یک ترکیب سبک گوگردی با خواص چگالی 0/846 gr/ml و دمای جوش 36°c پس از تبدیل‌شدن به دی متیل سولفوکسید چگالی آن به 1/481 gr/ml رسیده و نقطه‌جوش آن به 189°c تغییر پیدا می‌کند، به وجود آمدن سولفوکسید و سولفون‌ها به دلیل قطبی‌تر بودن و کاهش نیروی پیوند کربن با گوگرد حاصل از اکسید شدن باعث سهولت در گوگردزدایی می‌شود.

در مرحله دوم حذف گوگرد از ترکیبات اکسیدشده با استفاده از استخراج، جذب سطحی و یا تقطیر صورت می‌پذیرد که در این مرحله حلال‌های مختلفی مانند حلال‌های آلی و مایعات یونی استفاده می‌شوند. حلال‌های آلی معمولاً فرار بوده و بازیافت آن‌ها برای استفاده مجدد دشوار می‌باشد بنابراین استفاده از مایعات یونی به‌عنوان حلال می‌تواند در انجام فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی با توجه به خواص این مایعات بسیار مفید واقع شود. مایعات یونی از یک کاتیون آلی حجیم و یک آنیون معدنی یا آلی دارای نقطه ذوب پایین تشکیل‌شده‌اند که پایه کاتیونی آن‌ها معمولاً ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولدنیوم و فسفونیوم و پایه آنیونی آن‌ها معمولاً یون‌های هالید، تترافلوریدبورات، هگزافلور و فسفات می‌باشد. مایعات یونی دارای هدایت الکتریکی بالا، فشار بخار پایین، قطبیت بالا، دانسیته بالا بوده و این مایعات همچنین غیرقابل اشتعال می‌باشند، در این فرآیند از کاتالیست نیز برای پیشرفت و افزایش سرعت واکنش‌ها استفاده می‌شود.کاتالیست‌های استفاده‌شده در این فرایند یا به‌عنوان حامل اکسیژن عمل می‌کنند و یا تجزیه ماده اکسیدکننده را تسریع می‌نمایند[8 - 5].

[1] Benzothiophene
[2] dibenzothiophene
[3] 4 methyldibenzothiophene
[4] 4,6-Dimethyldibenzothiophene
[5] CH_3SCH_3

در این مقاله ماده اکسیدکننده، کاتالیست و مایعات یونی استفاده‌شده در فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی به‌صورت جامع موردمطالعه قرارگرفته‌اند و تأثیر آن‌ها در شرایط مختلف عملیاتی بر میزان جداسازی ترکیبات گوگردی بررسی‌شده است.

عوامل مؤثر بر فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی

ماده اکسیدکننده[1]

مواد اکسیدکننده ترکیباتی شامل اکسیژن فعال می‌باشند که می‌توانند ترکیبات گوگردی را در نفت خام اکسید کرده و به‌وسیله‌ی اکسیژن دوباره بازسازی شوند. اکسیدکننده‌های متفاوتی مانند ترشیوبوتیل[2]، هیدروکسید [9]، ازن[3][10]، پراکسیدهیدروژن[4]، اسید نیتریک[5][11] و... در فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی استفاده می‌شوند. این ترکیبات دارای اکسیژن فعال بوده و می‌توانند با حلقه‌های گوگرددار واکنش داده و ترکیبات سولفون و سولفوکسید را تشکیل دهند. در بین این اکسنده‌ها پراکسیدهیدروژن به خاطر وجود بالاترین درصد اکسیژن فعال، هزینه پایین‌تر، آلودگی کمتر، خوردگی پایین و در دسترس بودن نسبت به اکسیدکننده های دیگر به‌عنوان بهترین و متداول‌ترین اکسیدکننده شناخته می‌شود[12]. محدودیت اصلی استفاده از این اکسیدکننده کند بودن روند انجام واکنش و درنتیجه نیاز به انرژی بیشتری برای جداسازی است. جدول شماره 1 تعدادی از این اکسیدکننده‌ها، درصد اکسیژن فعال و همچنین محصول جانبی تولیدشده براثر واکنش را نشان می‌دهد.

جدول 1. فهرست برخی از اکسیدکننده‌ها و میزان اکسیژن فعال آن‌ها[12]

اکسیدکننده	درصد اکسیژن فعال	محصول جانبی
t-BuOOH	17/8	t-BuOH
HNO_3	25	NO_x,NO,N_2
N_2O	36/4	N_2
NaClO	21/6	NaCl
$NaClO_2$	35/6	NaCl
NaBrO	13/4	NaBr
$C_5H_{11}NO_2$	13/7	$C_5H_{11}NO$
$KHSO_5$	10/5	$KHSO_4$
$NaIO_4$	29/9	NaI

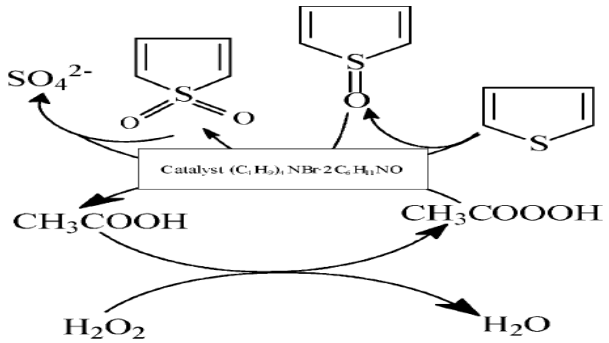
[1] Oxidant
[2] tert-Butyl
[3] O_3
[4] H_2O_2
[5] HNO_3

PhI	7/3	PhIO
H_2O	47/1	H_2O_2

ادامه جدول 1. فهرست برخی از اکسیدکننده‌ها و میزان اکسیژن فعال آن‌ها[12]

کاتالیست

کاتالیست‌های مختلفی در فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی می‌توانند مورداستفاده قرار گیرند که اثرات مثبتی بر پیشرفت و تسریع در انجام فرایند دارند. این کاتالیست‌ها یا خود به‌عنوان حامل اکسیژن عمل می‌کنند و اکسیدکننده فعالی از اکسیژن هستند و یا کاتالیست‌هایی که تجزیه مواد اکسیدکننده از قبیل H_2O_2 را آسان‌تر کرده و درنتیجه عمل اکسیداسیون آسان‌تر و سریع‌تر می‌شود. در شکل شماره 1 شماتیکی از حضور کاتالیست در اکسیداسیون نشان داده شده است.



شکل شماره 1. شماتیکی از فرایند اکسیداسیون تیوفن در حضور کاتالیست و اکسیدکننده[13]

نمونه‌های فراوانی مبنی بر تأثیر کاتالیست در اکسیداسیون وجود دارد که نشان‌دهنده اهمیت کاتالیست مناسب درروند افزایش جداسازی می‌باشد. وان نازوانیه و همکاران در مورد دی بنزوتیوفن (DBT) مشاهده نمودند با افزایش کاتالیست $WO_3.H_2O$ از 1/28 گرم به 9/6 گرم بر لیتر درصد جداسازی DBT از n-octane در 60°c در حضور H_2O_2 به‌عنوان اکسیدکننده از 67/5 درصد به 98/7 درصد افزایش یافت[14]. در مطالعه دیگری نتایج به‌دست‌آمده از کاتالیست $Fe/MoO_3–PO_4/Al2O_3$ برای فرایند اکسیداسیون، در دمای 45°c و زمان 30 دقیقه در حضور ترت‌بوتیل‌هیدروپراکسید[1] به‌عنوان اکسیدکننده در جدول شماره 2 نشان داده شده است[15].

جدول 2. گوگردزدایی اکسیداسیونی همراه با کاتالیست[15]

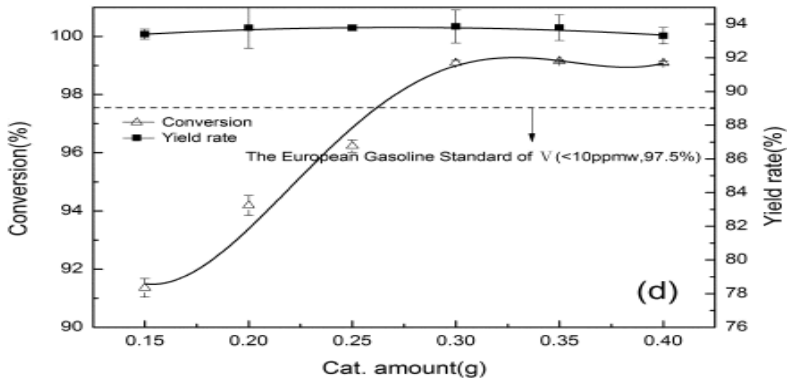
درصد گوگردزدایی	روش گوگردزدایی
67	Extraction
70	ODS
82	CAT(ODS)

[1] TBHP (tert-butyl hydroperoxide)

CAT(ODS) + 2nd extraction	96
Extraction, oxidation, extraction	92
Simultaneousoxidationandextraction +2ndextraction	91/2

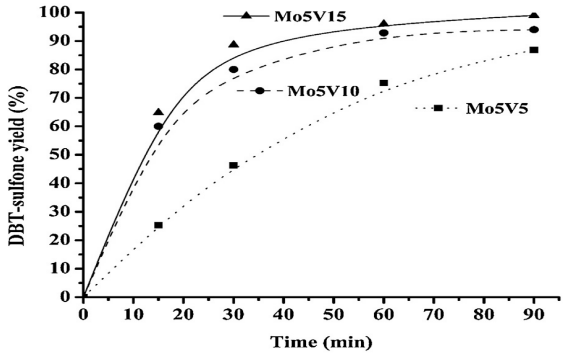
ادامه جدول 2. گوگردزدایی اکسیداسیونی همراه با کاتالیست[15]

در تحقیقی دیگر مشخص شد کاتالیست W/D152 به ازای هر 30 گرم نمونه بنزین و 0/3 گرم کاتالیست می‌تواند باعث کاهش گوگرد موجود از 400 ppm به 3/5 ppm شود که نتایج به‌دست‌آمده از تغییرات وزن کاتالیست در شکل 2 نشان داده شده است[18- 16].

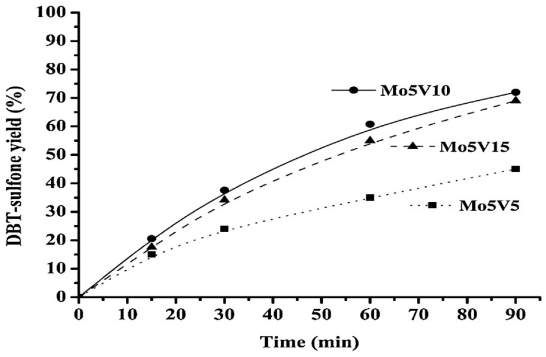


شکل 2. تأثیر مقدار کاتالیست W/D152 بر درصد تبدیل DBT [16]

استفاده از کاتالیست MO_5V_{15} برای ترکیب شامل 609 ppm گوگرد در حضور H_2O_2 و زمان 90 دقیقه تغییر مقدار گوگرد به 17/3 ppm یعنی به تبدیل 0/97 را نشان داد. شکل شماره 3 و 4 تأثیرات کاتالیست-های مختلف در حضور اکسیدکننده‌های H_2O_2 و TBHP بر بازده تولید ترکیبات سولفونی و درنتیجه میزان گوگردزدایی را نشان می‌دهد[19].



شکل 3. بازدهی در حضور H_2O_2 [19]



شکل 4. بازدهی در حضور TBHP [19]

از دیگر مطالعات صورت گرفته می‌توان به تأثیر کاتالیست CoFe/Si-PW بر روی مدل موجود n-heptane (1000 ppm گوگرد) در حضور H_2O_2، دمای 60 درجه سانتی‌گراد و مدت 4 ساعت اشاره نمود که نتیجه

آن میزان تبدیل 92% بوده است[20]. در کار مشابه دیگری با استفاده از کاتالیست $TBA_4.2H_{0.8}[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]$ برای خوراکی شامل 500 ppm گوگرد در حضور اکسیدکننده H_2O_2، در دمای 50 درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان 6 ساعت تا میزان 98% تبدیل به دست آمد[21]. همچنین آقای ژاوو نا و همکاران در بررسی نمونه‌ای شامل 1000 ppm گوگرد در حضور کاتالیست $Cu_2(PcAN)_2$-W-HZSM-5 و اکسیدکننده O_2 در دمای 60 درجه و مدت 3 ساعت به 82/14 درصد تبدیل دست یافتند[22]. استفاده از کاتالیست PW_{12}-MSPC در حضور اکسیدکننده H_2O_2، دمای 60 درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان 2 ساعت نیز 97/8 درصد تبدیل در مورد خوراک شامل 500 ppm گوگرد ثبت‌شده است[23]. دیشون ژائو در سال 2008 تأثیر 0/2 گرم کاتالیست $(C_4H_9)_4NBr.2C_6H_{11}NO$ را بر نمونه ی 500 میلی‌لیتر n-octane شامل 1048 ppm گوگرد را در دمای 40 درجه سانتی‌گراد، حضور H_2O_2 در زمان 30 دقیقه بررسی نمود که نتیجه آن 95/3 درصد گوگردزدایی بود[24]. در بررسی و تحقیقی دیگر در شرایط دمای 85 درجه سانتی‌گراد و مدت 3 ساعت در حضور O_2 به‌عنوان اکسیدکننده بر n-octane شامل ppm 2000 گوگرد برای سه کاتالیست POM/MOF-199/MCM-41 و POM/MOF-199 وPOM/MCM-41 درصد تبدیل به ترتیب 98/5 و 61/4 و 42/2 حاصل گردید[25].

بازیافت کاتالیست

در استفاده از کاتالیست برای تمام فرایندها ازجمله ODS امکان بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست از اهمیت فراوانی برخوردار است. بر این منظور پس از ساخت کاتالیست مطالعاتی در مورد غیرفعال شدن[1] آن و تلاش برای افزایش عمرکاتالیست[2] در کنار حفظ فعالیت صورت می‌پذیرد. جدول شماره 3 چند نمونه از کاتالیست‌های فرایند ODS را با تعداد بازیافت و کاهش فعالیت این کاتالیست‌ها پس از بازیافت نشان می‌دهد.

جدول 3. روند تغییر فعالیت کاتالیست ها ی مختلف پس از بازیافت

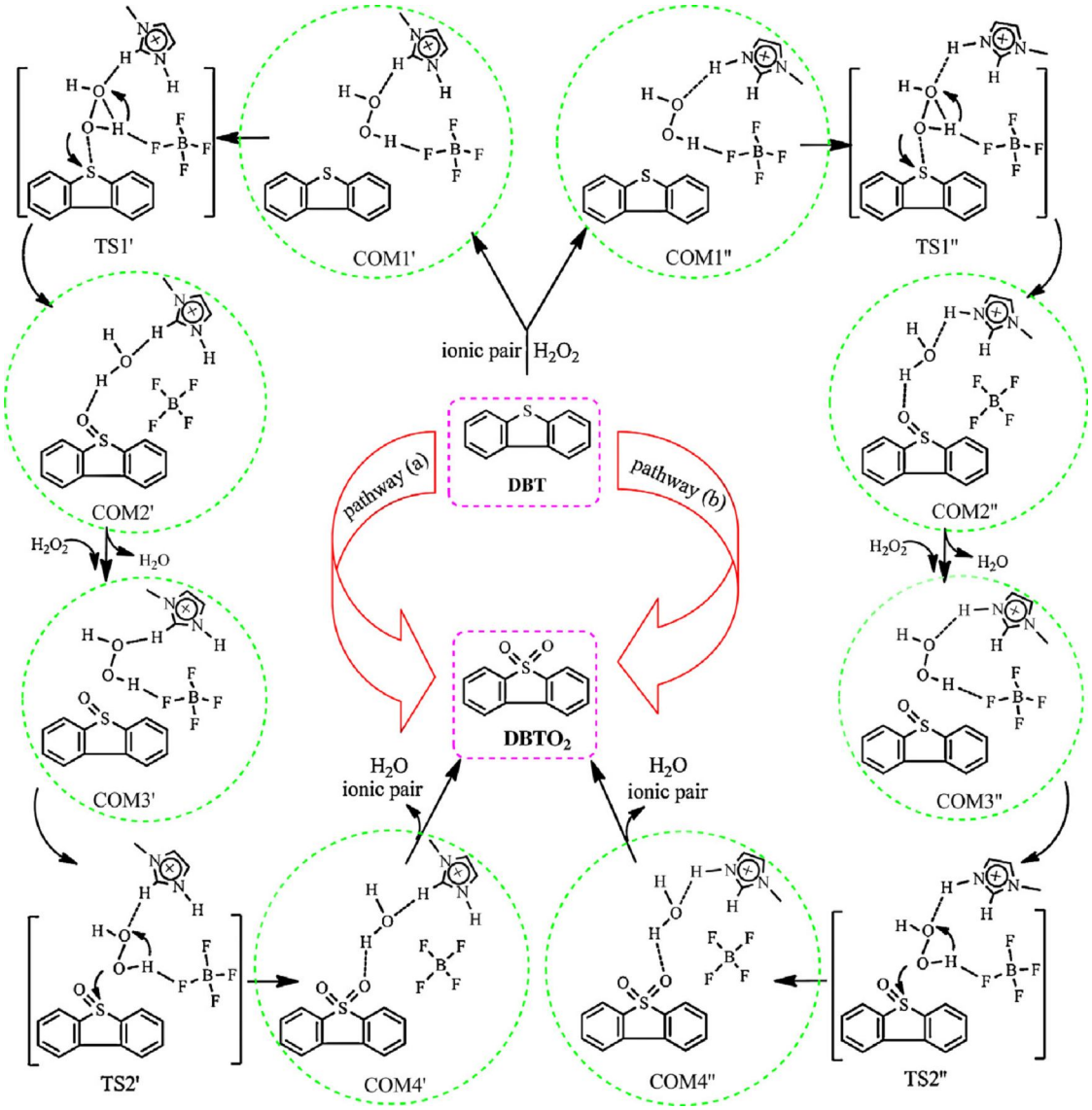
نوع کاتالیست	بازیافت کاتالیست‌های مختلف	منبع
$WO_3/g\text{-}C_3N_4$	پس از 5 بار بازیافت درصد جداسازی از 91/2 به 89/5 درصد کاهش می‌یابد	[26]
POM/MOF-199/MCM-41	پس از 10 بار بازیافت از 98/5 به 98/4 درصد کاهش می‌یابد	[25]
$((C4H9)_4N)PW_{12}O_{40}(PW_{12})$	پس از 3 بار استفاده در زمان‌های مختلف از 100 درصد کاهش بسیار ناچیزی دارد	[27]
$W\text{-}SiO_2\text{-}20$	پس از هفت بار بازیافت به 90/3 درصد می‌رسد	[28]
POM/MOF-199	پس از 3 مرتبه بازیافت از 61/4 به 23/5 درصد کاهش می‌یابد	[25]
POM/MCM-41	پس از 3 مرتبه بازیافت از 42/2 به 22/1 درصد کاهش می‌یابد	[25]

[1] Deactivation

[2] Life time

مایعات یونی[3]به‌عنوان حلال فرایند ODS

همانطور که در مقدمه اشاره شد مایعات یونی به دلیل وجود مزایای مانند قابلیت بازیافت نسبت به حلال‌های آلی، بیشتر مورداستفاده قرار می‌گیرند و مطالعات مختلفی درباره استخراج و بازیافت مایعات یونی انجام داده شده است. مایعات یونی با دارا بودن یک کاتیون آلی حجیم و یک آنیون معدنی یا آلی دارای نقطه ذوب پایین می‌باشند و به این دلیل می‌توانند در بازه‌ی گسترده‌ای از مواد آلی و غیر آلی به‌عنوان حلال مورداستفاده قرار گیرند. در شکل شماره 5 می‌توان مکانیسم جزئیات اکسیداسیون و تبدیل DBT به $DBTO_2$ در حضور H_2O_2 و مایعات یونی را مشاهده کرد[31 - 29].



شکل 5. مکانیسم جزییات اکسیداسیون و تبدیل DBT به $DBTO_2$ در حضور H_2O_2 و مایعات یونی[31]

[3] Ionic liquid

اکسیداسیون به همراه مایعات یونی نخستین بار در سال 2003 استفاده شد و تأثیرات مفید این ترکیبات در فرایند ODS و تبدیل گوگرد به سولفون و سولفوکسید در حضور یک اسید آلی مشاهده شد. این آزمایش در دمای محیط بر روی نفت سبک انجام شد در این آزمایش دو مایع یونی $BMIM^{+}PF_6^{-}$ و $BMIM^{+}BF_4^{-}$ موردبررسی قرار گرفتند که نتایج حاصل‌شده را می‌توان در جدول شماره 4 مشاهده نمود که در آن با تغییر مایع یونی گوگردزدایی از 55% به 85% رسیده است[32].

جدول 4. تأثیر استفاده از مایعات یونی مختلف بر گوگردزدایی[32]

نمونه آزمایش	مقدار گوگرد موجود	عملکرد گوگردزدایی ٪
خوراک	8040	-
خوراک اکسیدشده با مایع یونی $BMIM^{+}BF_4^{-}$	3640	55
خوراک اکسیدشده با مایع یونی $BMIM^{+}PF_6^{-}$	1300	85

.

آقای لو و همکاران در تحقیقات خود بر مایعات یونی $[C_4mim]PF_6$ و $[C_4mim]BF_4$ به این نتیجه رسیدند که $[C_4mim]PF_6$ به‌عنوان حلال غیرقابل امتزاج در آب نسبت به حلال آبی $[C_4mim]BF_4$ از تأثیرات بهتری بر اکسیداسیون و جداسازی گوگرد برخوردار است[32]. در تحقیقی دیگر نیز مشخص شد که استفاده از $[C_6^3MPY]Cl/FeCl_3$ تأثیر بیشتری بر گوگردزدایی بر DBT نسبت به BT دارد[33]. استفاده از اکسیداسیون و استخراج به‌وسیله‌ی مایعات یونی $[C_4mim]BF_4$، $[C_8mim]BF_4$ و $[C_8bim]CH_3COO$ در زمان 3 ساعت و دمای 70 درجه سانتی‌گراد با استفاده H_2O_2 به‌عنوان اکسیدکننده با نسبت مولی مایعات یونی به H_2O_2 برابر با 1، درصدهای جداسازی 94/9، 97/2 و 87 را به ترتیب برای مایعات یونی اشاره‌شده نشان داد. که این مایعات هم به‌عنوان کاتالیست و هم به‌عنوان استخراج‌کننده عمل می‌کند[34]. می‌توان نتیجه‌گیری نمود که اگر مایعات یونی خاصیت اسیدی داشته باشند می‌توانند هم‌زمان نقش حلال و کاتالیزور را انجام دهند. کولکارنی و افونسو با به کار بردن $[C_4mim]PF_6$ در فرایند اکسیداسیون به‌عنوان حلال در نمونه‌ای با 8040 ppm گوگرد بعد از مدت 10 ساعت توانستند این مقدار را به 1300 ppm کاهش دهند[35]. در سال 2014 نیز مطالعه تأثیرات مایعات یونی $[Bmim]BF_4$ و $[Omim]BF_4$ در حضور کاتالیست $ChFeCl_4$ برای 5 میلی‌لیتر نمونه‌ای شامل 500 ppm DBT و 250 ppm BT و4,6-DMDBT 250 ppm در شرایط دمای 30 درجه سانتی‌گراد، زمان 30 دقیقه، 1 میلی‌لیتر مایع یونی و 0/03 گرم کاتالیست با نسبت مولی $n(H_2O_2)/n(DBT)$ برابر با 6 به ترتیب 89/9 و 97/2 درصد حذف گوگرد را نشان داد، که این اختلاف در مقدار حذف گوگرد به دلایلی مانند ضریب نرنست پارتیشن و ممانعت فضایی ایجادشده اطراف اتم گوگرد می‌باشد. که این ممانعت نشان می‌دهد که اگر طول زنجیره در ترکیب گوگردی بیشتر باشد مقدار گوگردزدایی کمتر می‌شود. در جدول شماره 5 می‌توان نتایج را مشاهده نمود[36].

جدول 5. تأثیر مایعات یونی $[Bmim]BF_4$ و $[Omim]BF_4$ در حذف ترکیبات گوگردی [36]

نمونه	کاتالیست	درصد گوگردزدایی		
		Without IL	$[Bmim]BF_4$	$[Omim]BF_4$
1	-	-	20/4	36/8
2	-	-	17/5	34/4
3	$(Ch)_2ZnCl_4$	2/1	17/3	32/3
4	$ChSnCl_3$	3/9	18/5	33/4
5	$ChFeCl_4$	6/5	89/9	97/2

تحقیقات فراوانی بر تأثیر مایعات یونی در گوگردزدایی اکسیداسیونی انجام‌شده که جمع‌بندی مطالعات صورت گرفته در 10 سال اخیر در جدول شماره 6 با ذکر شرایط عملیاتی واکنش نشان داده‌شده است.

جدول 6. بررسی‌های انجام‌شده بر گوگردزدایی اکسیداسیونی با استفاده از حلال‌های یونی و آلی

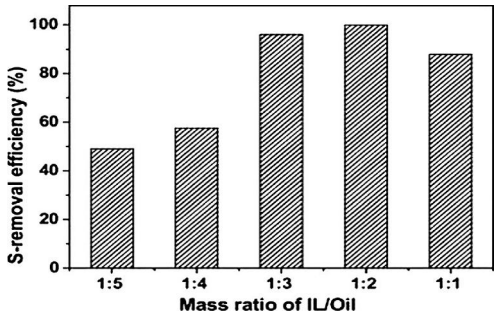
سال[منبع]	زمان واکنش (دقیقه)	دمای واکنش (درجه سانتیگراد)	درصد جداسازی	مایعات یونی	اکسیدکننده و کاتالیست	ترکیب گوگردی /ماده نفتی
[37]2007	360	90	73	$[C_6mim]BF_4$	$H_2O_2$and IL	Diesel
[37]2007	360	90	93	$[C_6mim]BF_4$	$H_2O_2$and IL	iso-Octane
[38]2007	120	60	95/5	$[C_6nmp]BF_4$	AcOH and ILs	Diesel
[39]2008	180	70	97/3	$[C_4mim]BF_4$	$H_2O_2$and $[(C_4H_9)4N]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$	n -Octane
[39]2008	180	70	83/2	$[C_8mim]BF_4$	$H_2O_2$and $[(C_4H_9)4N]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$	n -Octane
[39]2008	180	70	90/7	$[C_4mim]PF_6$	$H_2O_2$and $[(C_4H_9)_4N]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$	n -Octane
[39]2008	180	70	94/5	$[C_8mim]PF_6$	$H_2O_2$and $[(C_4H_9)_4N]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$	n -Octane
[39]2008	180	70	67/6	$[C_8mim]TA$	$H_2O_2$and $[(C_4H_9)_4N]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$	n -Octane
[40]2008	180	70	99	$[C_4mim]BF_4$	$H_2O_2$and Na_2MoO_4	n -Octane
[40]2008	180	70	67/6	$[C_8mim]BF_4$	$H_2O_2$and Na_2MoO_5	n -Octane
[40]2008	180	70	69/8	$[C_8mim]PF_6$	$H_2O_2$and Na_2MoO_6	n -Octane
[40]2008	180	70	77/8	$[C_8mim]PF_6$	$H_2O_2$and Na_2MoO_7	n -Octane
[40]2008	180	70	49	$[C_8mim]TA$	$H_2O_2$and Na_2MoO_8	n -Octane
[40]2008	180	70	37/4	$[C_8mim]TA$	$H_2O_2$and Na_2MoO_9	n -Octane
[41]2009	90	25	64/3	$[C_6nmp]H_2PO_4$	$H_2O_2$and IL	Real diesel
[41]2009	90	25	99/8	$[C_6nmp]H_2PO_4$	$H_2O_2$and IL	n -Octane
[42]2009	30	55	56/3	$[C_4Py]BF_4$	$H_2O_2$and ILs	Gasoline

[43]2010	90	25	85/5	$[C_4mim]HSO_4$	$H_2O_2$and ILs	Diesel fuel
[43]2010	90	25	99/6	$[C_4mim]HSO_4$	$H_2O_2$and ILs	n -Octane
[44]2011	120	30	83/1	None	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[44]2011	120	30	56/3	CH_3OH	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[44]2011	120	30	80/6	CH_3CN	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[44]2011	120	30	96/8	$[Bmim]BF_4$	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[44]2011	120	۳۰	97/8	$[Omim]BF_4$	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[44]2011	120	3۰	94/9	$[Bmim]PF_6$	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[44]2011	120	30	99/7	$[Omim]PF_6$	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[45]2011	60	80	97/7	$[C_6nmp]Cl/ZnCl_3$	$H_2O_2$and ILs	Diesel
[46]2011	40	50	99/7	$[CH_2COOHPy]HSO_4$	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[47]2013	15	25	73/4	$[C_8{}^3MPy]FeCl_4$	$H_2O_2$and ILs	n -Octane
[47]2013	15	25	70/6	$[C_6{}^3MPy]FeCl_4$	$H_2O_2$and ILs	n -Octane
[47]2013	15	25	68/2	$[C_4{}^3MPy]FeCl_4$	$H_2O_2$and ILs	n -Octane
[48]2013	60	6۰	97/8	$[(C_6H_{13})_3PC_{14}H_{29}]_2W_6O_{19}$	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[49]2014	60	60	99	$[(C_6H_{13})_3PC_{14}H_{29}]_2W_6O_{19}$	$H_2O_2$and G-h-BN	n-Octane
[50]2014	30	25	90	$[C_4Py]BF_4$	$H_2O_2$and (CoPc(Cl)n)	Model gasoline
[51]2014	30	25	80	$[C_4Py]BF_4$	$H_2O_2$and (CoPc(Cl)n)	Real gasoline
[51]2014	30	30	90	$[C_4mim]BF_4$	$H_2O_2$and $ChFeCl_4$	Gasoline
[51]2014	30	30	97	$[C_8mim]BF_4$	$H_2O_2$and $ChFeCl_4$	Gasoline
[52]2014	180	50	99	$[C_4mim]\ PF_6$	$H_2O_2$and $[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}]$	Diesel
[53]2015	180	50	83/9	$[C_6nmp]Cl/ZnCl_2$	$H_2O_2$and IL	Diesel
[53]2015	180	50	97	$[C_6nmp]Cl/ZnCl_2$	$H_2O_2$and IL	Diesel
[54]2015	30	60	94	$[C_6nmp][HSO_4]$	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[54]2015	30	60	93	$[C_6nmp][H2PO_4]$	$H_2O_2$and ILs	Gasoline
[55]2015	120	30	81/12	[HDMF][BF4]	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[55]2015	120	30	99/21	[HDMF][TFA]	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[55]2015	120	30	99/29	[HDMAC][TFA]	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[55]2015	120	30	99/35	[HNMP][TFA]	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[55]2015	120	30	100	[HCPL][TFA]	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[55]2015	120	30	99/57	$[HCPL][NO_3]$	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[55]2015	120	30	73/34	$[HCPL][HSO_4]$	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[55]2015	120	30	99/43	[HNMC][TFA]	$H_2O_2$and ILs	n-Octane
[56]2015	90	40	99/1	$[C4mim]BF_4$	$H_2O_2$and TiO_2	Diesel
[57]2016	30	30	96	DMF	$Fe/MoO_3–PO_4$ /(10:90)Al_2O_3	Diesel

ادامه جدول 6. بررسی‌های انجام‌شده بر گوگردزدایی اکسیداسیونی با استفاده از حلال‌های یونی و آلی

نسبت جرمی مایعات یونی به ترکیب گوگردی

مقدار مایع یونی استفاده‌شده نسبت به ترکیب هیدروکربنی که قرار است گوگردزدایی شود تأثیر مهمی در بازدهی فرایند ODS دارد. مایعات یونی که در فرایند ODS استفاده می‌شوند اغلب گران‌قیمت هستند و استفاده از حداقل مقدار آن‌ها برای گوگردزدایی ضروری است. هرچند به‌طورمعمول افزایش مایعات یونی نسبت به ترکیب حاوی گوگرد می‌تواند باعث افزایش جداسازی شود ولی باید صرفه اقتصادی آن نیز در نظر گرفته شود در یک بررسی مشخص شد با افزایش نسبت مایع یونی ($[C_4mim]Cl/2ZnCl_2$) به ترکیب گوگرددار از 1:5 به 5:5 مقدار گوگردزدایی از 92/2 به 100 درصد تغییر پیداکرده و همچنین استفاده از مایع یونی با ترکیب ($[SO_3H\text{-}C_4mim]HSO_4$) از 1:5 به 5:5 درصد جداسازی را از 93/9 به 98/1 افزایش داده است. نتایج مشابهی در مورد مایعات یونی بر پایه $[BF_4]$ و $[MeSO4]^-$ نیز به‌دست‌آمده است[58]. در شکل شماره 6 تأثیر تغییر در نسبت مایع یونی به ترکیب حاوی گوگرد برای مطالعه صورت گرفته توسط آقای چن و همکاران نشان داده‌شده است.[59]. در پژوهشی دیگری که در سال 2013 انجام شد تأثیر نسبت وزنی مایعات یونی به ترکیب حاوی گوگرد برای سه مایع یونی $[C_8{}^3MPy]FeCl_4$، $[C_6{}^3MPy]FeCl_4$ و $[C_4{}^3MPy]FeCl_4$ موردبررسی قرار گرفت. که نتایج نشان داد که با افزایش نسبت از 1:3 به 1:1 به درصد جداسازی برای سه مایع یونی اشاره‌شده به ترتیب از 73/4 به 89 درصد، 70/6 به 88/6 و از 68/2 به 86 درصد تغییر نموده‌اند[60]. می‌توان نتیجه‌گیری نمود که یافتن نسبت مایع یونی به ترکیب حاوی گوگرد با توجه به‌صرفه اقتصادی و درصد موردنیاز گوگردزدایی یکی از نکات مهمی است که در فرایند ODS باید موردتوجه قرار گیرد.



شکل 6. تأثیر نسبت جرمی مایع یونی به نفت بر گوگردزدایی توسط $[C_4mim]Cl/3ZnCl_2\text{-}H_2O_2$ [59]

بازیافت مایعات یونی

در فرایند ODS علاوه بر کاتالیست، بازیافت و استفاده مجدد از مایعات یونی نیز از اهمیت بسزایی برخوردار است و یکی از مهم‌ترین الزامات برای انتخاب مایعات یونی قابلیت استفاده مجدد، بدون از دست دادن قدرت واکنش‌پذیری آن است. از مطالعات صورت گرفته در این زمینه می‌توان به مایع یونی $[C_4mim]HSO_4$ اشاره نمود که پس از 5 مرتبه بازیافت کاهش ناچیزی در عملکرد را نشان داد که قدرت گوگردزدایی آن از 100 درصد به 95 درصد کاهش‌یافته است[61]. مشاهدات آقای ژائو و همکاران در این زمینه حاکی از آن است

که مایع $[C_6nmp]BF_4$ می‌تواند بدون کاهش فعالیت تا 7 مرتبه بازیافت شود و مایع یونی $[CH_2COOHPy]HSO_4$ نیز بدون کاهش چشم‌گیر در فعالیت می‌تواند تا 9 مرتبه مورد بازیابی قرار گیرد[55]. در خصوص مایع یونی $[C_6{}^3mpy]Cl/FeCl_3$ تحقیق صورت گرفته نشان داد که پس از 5 مرتبه بازیافت، درصد گوگردزدایی آن از 100 درصد به 94/5 درصد کاهش پیداکرده است[62]. مطالعه مایع یونی $[Hnmp]H_2PO$ پس از 9 مرتبه بازیافت نشان‌دهنده تغییر درصد جداسازی از 99/8 به 89/2 بوده است[41] و در خصوص $[C_8{}^3MPy]$ پس از 4 مرتبه بازیافت کاهش درصد جداسازی آن از 100 درصد به 89/7 درصد بوده است[60]. با توجه به مطالب بالا و نمونه‌های مشاهده‌شده درمی‌یابیم که انتخاب حلال یونی با قابلیت بازیافت از اهمیت فراوانی در فرایند ODS برخوردار است.

شرایط دمایی عملیات

تغییر در دمای واکنش ODS نیز می‌تواند تأثیر بسزایی بر بازدهی عملکرد فرایند داشته باشد. در سال 2009 واکنش ODS برای خوراک n-octane در دماهای متفاوت نشان داد که در دمای 60 درجه می‌تواند بهترین بازدهی حاصل می‌گردد[51]. در پژوهش دیگری آقای جیانگ و همکاران در بررسی خود مبنی بر تغییر دما به نتایج جدول 7 رسیدند.

جدول شماره 7. نتایج تأثیر دما بر گوگردزدایی[41]

نمونه	دما (سانتی‌گراد)	مولO_2	درصد حذف گوگرد
1	30	0/0726	97/2
2	40	0/0891	92/5
3	50	0/0975	86/6

همانطور که مشاهده می‌شود در دمای 30 درجه سانتی‌گراد به 97/2 درصد، در دمای 40 درجه سانتی‌گراد 92/5 و در دمای 50 درجه سانتی‌گراد به 86/6 درصد حذف گوگرد در مدت 30 دقیقه حاصل شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش دما تجزیه H_2O_2 زیاد می‌شود و همین امر باعث کاهش درصد گوگردزدایی می‌شود[18].

نتیجه‌گیری

هزینه‌های بالای ثابت و عملیاتی فرایند HDS و همچنین عدم توانایی این فرایند در حذف ترکیبات گوگردی سنگین حلقوی باعث تمایل پژوهشگران به توسعه و تحقیق در خصوص سایر روش‌های گوگردزدایی از قبیل فرایند ODS شده است. انتخاب اکسیدکننده، کاتالیست، مایع یونی و همچنین شرایط عملیاتی مناسب از پارامترهای مهم و تأثیرگذار درروند پیشرفت واکنش و افزایش بازدهی آن می‌باشد. در مورد کاتالیست و حلال یونی استفاده‌شده نیز توجه به قابلیت بازیابی آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است که در مقاله ارائه‌شده به‌مرور آن‌ها پرداخته‌شده است. درمجموع نیز می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با توسعه

فرایند ODS در درجه حرارت ملایم، فشار اتمسفریک، تجهیزات ساده جداسازی، عدم نیاز به هیدروژن و در کل شرایط ساده عملیاتی می‌توان به درصدهای بالای گوگردزدایی از سوخت‌های فسیلی دست‌یافت. در مقاله حاضر سعی بر آن شده است که مروری جامع و مفصل بر مایعات یونی استفاده‌شده در فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی و اشاره‌ای اجمالی به سایر عوامل مؤثر در این فرایند صورت پذیرد تا سایر محققان بتوانند از آن به‌عنوان مقدمه‌ای برای مطالعه درزمینه‌ی توسعه و تجاری‌سازی فرایند ODS استفاده نمایند.

منابع

[1] R. N. Fallah, S. Azizian, 2012. “Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by differentmodified activated carbon cloths.” Fuel ProcessingTechnology, 1993: 45–52.

[2] S.Guobin, Z. Huaiying, X. Jianmin, C. Guo, L. Wangliang, L.Huizhou. “Biodesulfurizationof hydrodesulfurized diesel oil with Pseudomonasdelafieldii R-8 from high density culture.” Biochem Eng, J. 27. 2006: 305–309.

[3] B. Yu, P. Xu, Q. Shi, C. Ma. “Deep desulfurization of diesel oil and crude oils by anewly isolated Rhodococcus erythropolis strain.”Appl. Environ Microbiol 72. 2006: 54–58.

[4] Dai Y, Yutai Q. “Dezhi zhaob and huicheng zhang, an oxidative desulfurization method using ultrasound/fenton›s reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel.” Fuel Processing Technology 89. 2008: 927-932.

[5] Wu TY, Sun IW, Gung ST, Lin MW, Chen BK, Wang HP, et al. “Effects of cations and anions on transport properties in tetrafluoroborate-based ionic liquids.” J Taiwan Inst Chem Eng. 2011: 42: 513–22.

[6] Du H, Zhang X, Kuang Y, Tan Z, Song L, Han X. “Catalytic activity and pro- cess variables optimization during microwave synthesis of methyl caprylate over various multi-SO_3H functionalized ionic liquids.” J Taiwan Inst Chem Eng. 2014: 49: 51–7.

[7] Green JB, Yu SK, Pearson CD, Reynolds JW. “Analysis of sulfur compound types in asphalt.” Energy Fuels. 1993: 7: 119–26

[8] Herron JT. “Thermochemistry of sulfoxides and sulfones.” In: Patai S, Rappoport Z, Stirling C (eds) The chemistry of sulphones and sulphoxides. Wiley, Chichester. 1988: 95–106

[9] Rao T. V, Sain B, Kafola S, Nautiyal B. R, Sharma Y. K, Nanoti S. M. and Garg M. O. “Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/ molecular oxygen oxidation system.” Energy Fuel 21. 2007, 3420-3424.

[10] Zaykina R. F, Zaykina Y. A, Yagudin S. G, and Fahruddinov I. M, Radiat. “Radiation-thermal conversion of paraffinic oil.” Phys.Chem 7. 2004: 465-468

[11] Tam P. S, Kittrell J. R, Eldridge J. W. “Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction (1) Enhancement of extraction oil yield.” Ind. Eng. Chem. Res. 1990: 29: 321-324.

[12] Brégeault JM. “Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies.” Dalton Trans 2003: 17: 3289–302.
[13] Dishun Zhao, Zhimin Sun, Fatang Li, Ran Liu, Haidan Shan. “Oxidative Desulfurization of Thiophene Catalyzed by (C4H9)4NBr·2C6H11NO Coordinated Ionic Liquid.” Energy & Fuels, 2008: 22: No. 5
[14] Xin Xiao, Huan Zhong, Chunxia Zheng, Mingli Lu, Xiaoxi Zuo, Junmin Nan. “Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a flower-like WO3·H2O catalyst in an organic biphasic system.” Chemical Engineering Journal. 2016
[15] WanNazwanie, WanAbdullah, RusmidahAli, WanAzelee, WanAbuBakar,”In depth investigation of Fe/MoO3, PO4/Al2O3 catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system.” Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 58. 2016: 344–350
[16] Zhiyong Long, Chunping Yang, Guangming Zeng, Lanyan Peng, Chuanhua Dai, Huijun He.“Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152.” Fuel 130.2014: 19–24
[17] Rodriguez-Gattorno G, Galano A, Torres-García E. “Surface acid-basic properties of WOx–ZrO2 and catalytic efficiency in oxidative desulfurization.” Appl Catal B. 2009: 92: 1–8.
[19] Marco A, Alvarez-Amparán, Luis Cede˜no-Caero. “MoOx-VOxbased catalysts for the oxidative desulfurization ofrefractory compounds: Influence of MoOx-VOxinteraction on thecatalytic performance.” Catalysis 2. July 2016.
[20] Ezzat, Nasibeh Rahpeyma, “Selective oxidation of sulfurs and oxidation desulfurization of model oil by 12-tungstophosphoric acid on cobalt-ferrite nanoparticles as magnetically recoverable catalyst.” Chinese Journal of Catalysis 36. 2015: 1342–1349.
[21] Julião D, Gomes A C, Pillinger M, Cunha-Silva L, de Castro B, Gonçalves I S, Balula S S. “Desulfurization of model diesel by extraction/oxidation using a zinc-substituted polyoxometalate as catalyst under homogeneous and heterogeneous (MIL-101(Cr) encapsulated) conditions.” Fuel Process Technol. 2015: 131: 78-86.
[22] Na Zhao, Siwen Li, Jinyi Wang, Ronglan Zhang, Ruimin Gao, Jianshe Zhao, Junlong Wang
. “Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization”. Solid State Chem, 2015, 225– 347.
[23] Naijin Wu, Baoshan Li, Zhenxing Liu, Chunying Han. “Synthesis of Keggin-type lacunary 11-tungstophosphates encapsulated into mesoporous silica pillared in clay interlayer galleries and their catalytic performance in oxidative desulfurization.” Catalysis Communications, 2014, 46 – 156.
[24] Zhao D.S, Sun Z.M, Li F.T, Liu R, Shan H.D. “Oxidativedesulfurization of thiophene catalyzed by(C4H9)4NBr·2C6H11NO coordinated ionic liquid.” Energy Fuels. 2008:22: 3065–3069.
[25] Si-Wen Li, Rui-Min Gao, Rong-Lan Zhang, Jian-she Zhao. “Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen.” Fuel 184. 2016: 18–27.
[26] Rongxiang Zhao PhD, Xiuping Li PhD, Jianxun SuXiaohan Gao. “Preparation of WO3/g-C3N4 Composites and Their Application in Oxidative Desulfurization.” APSUSC 33869. 2016.

[27] Susana Ribeiro, André D.S, Barbosa, Ana C, Gomes, Martyn Pillinger, Isabel S, Gonçalves,Luís Cunha-Silva, Salete S. Balula. “Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101.” 23 July 2013.
[28] Ming Zhang, Wenshuai Zhu, Hongping Li, Suhang Xun, Meng Li, Yanan Li, Yanchen Wei,Huaming Li. “Fabrication and characterization of tungsten-containing mesoporous silica for heterogeneous oxidative desulfurization.” Chinese Journal of Catalysis 37. 2016: 971–978.
[29] Mai NL, Ahn K, Koo YM. “Methods for recovery of ionic liquids a review.” Process Biochem. 2014; 49: 872– 81.
[30] Hayes R, Warr GG, Atkin R. “Structure and nanostructure in ionic liquids.” Chem Rev. 2015: 115: 6357– 426.
[31] Hao Xua, Zhe Hanb, Dongju Zhanga, Chengbu Liu. “Theoretical elucidation of the dual role of [HMIm]BF_4ionic liquid as catalyst and extractant in the oxidative desulfurization of dibenzothiophene.” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 398. 2015: 297–303.
[32] Lo WH, Yang HY, Wei GT. “One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids.” Green Chem. 2003: 5: 639–42.
[33] Dong Y, Nie Y, Zhou Q. “Highly efficient oxidative desulfurization of fuels by Lewis acidic ionic liquids based on iron chloride.” Chem Eng Technol. 2013; 36: 435–42.
[34] Jiang W, Zhu W, Li H, Chao Y, Xun S, Chang Y, et al. “Mechanism and optimiza- tion for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid.” J Mol Catal A: Chem. 2014: 382: 8–14.
[35] Kulkarni PS, Afonso CA. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges.” Green Chem. 2010:12:1139–49.
[36] Wei Jianga, Wenshuai Zhua, Huaming Li a, Yanhong Chaoa, Suhang Xuna,Yonghui Changa, Hui Liua, Zhen Zhaob. “Mechanism and optimization for oxidative desulfurization of fuelscatalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid.” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 382. 2014: 8– 14.
[37] Lu L, Cheng S, Gao J, Gao G, He MY. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H_2O_2. Energy Fuels. 2007: 21: 383–4.
[38] Zhao D, Wang J, Zhou E. “Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brøn- sted acid room temperature ionic liquid in the presence of H_2O_2. Green Chem. 2007: 9: 1219–22.
[39] He L, Li H, Zhu W, Guo J, Jiang X, Lu J, et al. “Deep oxidative desulfurization of fuels using peroxophosphomolybdate catalysts in ionic liquids.” Ind Eng Chem Res. 2008: 47: 6890–5.
[40] Zhu W, Li H, Jiang X, Yan Y, Lu J, He L, et al. “Commercially available molybdic compound-catalyzed ultra-deep desulfurization of fuels in ionic liquids.” Green Chem 2008: 10: 641–6.
[41] Zhao DS, Sun ZM, Li FT, Shan HD. “Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent.” J Fuel Chem Technol 2009: 37: 194–8.
[42] Zhao D, Wang Y, Duan E. “Oxidative desulfurization of fuel oil by pyridinium- based ionic liquids.” Molecules. 2009: 14: 4351–7.
[43] Gao H, Guo C, Xing J, Zhao J, Liu H.“Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid at room temperature.” Green Chem. 2010: 12: 1220–4.
[44] Wenshuai Zhu, Guopeng Zhu, Huaming Li, Yanhong Chao, Yonghui Chang, Guangying Chen, Changri Han. “Oxidative desulfurization of fuel catalyzed by metal-based surfactant-type ionic Liquids.” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 347. 2011: 8– 14.

[45] Yu G, Zhao J, Song D, Asumana C, Zhang X, Chen X. “Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by acidic ionic liquids.” Ind Eng Chem Res. 2011: 50:11690–7.
[46] Zhang C, Feng WA, Pan XY, Liu XQ. “Study of extraction-oxidation desulfuriza- tion of model oil by acidic ionic liquid.” J Fuel Chem Technol. 2011: 39: 689–93.
[47] Nie Y, Dong Y, Bai L, Dong H, Zhang X. “Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ionic liquids.” Fuel 2013: 103: 997–1002.
[48] Zhu W, Ding Y, Li H, Qin J, Chao Y, Xiong J, et al. “Application of a self- emulsifiable task-specific ionic liquid in oxidative desulfurization of fuels.” RSC Adv. 2013: 3: 3893–8.
[49] Zhu W, Dai B, Wu P, Chao Y, Xiong J, Xun S, et al. “Graphene-analogue hexag- onal BN supported with tungsten-based ionic liquid for oxidative desulfuriza- tion of fuels.” ACS Sustainable Chem Eng. 2014: 3: 186–94.
[50] Zhang J, Li J, Ren T, Hu Y, Ge J, Zhao D. “Oxidative desulfurization of diben- zothiophene based on air and cobalt phthalocyanine in an ionic liquid.” RSC Adv. 2014: 4: 3206–10.
[51] Jiang W, Zhu W, Li H, Chao Y, Xun S, Chang Y, et al. “Mechanism and optimiza- tion for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid.” J Mol Catal A: Chem. 2014: 382: 8–14
[52] LüH, Deng C, Ren W, Yang X. “Oxidative desulfurization of model diesel using $[(C_4H_9)_4N]_6$ Mo_7O_{24} as a catalyst in ionic liquids.” Fuel Process Technol. 2014: 119: 87–91.
[53] Chen X, Guo H, Abdeltawab AA, Guan Y, Al-Deyab SS, Yu G, et al. “Brønsted- Lewis acidic ionic liquids and application in oxidative desulfurization of diesel fuel.” Energy Fuels 2015: 29: 2998–3003.
[54] Abro R, Gao S, Chen X, Yu G, Abdeltawab AA, Al-Deyab SS. “Oxidative desulfurization of gasoline by ionic liquids coupled with extraction by organic solvents.” J Braz Chem S. oct 2015 http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053. 20150355.
[55] Bin Jiang, Huawei Yang, Luhong Zhang, Rongya Zhang, Yongli Sun, Yong Huang. “Efficient oxidative desulfurization of diesel fuel using amide-based ionic liquids.” Chemical Engineering Journal. 20 July 2015.
[56] Zheng D, Zhu W, Xun S, Zhou M, Zhang M, Jiang W, et al. “Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using low-temperature-mediated titanium dioxide catalyst in ionic liquids.” Fuel. 2015: 159: 446–53.
[57] Abdullah WN, Ali R, Bakar WA. “In depth investigation of Fe/MoO 3 –PO 4 /Al 2 O 3 catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system.” J Taiwan Inst Chem Eng. 2016: 58: 344–50.
[58] Abro R, Abdeltawab AA, Al-Deyab SS, Yu G, Qazi AB, Gao S, et al. “A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids.” RSC Adv. 2014: 67: 35302–17.
[59] Chen X, Song D, Asumana C, Yu G. “Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride.” J Mol Catal A: Chem. 2012: 359: 8–13.
[60] Yi Nie, Yuxiao Dong, Lu Bai, Haifeng Dong, Xiangping Zhang. “Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ionic liquids, Fuel 103. 2013: 997–1002.
[61] Zhang W, Xu K, Zhang Q, Liu D, Wu S, Verpoort F, et al. “Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by ionic liquid [BMIm] HSO4.” Ind Eng Chem Res. 2010: 49: 11760–3.
[62] Dong Y, Nie Y, Zhou Q. “Highly efficient oxidative desulfurization of fuels by Lewis acidic ionic liquids based on iron chloride.” Chem Eng Technol. 2013: 36: 435–42.