

گوگردزدایی اکسایشی از میعانات گازی با استفاده از نانوکاتالیست سولفید مولیبدن بر پایه اکسید گرافن

زحل صفایی محمودآبادی^۱، علیمراد رشیدی^{۲*}

^۱ دکتری شیمی کاربردی/ دانشکده شیمی/ دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲ دکتری مهندسی شیمی/ استاد، مرکز نانوفناوری و کربن پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۲۹ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۴

چکیده

در این پژوهش، نانوکاتالیست سولفید مولیبدن بر پایه اکسید گرافن (MoS_2/GO) به روش اولتراسونیک سنتز شد و برای گوگردزدایی اکسایشی از میعانات گازی با میزان گوگرد اولیه ۲۸۵۰ ppm به کار گرفته شد. نانوکاتالیست با استفاده از آنالیزهای ویژگی سنجی XRD, BET, TPD, XPS، اسپکتروسکوپی رامان و آزمون راکتوری مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوکاتالیست M9-GO با میزان ۹ درصد وزنی فلز مولیبدن، میزان راندمان گوگردزدایی از میعانات گازی به میزان ۹۸ درصد در شرایط عملیاتی (دمای ۷۵ درجه سانتی گراد، میزان اکسند ۳٪wt. و مدت زمان ۹۰ دقیقه و به کمک حلال استونیتریل) حاصل شد. همچنین کاتالیست M9-GO بعد از ۹ مرتبه، بازیابی بعد از واکنش استخراج-اکسایش، فعالیت و پایداری خوبی نشان داد. اثر مساحت سطح، قطر حفرات و اسیدیته کاتالیست‌ها بر عملکرد فعالیت گوگردزدایی اکسایشی نیز بررسی شد و نتایج نشان داد که هرچه میزان مساحت سطح، تخلخل و اسیدیته کاتالیست بیش‌تر باشد راندمان فرایند گوگردزدایی اکسایشی ارتقا می‌یابد.

کلمات کلیدی: میعانات گازی، گوگردزدایی اکسایشی، مولیبدن سولفید، اکسید گرافن

* rashidiam@ripi.ir

مقدمه

در حال حاضر تولید میعانات گازی در سطح جهان بیش از ۳۵۰ میلیون تن در سال است که از این میزان، بیش از ۳۵ درصد آن در خاورمیانه تولید می‌شود و سهم ایران در تولید میعانات گازی در حدود بیش از ۷ درصد کل جهان است. با بهره‌برداری از پنج فاز پارس جنوبی، میزان تولید میعانات گازی تقریباً ۴۰ هزار بشکه در روز است. با توجه به اینکه منابع هیدروکربنی موجود؛ نفت و گاز؛ در سطح جهانی و به‌خصوص در کشور ایران دارای مقادیر زیادی ترکیبات گوگردی هستند، استفاده از این ذخایر سوختی با مشکلاتی توأم شده است [۶ و ۱]. از طرفی با بهره‌برداری روزافزون از مخازن که به‌تدریج باعث بالا رفتن ترکیبات گوگرددار در نفت خام می‌شود. همچنین تولید بیش‌تر از مخازن ترش با توجه به توافقنامه معاوضه نفت خام ترش با کشورهای همسایه به‌تدریج بر غلظت ترکیبات گوگرددار خوراک پالایشگاه‌های کشور افزوده می‌شود. لذا با توجه به فقر ارزش حرارتی گازترش تولیدی استفاده از فرایندهای جداسازی ترکیبات گوگردی از فرایندهای نفتی بیش‌ازپیش ضرورت پیدا می‌کند. فرایندهای نفتی همانند بنزین، نفتا، گازوئیل و همچنین میعانات گازی که دارای مقادیر زیادی ترکیبات گوگردی هستند را نمی‌توان بدون جداسازی (شیرین‌سازی) مورد استفاده قرار داد؛ لذا بر اساس محدودیت‌های ایجاد شده در استانداردهای جدید محیط‌زیستی، لازم است برای کاهش آلودگی ناشی از ترکیبات گوگرددار شامل تیول، سولفیدها، تیوفن‌ها، الکیل تیوفن‌ها، تتراهیدروتیوفن، تیوفنول، بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن، الکیل بنزوتیوفن و الکیل دی بنزو تیوفن‌ها در سوخت‌ها از فرایندهای گوگردزدایی مناسب استفاده می‌شود [۳ و ۱۰].

اهمیت گوگردزدایی از سوخت‌هایی مانند نفت، گازوئیل، بنزین و دیگر فراورده‌های نفتی به دلایل زیر است:

- بسیاری از کاتالیزورهای دیگر واحدهای تبدیل فراورده‌های نفتی به گوگرد حساس بوده و باعث مسموم شدن و غیرفعال شدن سطح کاتالیست می‌شود.
- وجود ترکیبات گوگرددار در ترکیبات نفتی باعث خوردگی فراوان در تجهیزات پالایش می‌شود [۱۱ و ۱۴].
- ترکیبات گوگردی موجود در فراورده‌های نفتی در هنگام سوختن، باعث تولید سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد می‌شوند که از طریق آگروز اتومبیل‌ها و دودکش کارخانه‌ها وارد محیط‌زیست می‌شوند و این پدیده از نظر محیط‌زیستی مطلوب نیست. استانداردهای کنترل آلودگی هوا اجازه نمی‌دهند مقدار گوگرد موجود در سوخت‌ها از مقدار معینی بالاتر رود و درنتیجه امکان صادرات فراورده‌های سوختی با آلاینده‌گی بالا را غیرممکن می‌سازد.

یکی از روش‌های بسیار مؤثر در فرایند گوگردزدایی، روش گوگردزدایی اکسایشی (ODS) است [۱۳ و ۱۶] که از مزایای این روش:

-عدم نیاز به گاز هیدروژن در فرایند گوگردزدایی اکسایشی

-شرایط عملیاتی ملایم (فشار اتمسفریک و دمای پایین)

-سرمایه اولیه کم‌تر

-مصرف انرژی پایین‌تر

-بازدهی بالای فرایند در تبدیل و حذف ترکیبات حلقوی گوگردی

با توجه به مجموعه دلایل ذکر شده، پالایشگاه‌ها برای حذف ترکیبات گوگردی موجود در فراورده‌های نفتی نظیر میعانات گازی باید روش‌های مناسب در جهت اجرای فرایندهای گوگردزدایی در نظر بگیرند.

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی شامل دو مرحله است: مرحله اول اکسیداسیون ترکیبات گوگردی موجود در سوخت و مرحله بعد جداسازی سولفون‌ها به یکی از روش‌های معمول، ازجمله جداسازی استخراجی با حلال یا جذب سطحی توسط جاذب‌های جامد انجام می‌شود [۱۷]. برای اکسایش ترکیبات گوگردی، از اکسیدکننده‌هایی مانند پراکسیدهای آلی، هیدرو پراکسیدها، نمک‌های پراکسید، اکسید نیتروژن، اکسیژن (O_2)، هیدروژن پراکسید و تتراپتیل هیدروژن پراکسید، ازون استفاده می‌شود [۱۸ و ۲۱]. کاتالیست‌های مورد استفاده در روش اکسیداسیون دو نوع هستند: الف) کاتالیست‌های مایع (همگن) که ازجمله پرکاربردترین آن‌ها فرمیک اسید و نیتریک اسید هستند. ب) کاتالیست‌های جامد (ناهمگن) ازجمله ساختارهای ژئولیت هستند [۲۲ و ۲۴]. بسیاری از شرکت‌های معروف ازجمله BP, ESSO, Gulf Oil, Sell Oil, Texaco و Unipure فعالیت‌های خود را در این زمینه، طی سال‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ آغاز کردند [۲۵ و ۲۶].

چن و همکاران [۲۷]، مطالعه‌ای را در زمینه سولفورزدایی اکسایشی با استفاده از کاتالیست VO_2 از دی‌بنزوتیوفن (DBT) انجام داده‌اند که در دمای $72^\circ C$ طی مدت ۲ ساعت، به میزان ۹۰ درصد این ترکیب را حذف کرده است.

شی و همکاران [۲۸]، مطالعه‌ای را در زمینه سولفورزدایی اکسایشی با استفاده از کاتالیست $(NH_4)_5H_6PV_8Mo_4O_{40}$ از سوخت مدل شامل دی‌بنزوتیوفن (DBT)، بنزوتیوفن (BT) و ۴ و ۶ دی‌متیل بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) در حضور اکسیدکننده اکسیژن انجام شده است که میزان گوگرد سوخت مدل را از ۵۰۰ ppm به زیر ۱ ppm داده است. وی و همکاران [۲۹]، مطالعه‌ای را در زمینه سولفورزدایی اکسایشی با استفاده از کاتالیست Co/KIT6 از دی‌بنزوتیوفن (DBT) را انجام داده‌اند که در دمای $93^\circ C$ در مدت ۴۰ دقیقه، به میزان ۹۸ درصد این ترکیب را حذف کرده است.

در این تحقیق، برای اولین بار کاتالیست نانوکامپوزیتی مولیبدن دی‌سولفید با گرافن اکسید (MoS_2/GO)، با استفاده از روش اولتراسونیک سنتز شده است که این نانوکاتالیست دارای سایت‌های فعال کاتالیستی روی بستر گرافن اکسید بوده و سبب افزایش عملکرد فرایند گوگردزدایی اکسایشی خوراک میعانات گازی می‌شود. سپس در طی فرایند گوگردزدایی اکسایشی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده را بررسی کرده و سپس کاتالیست بهینه انتخاب و برای ملایم کردن شرایط عملیاتی مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین پایداری کاتالیست و نیز مکانیسم فرایند گوگردزدایی اکسایشی با استفاده از نانوکاتالیست کامپوزیتی MoS_2/GO بررسی گردیده است.

۲- روش تجربی

۲-۱- خوراک مورد استفاده

در این تحقیق، از خوراک‌های مدل دی‌بنزوتیوفن با میزان گوگرد ۸۰۰ ppm ساخته شده است و همچنین خوراک میعانات گازی پالایشگاه پارس جنوبی (فاز سوم) به عنوان خوراک حقیقی برای ارزیابی کاتالیست‌های تهیه شده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفتند که مشخصات و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن متعاقباً در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- خواص فیزیکی شیمیایی میعانات گازی پارس جنوبی

Specification of sour gas condensate (feed)			
(نتیجه آزمون)	(روش)	(واحد)	(آزمون)
-	ASTM D-86	°C	رنج تقطیر
44.6			IBP
50.3			5%
58.1			10%
64.5			15%
70.9			20%
83.8			30%
97.4			40%
111.2			50%
125.4			60%
142.3			70%
164.8			80%
179.9			85%
201			90%
229.9			95%
284.4			FBP
0.7266	ASTM D287		Sp.Gr 60/60F (دانسیته)
63.24	ASTM D288		API (چگالی)
8.27	ASTM D 323	Psi	RVP (فشار بخار)
3 hour, 37.8°C, 3a	ASTM D 130	class	Cu Corrosion (خوردگی فلز مس)
2850	ASTM D4294	ppm	Total Sulfur (میزان سولفور کل)

۲-۲ سنتز کاتالیست‌های نانوکامپوزیتی MoS₂/GO

کاتالیست‌های موردنظر که شامل کاتالیست نانوکامپوزیت مولیبدن دی‌سولفید/گرافن اکسید با استفاده از مواد اولیه مولیبدن دی‌سولفید بالک، پلی وینیل کلراید و گرافن اکسید (سنتز شده به روش هامرز) به روش اولتراسونیک سنتز شدند که روش سنتز و آنالیزهای ویژگی‌سنجی آن‌ها در مطالعه قبلی [۱۷] ارائه شده است.

ابتدا مقداری پودر سولفید مولیبدن بالک را به اتانول حاوی مقادیر مختلف پلی وینیل پیرولیدین (PVP) اضافه می‌شود و مخلوط حاصل تحت اولتراسونیک پروب‌دار با شدت ۵۰ Hz به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۵۰°C قرار می‌گیرد تا به‌طور همگن و یکنواخت نانوساختارهای مولیبدن در محلول حاصل پراکنده شوند. سپس حجم مشخصی از گرافن اکسید که با استفاده از روش هامرز ساخته شده است به محلول نانوساختار سولفید مولیبدن به‌دست آمده اضافه می‌شود و به مدت ۱۵ دقیقه تحت اولتراسونیک با شدت ۵۰ Hz قرار می‌گیرد تا لایه‌های گرافن اکسید به‌طور یکنواخت

مابین نانوذرات سولفید مولیبدن قرار گیرد. پس از آن، نانوکامپوزیت به دست آمده با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه جمع آوری و با آب دیونیزه/ اتانول شسته شد. سرانجام، محصول جمع آوری شده در آون در دمای °C ۶۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و در دمای °C ۸۰۰ به مدت ۳ ساعت تحت گاز نیتروژن کلسینه شد.

در این قسمت، نسبت وزنی PVP به فلز Mo مقدار ثابت و برابر ۵ در نظر گرفته شده است و میزان بارگذاری فلز Mo در جدول ۲ نشان می دهد.

جدول ۲- سنتز کاتالیست های نانوکامپوزیتی MoS₂/GO

کاتالیست	Mo loading (wt%)	Mo:PVP	Method
M5-GO	۵	۱:۵	اولتراسونیک
M9-GO	۹	۱:۵	اولتراسونیک
M13-GO	۱۳	۱:۵	اولتراسونیک
M17-GO	۱۷	۱:۵	اولتراسونیک
M20-GO	۲۰	۱:۵	اولتراسونیک

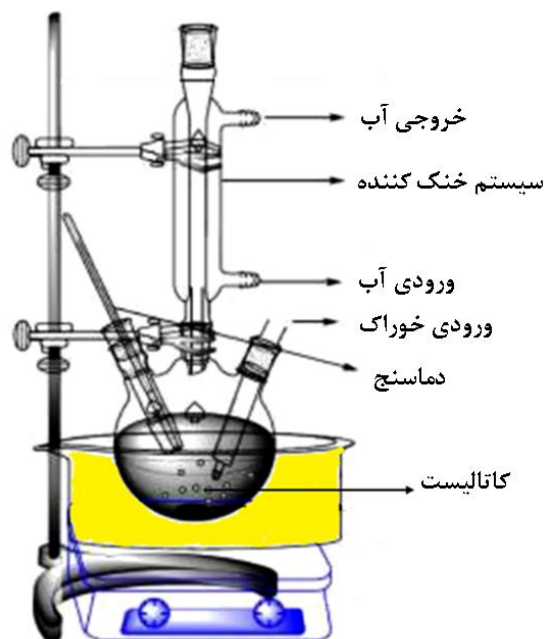
۲-۳- آنالیز مشخصه یابی

آنالیز پراش اشعه ایکس توسط دستگاه XRD مدل D5000 با لامپ Cu/K α به طول موج ۰/۱۵۴۱۸ آنکستروم انجام شد. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوفومتر مدل TEKSAN مجهز به حس گر CCD طیف رامان طیف رامان گرفته شد. آنالیز جذب فیزیکی BET روی نمونه ها با استفاده از دستگاه ASAP-2010 صورت گرفت. اسیدیت کاتالیست و قابلیت احیای کاتالیست به ترتیب با استفاده از نمودارهای NH₃-TPD و آنالیز TPR توسط دستگاه (Micrometritics 2900) مجهز به حس گر TCD اندازه گیری شده است. آنالیز طیف نگاری فتوالکترون پرتوی ایکس توسط دستگاه XPS مدل PHI 5000 VersaProbe صورت گرفت. همچنین از دستگاه رامان با مدل SENTERRA-BRUKER, Germany برای انجام آنالیز رامان استفاده شد.

اندازه گیری میزان گوگرد توسط دستگاه X-ray fluorescence spectrometry مدل RX-360SH صورت گرفت. همچنین میزان مولیبدن با استفاده از آنالیز طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی با مدل (ICP-OES: VISTA- PRO model) اندازه گیری شد.

۲-۴- سامانه ارزیابی راکتوری گوگردزدایی-اکسایشی

برای ارزیابی و مقایسه فعالیت نانوکاتالیست های سنتزی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی پارس جنوبی، ست آپ آزمایشگاهی طراحی شد. شماتیک سامانه ارزیابی راکتوری در شکل ۱ نمایش داده شده است که شامل تجهیزات فرآیندی نظیر بالن سه دهانه، ترمومتر، سیستم رفلکس است.



شکل ۱- سامانه ارزیابی راکتوری گوگردزایی اکسایشی-کاتالیستی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز مشخصه یابی کاتالیست ها

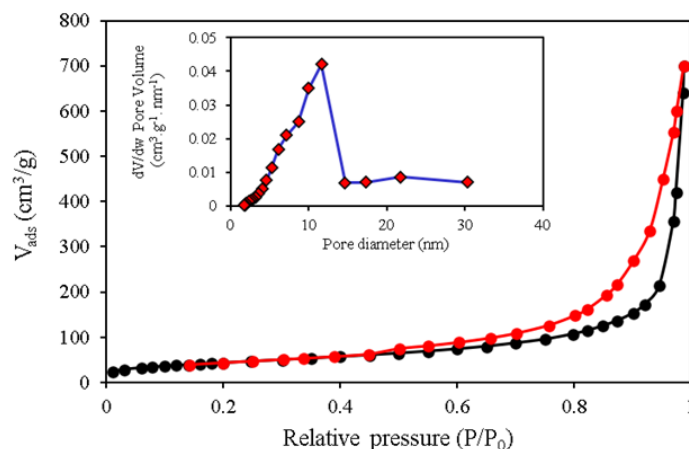
جدول ۳ خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست های نانوکامپوزیتی شامل میزان فلز مولیبدن، سطح، حجم تخلخل، قطر حفرات و میزان اسیدیته نانوکامپوزیت های سنتز شده نشان می دهد. می توان دریافت با افزایش میزان بیش تر بارگذاری فلز مولیبدن، میزان سطح، حجم حفرات و قطر حفرات تغییر می یابد و میزان اسیدیته نانوکاتالیست ها به طور کلی افزایش داشته است. به طور کلی نانوکامپوزیت های M9-GO و M13-GO با بیش ترین میزان اسیدیته نانوکاتالیست و سطح مناسب به ترتیب ۹ و ۱۳ درصد فلز مولیبدن دارند که نانوکامپوزیت M9-GO با میزان فلز مولیبدن بهینه (۹ درصد وزنی) است.

جدول ۳- خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست های نانوکامپوزیتی سنتز شده با استفاده از سیستم اولتراسونیک

Catalyst	Mo loading (wt. %)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Acidity mmol NH ₃ /g
GO	0	355	1.05	14.03	-
M5-GO	5	332	1.1	13.50	1.1
M 9-GO	9	324	1.05	11.03	1.7
M13-GO	13	315	1.30	9.23	1.8
M17-GO	17	309	1.10	7.60	1.7
M20-GO	20	260	1.15	6.40	1.6

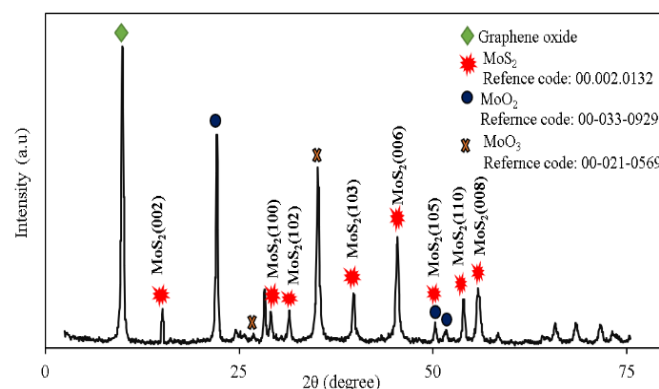
شکل ۲، نمودارهای ایزوترم جذب-واحد با نیتروژن نانوکامپوزیت M9-GO نشان داده شده است که بر اساس طبقه بندی آیوپاک ایزوترم این نانو کامپوزیت از نوع IV است که تأییدکننده مزوحفره بودن نانوکاتالیست سنتز شده است و همچنین حلقه پسماند ایزوترم از نوع H₃ است که مزوحفره های تیغه ای شکل را با اندازه غیریکنواخت پیشنهاد

می‌دهد [۳۰]. همچنین، حلقه پسماند به ساختار صفحه‌ای شکل، مربوط می‌شود که ساختار لایه‌ای نانوکاتالیست را تأیید می‌کند. همچنین در این شکل، نمودار اندازه حفرات نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان داده شده است.



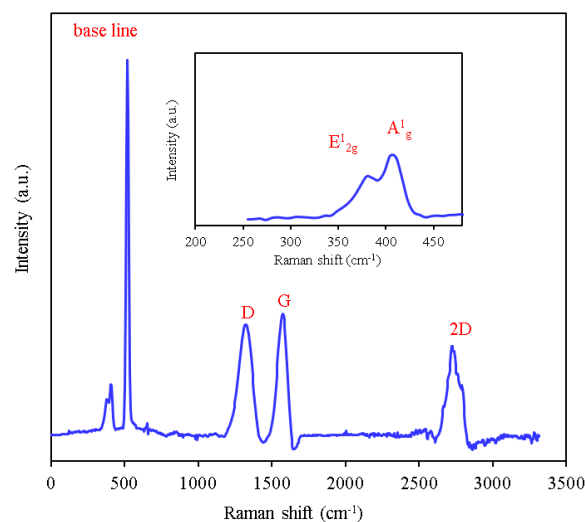
شکل ۲- ایزوترم‌های جذب-واجذب و توزیع اندازه حفرات نانوکامپوزیت M9-GO

در شکل ۳، طیف XRD نانوکامپوزیتی سولفید مولیبدن با گرافن اکساید (M9-GO) سنتز شده (شامل ۹ درصد وزنی مولیبدن بارگذاری شده روی سطح گرافن اکسید)، مشاهده می‌شود. پیکی در زاویه $12/5^\circ$ است که فاصله بین لایه‌ها (d-spacing) برابر $0/8$ نانومتر است و با پیک XRD اکسید گرافن، مطابقت دارد [۱۷]. تعداد لایه‌ها برابر ۹ تا و ارتفاع لایه‌ها برابر ۱۰ نانومتر است که با استفاده از معادله‌های d-spacing و Scherrer محاسبه می‌شود. لازم به ذکر است که فاصله d-spacing گرافیت حدود $0/335$ نانومتر است [۳۱]. درحالی‌که فاصله d-spacing در گرافن اکسید، حدود $2/38$ برابر بیشتر از گرافیت بود که به تشکیل گروه‌های حاوی اکسیژن مانند هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل، روی سطح اکسید گرافن، بستگی دارد [۱۷]. پیک‌هایی در زاویه‌های $5/0^\circ$ ، $6/5^\circ$ ، $58/5^\circ$ ، $50/0^\circ$ ، $39/5^\circ$ ، $31/5^\circ$ ، $30/4^\circ$ ، $14/5^\circ$ مربوط به ساختار MoO_2 ، پیک‌هایی در زاویه $2\theta = 26/5^\circ$ ، $35/0^\circ$ مربوط به ساختار MoO_3 و همچنین پیک‌هایی در زاویه $2\theta = 23/5^\circ$ ، $53/1^\circ$ ، $50/0^\circ$ مربوط به ساختار هگزاگونال MoS_2 است [۱۷]. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود شدت پیک مربوط به سولفید مولیبدن، نسبت به نمونه بالک سولفید مولیبدن پایین‌تر است و قله ($0/2$)، کمی به سمت چپ جابه‌جا شده است، که می‌توان به افزایش فاصله بین لایه‌ها طبق قانون براگ و کاهش ابعاد در جهت محور c این نانوساختار نسبت داد؛ بنابراین، نتایج XRD نشان می‌دهد که فاصله لایه‌ای از ساختار سولفید مولیبدن پس از فرایند لایه‌برداری شیمیایی گسترش یافته است و ضخامت لایه‌های آن می‌تواند کاهش یابد.



شکل ۳- طیف XRD نمونه نانوکاتالیست سولفید مولیبدن هیبریدی با اکسید گرافن (M9-GO)

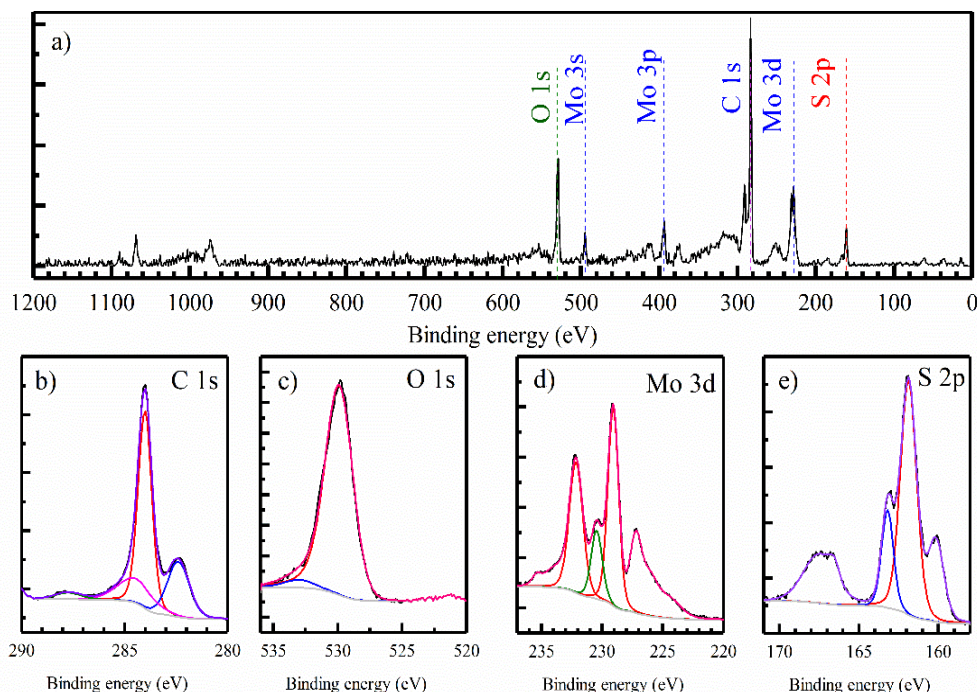
در شکل ۴، طیف رامان نانوکامپوزیت MoS₂/GO نشان می‌دهد که پیک‌هایی که در طول‌موج‌های ۳۸۲ و ۴۰۷ نانومتر مشاهده می‌شود ناشی از لرزش E₁g و لرزش A₁g نانوساختار MoS₂ است [۳۲] و پیک‌های مربوط به ۱۳۴۰، ۱۶۰۰ و ۲۶۰۰ نانومتر مربوط به گرافن اکسید است. پیکی که در طول‌موج ۱۳۴۰ نانومتر مشاهده می‌شود مربوط به D-bond است که نشان‌دهنده نقص و عیوب ساختاری در گرافن اکسید است، پیکی که در طول‌موج ۱۶۰۰ نانومتر ظاهر می‌شود مربوط به G-bond است که نشان‌دهنده ساختار گرافیت گرافن اکسید است و هر چه شدت I_D/I_G بالاتر باشد میزان نقص ساختاری و گروه‌های عاملی بیش‌تر است. پیکی که در طول‌موج ۲۶۰۰ نانومتر ظاهر می‌شود مربوط به 2D یا G* بوده که ساختار مکمل G است و هر چه نسبت I_{2D}/I_G بیش‌تر باشد تعداد لایه‌های گرافن اکسید کم‌تر است و اگر بالاتر از ۱/۵ باشد گرافن اکسید تک‌لایه است که در اینجا نشان‌دهنده کم‌لایه بودن گرافن اکسید (سه تا پنج لایه) است [۳۳].



شکل ۴- طیف رامان نمونه نانوکاتالیست سولفید مولیبدن هیبریدی با اکسیدگرافن (M9-GO)

در شکل ۵، طیف XPS نانوکامپوزیت M9-GO نشان داده شده است. عناصر کربن، اکسیژن، مولیبدن و گوگرد با مقدار کمی ناخالصی در طیف مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۵b) نشان داده شده است، می‌توان پیک اصلی طیف C1s در انرژی ۲۸۴eV را به پیوندهای C-C با هیبرید sp² در GO نسبت داد. چهار پیک ظاهر شده در ۲۸۲/۴eV، ۲۸۴/۰، ۲۸۴/۵ و ۲۸۷/۷ به ترتیب مربوط به پیوندهای GO-MoS₂ (۶/۸٪)، C-C (۸۹/۷٪)، C=O (۵۳/۲٪) و OC=O (۰/۹۷٪) است. در طیف O 1s، هیچ نشانه‌ای برای تشکیل پیوند شیمیایی بین اکسیژن موجود در GO و نانوساختار MoS₂ وجود ندارد (شکل ۴c-۴). در طیف مولیبدن، 3d_{5/2} (۲۲۹/۱ eV) و 3d_{3/2} (در ۲۳۲/۱ eV)، ناشی از حالت Mo⁴⁺ (شکل ۵d) است. در طیف گوگرد، S2p_{3/2} (۱۶۱/۹ eV) و S2p_{1/2} (۱۶۳/۲eV)، مربوط به حالت S²⁻ (شکل ۵e) بوده که تمامی این یافته‌ها در توافق با داده‌های XPS استاندارد MoS₂ است [۳۴ و ۳۶]. همچنین، نسبت استوکیومتری S:Mo در نانوکامپوزیت برابر با ۲، اندازه‌گیری شده است. پیک‌هایی در طیف‌های Mo 3d، S 2p و C1s نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی بین اتم‌های کربن در نانوساختار GO و نانوساختار MoS₂ است [۱۷].

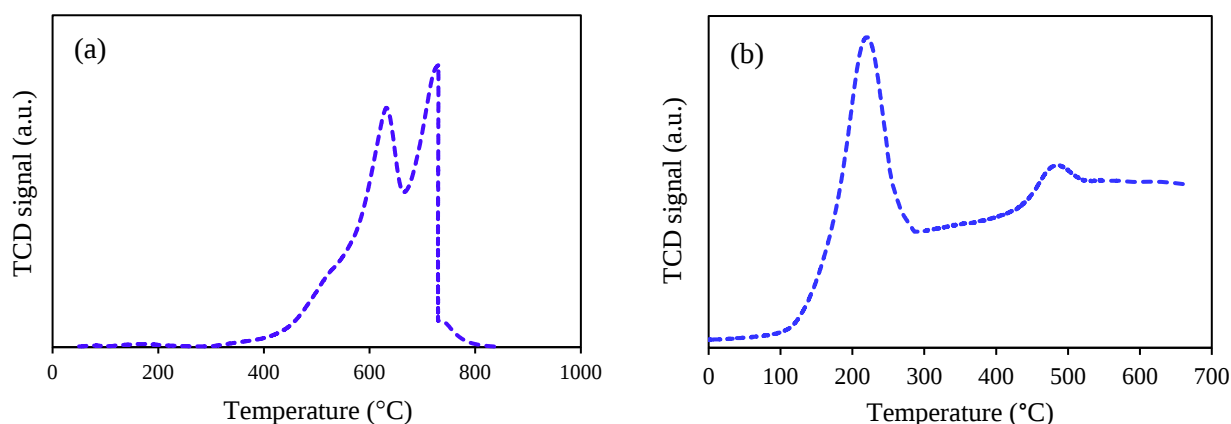
باین‌حال، نام‌گذاری و تشخیص مرجع این قله‌ها به‌صورت جداگانه کار پیچیده‌ای است. خطای ناشی از محدودیت‌های آزمایشگاهی و روش‌های تجزیه و تحلیل، حدود ۵٪ برآورد می‌شود.



شکل ۵- طیف XPS نمونه نانوکاتالیست سولفید مولیبدن هیبریدی با اکسیدگرافن (M9-GO)

پروفایل NH_3 -TPD نانوکامپوزیت M9-GO در شکل ۶a مشاهده می‌شود. پیک‌هایی که در دمای بالای 500°C وجود دارد، نشان دهنده وجود سایت‌های اسیدی قوی زیاد در نانوکامپوزیت M9-GO است. این اسیدیته بالاتر سبب جذب ترکیبات گوگرددار بیش‌تر روی سطح سایت‌های فعال اسیدی شده و واکنش‌های گوگردزایی بهتر صورت می‌گیرد [۱۸].

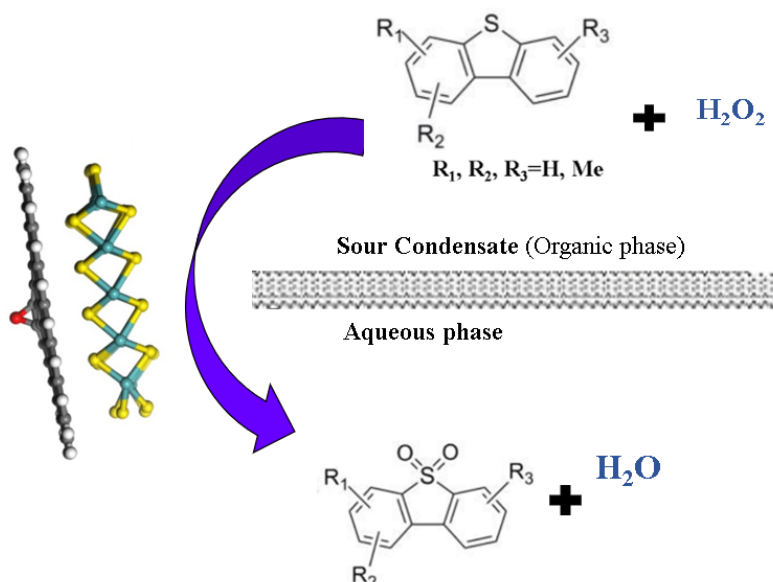
پروفایل NH_3 -TPR نانوکامپوزیت M9-GO در شکل ۶b مشاهده می‌شود. این پروفایل دارای دو پیک در محدوده دمایی $150-550^\circ\text{C}$ است. اولین پیک در محدوده $150-300^\circ\text{C}$ مربوط به کاهش گروه‌های S^{2-} از لبه‌های MoS_2 و همچنین گوگردهای اضافی روی سطح نانوکامپوزیت است. پیک دوم در محدوده دمایی $436-550^\circ\text{C}$ ، مربوط به کاهش فاز فلزی Mo^{6+} به Mo^{4+} است [۲۰].



شکل ۶- (a) پروفایل NH_3 -TPD نانوکامپوزیت M9-GO، (b) پروفایل NH_3 -TPR نانوکامپوزیت M9-GO

۲-۳- مکانیسم گوگردزدایی اکسایشی با استفاده از نانوکاتالیست کامپوزیتی مولیبدن سولفید گرافن اکسید (MoS₂/GO)

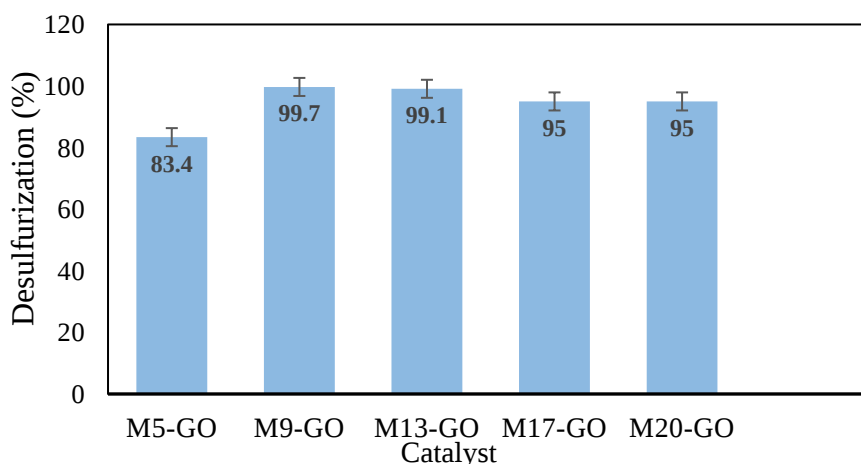
میعانات گازی دارای ترکیبات گوگردی مختلفی است (کل اجزای گوگرد: ۲۸۵۰ ppm) که حاوی سولفید هیدروژن، تیول ها (مرکاپتان)، تیوفن و همچنین تیوفن های حلقه متراکم مانند DBT هستند که بخش عمده ای از ترکیبات گوگرد را تشکیل می دهند [۳۷]. در شکل ۷، یک مسیر واکنش قابل قبول برای نانوکاتالیست کامپوزیتی MoS₂/GO در فرآیند ODS نشان داده شده است. بر اساس نتایج مقالات [۳۷]، مکانیسم اکسیداسیون کاتالیزوری اجزای گوگرد توسط نانوصفحات MoS₂ صورت می گیرد که پیوند اتم های گوگرد در جاهای خالی گوگرد در ساختار MoS₂ متصل می شوند. سپس شکست پیوند تیول S-H همولیتیک منجر به تولید یک پیوند Mo-S می شود؛ بنابراین، سولفیدهای آلی بر روی سطح کاتالیزور MoS₂/GO جذب شدند و سولفیدها با H₂O₂ واکنش دادند و توسط سایت های فعال به کاتالیزور MoS₂/GO با سرعت زیاد کاتالیز می شود. H₂O₂ می تواند خود را تجزیه کند و رادیکال های رادیکال سوپراکسید (O²⁻) و رادیکال هیدروکسیل (OH) را در این واکنش تولید کند. H₂O₂ می تواند با سطح کاتالیزور MoS₂/GO تعامل کند تا حالت واسطه فعال را تشکیل دهد که بر اساس گزارش های دیگری است که به عنوان یک واسطه پراکسومتالیک در نظر گرفته می شود [۳۸]. همچنین، واسطه های پراکسومتالیک با فعالیت بالاتر می توانند اجزای گوگرد را به سولفوکسید یا سولفون در فرآیند اکسیداسیون تبدیل کنند [۳۹]. MoS₂/GO ظرفیت اکسیداسیون بالاتری را با پراکسید هیدروژن نشان می دهد، جذب سولفیدهای آلی را توسعه داده و واکنش اکسیداسیون را به دلیل اثر H₂O₂ تسهیل می کند. در M9-GO علاوه بر این، با توجه به نتایج، افزایش در قطبیت سولفیدهای آلی پس از اکسیداسیون به گونه های سولفونی به حذف از میعانات به فاز آلی قطبی کمک کرد و در فاز آلی قطبی به شکل سولفون تثبیت می شود (شکل ۷).



شکل ۷- مکانیسم انجام واکنش گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگرد دار بر روی سطح نانوکاتالیست کامپوزیتی MoS₂/GO

۳-۳- تست عملکرد کاتالیست سنتزی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی

با توجه به بررسی اولیه راندمان فرایند گوگردزدایی با استفاده از سوخت مدل دی‌بنزوتیوفن روی کاتالیست‌ها جدول ۲ بالاترین راندمان مربوط به کاتالیست M9/GO بوده است (۹۹/۷ درصد) که در شرایط آزمایشگاهی مشابه آزموده شده است (شکل ۸). همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده شده است اثر مساحت سطح، قطر حفره‌ها و اسیدیته کاتالیست‌ها نیز بررسی شده است و نتایج نشان می‌دهد که هرچه میزان مساحت سطح، تخلخل و اسیدیته کاتالیست بیش‌تر باشد راندمان فرایند گوگردزدایی اکسایشی ارتقا می‌یابد.



شکل ۸- نتایج آزمون عملکرد کاتالیست‌های نانوکامپوزیت سولفید مولیبدن-گرافن اکساید (M-GO) در فرایند

سولفورزدایی اکسایشی برای خوراک‌های مدل دی‌بنزوتیوفن (دمای 75°C ، میزان اکسنده ۵ wt. %، مدت زمان ۶۰ min و به کمک حلال استخراجی استونیتریل)

بنابراین شرایط مختلف عملیاتی فرایند گوگردزدایی اکسایشی را روی این کاتالیست به شرح زیر بررسی شد: اثر مقدار کاتالیست بر روی حذف ترکیب گوگردار در شکل ۹a نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی کاتالیست از ۱ تا ۳ درصد، حذف گوگرد افزایش می‌یابد ولی با افزایش بیش‌تر مقدار کاتالیست باعث کاهش حذف گوگرد می‌شود. دلیل این روند این است که با افزایش مقدار کاتالیست، غلظت گونه‌های فعال کاتالیست در محیط واکنش افزایش یافته که باعث می‌شود در یک زمان واحد، تعداد بیش‌تری از مولکول‌های گوگردار اکسید شوند و در نتیجه واکنش با سرعت بیش‌تری به سمت کامل شدن می‌رود. از طرف دیگر بخشی از ترکیبات گوگردار روی سطح نانوکاتالیست جذب می‌شود که این امر سبب حذف ترکیبات گوگردار بیش‌تری از سوخت می‌شود. ولی از طرف دیگر، افزایش مقدار کاتالیست، باعث افزایش تجزیه اکسیدانت (H_2O_2) می‌شود. در نتیجه غلظت اکسیژن فعال برای کاتالیست کاهش می‌یابد که باعث کاهش اکسایش ترکیبات گوگردار می‌شود. در صورت کم شدن غلظت اکسیدانت فعال در محیط واکنش، حذف گوگرد بیش‌تر از طریق جذب صورت می‌گیرد. با توجه به اینکه هدف گوگردزدایی از طریق اکسایش بود، مقدار ۳ درصد وزنی به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در شکل ۹b، اثر دما بر واکنش گوگردزدایی در محدوده 100°C – 25°C بررسی شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود حذف ترکیب گوگردار از دمای 75°C – 30°C افزایش می‌یابد سپس در دمای بالاتر از 75°C کاهش می‌یابد. این روند به دلیل آن است که مولیبدن و بسیاری از اکسیدهای فلزات واسطه می‌توانند تجزیه ازون را تسریع کنند. با

افزایش دما فعالیت کاتالیست سولفید مولیبدن، افزایش می‌یابد و سرعت واکنش گوگردزدایی بیش‌تر می‌شود ولی از طرف دیگر دمای بالاتر باعث افزایش سرعت تجزیه آب‌اکسیژنه می‌شود و در نتیجه باعث کاهش غلظت آب‌اکسیژنه در محیط واکنش می‌شود و سرعت واکنش گوگردزدایی کاهش می‌یابد. همچنین کاتالیست M9-GO، به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، می‌تواند به‌عنوان جاذب عمل کند. در دمای بالا فرآیند نامطلوب و اجذب، ترکیبات گوگرددار از روی سطح کاتالیست نیز می‌تواند اتفاق بیفتد که باعث کاهش گوگردزدایی می‌شود.

باتوجه به این‌که ایجاد دمای بالا در فرآیندهای صنعتی هزینه‌بر است و همچنین دمای بالا باعث کاهش طول عمر تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده می‌شود، تلاش می‌شود که فرآیندهای صنعتی را در دماهای پایین انجام دهند. از آنجاکه در دماهای پایین، بسیاری از واکنش‌ها از سرعت مناسب برخوردار نیستند، تحقیقات زیادی برای تهیه کاتالیست‌های مناسب در حال انجام است و کاتالیست‌هایی که فرآیند موردنظر را در دمای پایین‌تری انجام دهند، مناسب هستند. یکی از مزیت‌های مهم کاتالیست M9-GO، حذف گوگرد در دمای پایین‌تر و زمان کوتاه‌تر است.

مدت‌زمان واکنش، پارامتر مهمی در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی است. همان‌طور که در شکل ۹c مشاهده می‌گردد با افزایش زمان تا ۱/۵ ساعت میزان راندمان فرآیند گوگردزدایی افزایش می‌یابد و با گذشت زمان بیش‌تر تغییر زیادی در راندمان فرآیند گوگردزدایی مشاهده نمی‌شود. در نتیجه زمان ۱/۵ ساعت، زمان بهینه برای فرآیند گوگردزدایی اکسایشی برای کاتالیست نانو کامپوزیت M9-GO است.

به‌منظور بررسی اثر حلال استخراج کننده بر روی حذف ترکیبات گوگرددار به‌وسیله کاتالیست M9-GO، حلال‌های قطبی مختلفی مورد استفاده قرار گرفت. حلال‌های استفاده شده عبارت‌اند استونیتریل (CH_3CN)، متانول، دی‌متیل فرمالدهید (DMF)، پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰ (PEG-400) و H_2O است. با توجه به این‌که کاتالیست M9-GO به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح خود طبیعت آب‌دوستی دارد، بیش‌تر در فاز قطبی باقی می‌ماند به همین دلیل فرآیند استخراج-اکسایش در دو مرحله انجام می‌شود. ابتدا ترکیبات گوگرددار توسط حلال استخراج کننده از فاز سوخت جدا شده و وارد فاز قطبی می‌شوند سپس در تماس با کاتالیست قرار می‌گیرند و اکسید می‌شوند. محصولات حاصل از اکسایش (سولفون‌ها) به دلیل قطبیت زیاد در فاز قطبی باقی می‌مانند [۴۰].

با توجه به شکل ۹d، مشاهده می‌کنیم که در فرآیند استخراج، میزان استخراج با نسبت حجمی ۱ : ۱ حلال / سوخت در دمای ۲۹۳ K به ترتیب:

$\text{CH}_3\text{CN} > \text{DMF} > \text{PEG 400} > \text{MeOH} > \text{H}_2\text{O}$ است بر اساس نتایج، در صورت استفاده از حلال‌هایی با قطبیت بالا، میزان حذف ترکیبات گوگرددار افزایش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده از آزمایش استخراج-اکسایش هم‌زمان نشان می‌دهد که میزان حذف ترکیبات گوگرددار در حلال‌های DMF و CH_3CN تا حدودی باهم برابر است و در حلال آب و متانول از همه کم‌تر است.

با توجه به اینکه در حلال قطبی پروتون‌دار آب و متانول میزان حذف از همه کم‌تر بوده می‌توان نتیجه گرفت که واکنش ODS انجام شده از طریق مکانیسم هسته‌دوستی پیش رفته است زیرا حلال‌های قطبی پروتون‌دار از طریق برهم‌کنش با هسته‌دوست، از سرعت واکنش می‌کاهند.

در بین حلال‌های قطبی بدون پروتون، حلالی که ثابت دی‌الکتریک بالاتری دارد باعث جدایی بهتر بارها در محیط واکنش می‌گردد در نتیجه واکنش با سرعت بیش‌تری انجام می‌شود. استونیتریل با ثابت دی‌الکتریک ۳۷/۵ و دی‌متیل فرمالدهید با ثابت دی‌الکتریک ۳۶/۷ بالاترین فرآیند واکنش و استخراجی را دارند. ولی استونیتریل دارای فعالیت

بالایی در واکنش گوگردزدایی اکسایشی است و دارای نقطه جوش پایینی است (82°C) است که از دمای جوش سولفون‌های آروماتیک فاصله زیادی دارد، در نتیجه بازیابی و جداسازی این محلول از سولفون‌های آروماتیک فاصله زیادی دارد، در نتیجه بازیابی و جداسازی این حلال از سولفون‌های تولید شده به راحتی از طریق تقطیر قابل انجام است؛ بنابراین استونیتریل در این فرآیند به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.

برای بررسی مقدار اثر مقدار حلال استخراج کننده، نسبت‌های حجمی مختلفی از سوخت/حلال استخراج کننده در آزمایش استخراج- اکسایش، مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۴). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش حجم حلال استخراج کننده نسبت به حجم سوخت، میزان حذف ترکیب گوگرددار افزایش یافته است که به دلیل استخراج بیش‌تر ترکیب گوگرددار از طریق حلال است. از طرف دیگر با افزایش حجم حلال استخراج کننده، علاوه بر افزایش استخراج ترکیب گوگرددار، موجب افزایش استخراج ترکیبات دیگر موجود در سوخت می‌شود که باعث از دست رفتن حجم زیادی از سوخت می‌شود. علاوه بر این افزایش حلال استخراج کننده موجب نفوذ حلال به داخل سوخت می‌شود و باعث بروز مشکلاتی هنگام مصرف سوخت می‌شود.

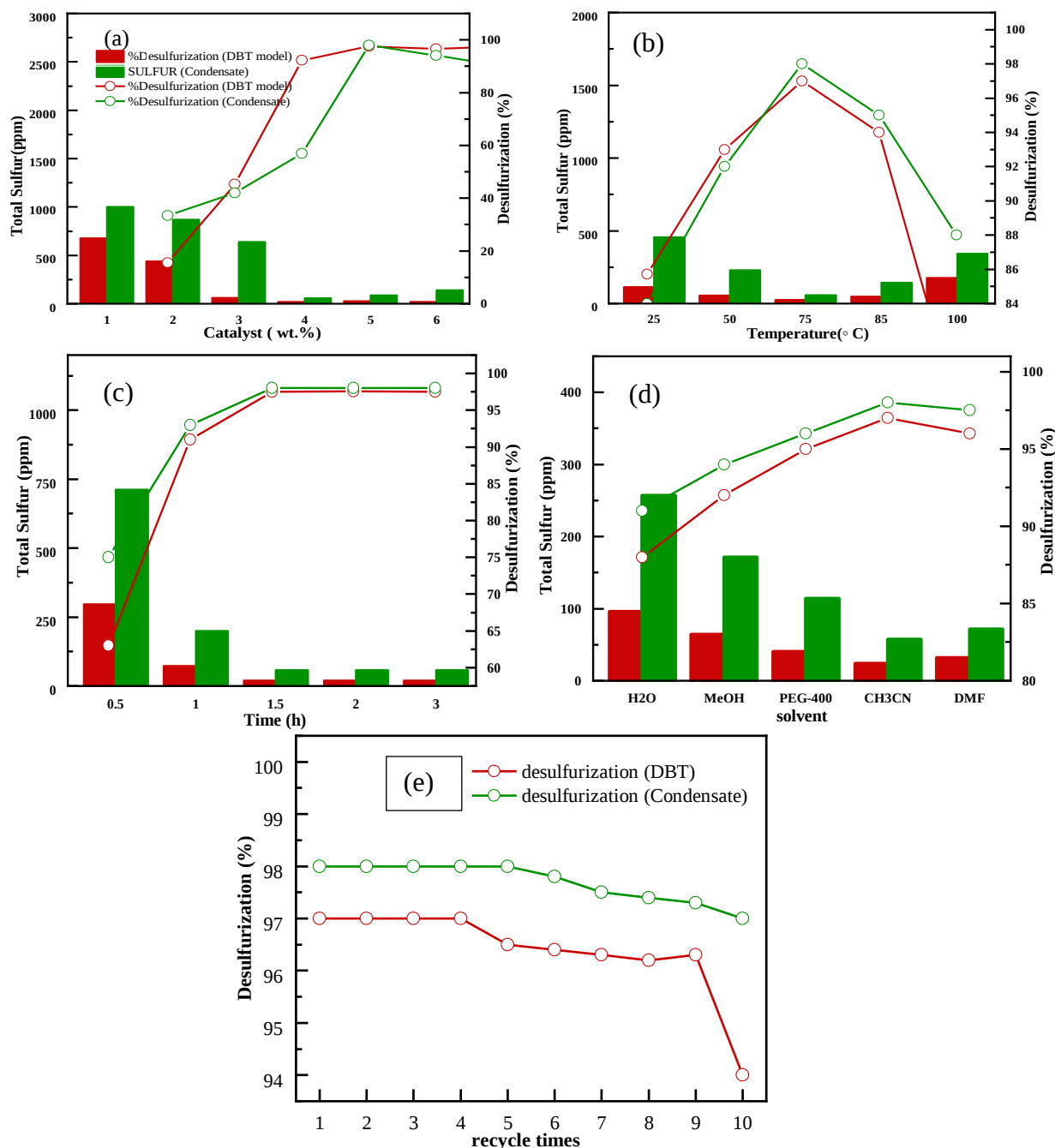
بنابراین مقدار حلال استخراج کننده نسبت به سوخت کم‌ترین مقدار باشد. همان‌طوری که جدول ۴، مشاهده می‌کنیم با افزایش حلال استخراج کننده از نسبت سوخت / حلال استخراج کننده ۲ : ۱ به ۱ : ۱، میزان حذف ترکیب گوگرددار به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا نکرده است. به همین دلیل نسبت ۲ : ۱ به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد.

جدول ۴- اثر نسبت حجمی نسبت سوخت/ حلال استخراج کننده بر روی حذف ترکیبات گوگرددار اکسید شده با

استفاده از حلال CH_3CN (شرایط: $T=75^{\circ}\text{C}$, $\text{time}=1.5\text{h}$, $\text{catalyst}=3\text{wt.}\%$)

Fuel: Solvent	Desulfurization (%) DBT model	Desulfurization (%) Condensate
1:1	97.55	98
1:2	97.35	98
1:3	91.7	96.4

در شکل ۹e، پایداری کاتالیست بررسی شده است. با توجه به روش گزارش شده در فصل سوم کاتالیست بازیابی شد و مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طوری که مشاهده می‌کنیم تا نهمین چرخه بازیابی، میزان حذف ترکیب گوگرددار بالای ۸۵٪ است. با توجه به اینکه بازیابی بدون شستشو انجام شد، این کاهش در میزان حذف می‌تواند به دلیل تجمع ترکیبات گوگرددار جذب شده بر روی سطح کاتالیست و همچنین تجمع سولفون تولید شده در چرخه‌های قبلی در طول کانال‌ها و حفره‌های نانوکاتالیست بوده که این عامل باعث کاهش مساحت سطح کلی در دسترس توسط ترکیب گوگرددار شده است. کاتالیست M9-GO بعد از نهمین مرتبه، بازیابی بعد از واکنش استخراج- اکسایش، هنوز فعالیت خوبی دارد و حذف ترکیب گوگرددار به مقدار زیادی کاهش پیدا نکرده است و این نشان می‌دهد که کاتالیست نانوکامپوزیت M9-GO پایداری مناسبی دارد.



شکل ۹- نتایج آزمون عملکرد کاتالیست نانوکامپوزیت سولفید مولیبدن- گرافن اکساید (M9-GO) در فرایند ODS برای خوراک‌های مدل DBT و میعانات گازی پارس جنوبی

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، برای اولین بار نانوکاتالیست کامپوزیتی MoS₂/GO به روش اولتراسونیک سنتز شده و با آنالیزهای XRD، BET، Raman، EDS شناسایی شده است. گوگردزدایی اکسایشی کاتالیستی سوخت میعانات گازی پارس جنوبی در حضور این نانوکاتالیست کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج بسیار کاربردی و جالب توجهی حاصل شده است. با بررسی نتایج آزمایش‌ها مشخص شد که افزایش بیش‌ازحد دما و عامل اکسنده به دلیل تولید محصول جانبی آب و غیرفعال شدن کاتالیست سبب افت راندمان گوگردزدایی می‌گردد. با توجه به نتایج به‌دست



آمده، کاتالیست مذکور قادر به حذف ترکیبات گوگردی سوخت میعانات گازی پارس جنوبی تا میزان ۹۸٪ در شرایط بهینه، دمای ۷۵°C، میزان اکسنده ۳wt. % و مدت زمان ۹۰ دقیقه و به کمک حلال استخراجی استونیتریل بوده است. نتایج آزمون‌های پایداری بیانگر عدم تأثیر زیاد ترکیبات هیدروکربنی غیرگوگردی موجود در سوخت روی غیرفعال شدن کاتالیست بوده است؛ بنابراین در کنار بازدهی بالا، یکی از محاسن عملیاتی این تحقیق پایداری کاتالیست پس از ۹ بار بازیابی بوده است.

۵- منابع

- [1] Kouravand S., Kermani A., Clean power production by simultaneous reduction of NO_x and SO_x contaminants using Mazut Nano-Emulsion and wet flue gas desulfurization. *J Clean Prod* Vol. 201, 2018, pp. 229-235.
- [2] Liu X., Li X., Yan Z., Facile route to prepare bimodal mesoporous γ -Al₂O₃ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst, *Journal of Appl Catal B Environ*, Vol. 121, 2012, pp. 50-56.
- [3] Tanimu A., Alhooshani K., Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis. *Energy and Fuels*. Vol.33, 2019, pp. 2810–38.
- [4] Yu Shi., Gang Wang., Jinlin Mei., Chengkun Xiao., Di Hu., Aocheng Wang., Yidong Song YN., Guiyuan Jiang and AD. The Influence of Pore Structure and Acidity on the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over NiMo-Supported Catalysts.pdf. *ACS Omega* Vol.5, 2020, pp. 15576–15585.
- [5] Bataille F., Lemberon JL., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire M, et al. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *J Catal*, Vol.191, 2000, pp. 409–22.
- [6] Rashidi F., Sasaki T., Rashidi A.M., Nemati Kharat A. JKJ. Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity. *J Catal*, Vol.299, 2013, pp.321–335.
- [7] Hajjar Z., Kazemeini M., Rashidi A., Bazmi M., Graphene based catalysts for deep hydrodesulfurization of naphtha and diesel fuels: A physiochemical study. *Fuel*, Vol.165, 2016, pp. 468–76.
- [8] Xu J, Guo Y, Huang T, Fan Y. Hexamethonium bromide-assisted synthesis of CoMo/graphene catalysts for selective hydrodesulfurization. *Appl Catal B Environ*, Vol. 244, 2019, pp.385–395.
- [9] Soltanali S., Mohaddecy SRS., Mashayekhi M., Rashidzadeh M., Catalytic upgrading of heavy naphtha to gasoline: Simultaneous operation of reforming and desulfurization in the absence of hydrogen. *J Environ Chem Eng*, Vol.8, 2020, pp.1045-1049.
- [10] Mahmoudabadi ZS., Tavasoli A., Rashidi A., Esrafil M., Catalytic activity of synthesized 2D MoS₂/graphene nanohybrids for the hydrodesulfurization of SRLGO: experimental and DFT study. *Environ Sci Pollut Res*, Vol. 28, 2021, pp. 5978–90.
- [11] Dan Sun., Delai Ye., Ping Liu., Yougen Tang., Jun Guo LW., Wang and H. MoS₂/Graphene Nanosheets from Commercial Bulky MoS₂ and Graphite as Anode Materials for High Rate Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*, Vol. 8, 2017, pp. 17023-83.
- [12] Ning Liu., Xuzhen Wang., Wenya Xu., Han Hu., Jingjing Liang JQ., Microwave-assisted synthesis of MoS₂/graphene nanocomposites for efficient hydrodesulfurization. *Fuel*, Vol. 119, 2014, pp. 163–169.
- [13] M. LSBLAM., Bieloshapka MBMJZPJL., Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena*, Vol. 195, 2014, pp. 145–54.

- [14] Yu Jing., Edwin O., Ortiz-Quiles a., Carlos R. Cabrera., Zhongfang Chen., Zhou Z., Layer-by-Layer Hybrids of MoS₂ and Reduced Graphene Oxide for Lithium Ion Batteries. *Electrochim Acta.*, Vol. 147, 2014, pp. 392–400.
- [15] Changgu Lee., Huguen Yan., Louis E. Brus., Tony F. Heinz., James Hone and SR. Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano*, Vol.4, 2010, pp. 2695–700.
- [16] Akhavan O., The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets, *Carbon N Y*, Vol.48, 2010, pp. 509– 519.
- [17] Z.S. Mahmoudabadi., A. Rashidi., A. Tavasoli., M. Esrafil., M. Panahi., M. Askarieh., S. Khodabakhshi., Ultrasonication-assisted synthesis of 2D porous MoS₂/GO nanocomposite catalysts as high-performance hydrodesulfurization catalysts of vacuum gasoil: Experimental and DFT study, *Ultrason. Sonochem.* Vol.74, 2021, pp. 1055-58.
- [18] Hossain MN., Park HC., Choi HS., A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil. *Catalysts*, Vol.9, 2019, pp.229-235.
- [19] Ma C., Dai B., Liu P., Zhou N., Shi A., Ban L., et al. Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction. *J Ind Eng Chem*, Vol.20, 2014, pp. 2769–74.
- [20] Li X., Qi H., Zhou W., Xu W., Sun Y. Efficient catalytic performance of tetra-alkyl orthotitanates for the oxidative desulfurization of dibenzothiophene at room temperature. *Comptes Rendus Chim*, Vol.22, 2019, pp. 321–6.
- [21] Vallés-García C., Santiago-Portillo A., Álvaro M., Navalón S., García H. MIL-101 (Cr)-NO₂ as efficient catalyst for the aerobic oxidation of thiophenols and the oxidative desulfurization of dibenzothiophenes. *Appl Catal A Gen*, Vol.590, 2020, pp. 117340-48.
- [22] S. W. Li., J.-R. Li., Y. Gao., L.-L. Liang., R.-L. Zhang., J. Zhao, Metal modified heteropolyacid incorporated into porous materials for a highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen, *Journal of Fuel*, Vol.197, 2017, pp. 551–561.
- [23] C. Yang., K. Zhao., Y. Cheng., G. Zeng., M. Zhang., J. Shao., L. Lu., Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve, *Sep. Purif. Technol.* Vol.163, 2016, pp. 153–161.
- [24] D. Bunthid., P. Prasassarakich., N. Hinchiranan., Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H₂O₂/pyrolysis char system, *Fuel*. Vol.89, 2010, pp. 2617–2622.
- [25] M. Te, C. Fairbridge., Z. Ring., Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems, *Appl. Catal. A Gen.* Vol.219, 2001, pp. 267–280.
- [26] H. Mirhoseini., M. Taghdiri., Extractive oxidation desulfurization of sulfur-containing model fuel using hexamine–phosphotungstate hybrid as effective heterogeneous catalyst, *Fuel*. Vol.167, 2016, pp. 60–67.
- [27] K. Chen., N. Liu., M. Zhang., D. Wang., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over monoclinic VO₂ phase-transition catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* Vol.212, 2017, pp. 32–40.
- [28] M. Shi., D. Zhang., X. Yu., Y. Li., X. Wang., W. Yang., Deep oxidative desulfurization catalyzed by (NH₄)₅H₆PV₈Mo₄O₄₀ using molecular oxygen as an oxidant, *Fuel Processing Technology*, Vol.160, 2017, pp. 136-142.
- [29] S. Wei., H. He., Y. Cheng., C. Yang., G. Zeng., L. Kang., H. Qian., C. Zhu., Preparation, characterization, and catalytic performances of cobalt catalysts supported on KIT-6 silicas in oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Fuel*, Vol.200, 2017, pp. 11-21.



- [30] J. Liu., Z. Zeng., X. Cao., G. Lu., L.H. Wang., Q.L. Fan., W. Huang., H. Zhang., Preparation of MoS₂-Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites for Flexible Nonvolatile Rewritable Memory Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes, *Small*, Vol.8, 2012, pp.3517-3522.
- [31] L. Ding., Y. Zheng., Z. Zhang., Z. Ring., J. Chen., Hydrotreating of light cycled oil using WNi/Al₂O₃ catalysts containing zeolite beta and/or chemically treated zeolite Y, *Journal of Catalysis*, Vol.241, 2006, pp. 435-445.
- [32] Kim T-H., Jeon EK., Ko Y., Jang BY., Kim B-S., Song H-K., Enlarging the d-spacing of graphite and polarizing its surface charge for driving lithium ions fast. *J Mater Chem A*, Vol.2, 2014, pp. 7600-5.
- [33] Li H., Zhang Q., Yap CCR., Tay BK., Edwin THT., Olivier A., et al. From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Adv Funct Mater*, Vol.22, 2012, pp. 1385-90.
- [34] Struchkov NS., Kondrashov VA., Rozanov RY., Nevolin VK., Research and development of the method of graphene oxide thin films local reduction by modulated laser irradiation. *J. Phys. Conf. Ser*, Vol.816, 2017, pp. 1201-4.
- [35] Kondekar NP., Boebinger MG., Woods E V., McDowell MT. In situ XPS investigation of transformations at crystallographically oriented MoS₂ interfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*, Vol.9, 2017, pp. 32394-404.
- [36] Baker MA., Gilmore R., Lenardi C., Gissler W., XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS₂ and determination of MoS_x stoichiometry from Mo and S peak positions. *Appl Surf Sci*, Vol.150, 1999, pp. 255-62.
- [37] Mahmoudabadi ZS., Rashidi A., Yousefi M., Synthesis of 2D-porous MoS₂ as a nanocatalyst for oxidative desulfurization of sour gas condensate: Process parameters optimization based on the Levenberg-Marquardt algorithm. *J Environ Chem Eng*, Vol.9, 2021, pp. 105200-7.
- [38] S.I. Kim., S.I. Woo., Effect of sulfiding temperatures on the formation of sulfides of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃, *Applied catalysis*, Vol.74, 1991, pp. 109-123.
- [39] G. McGarvey., S. Kasztelan., An investigation of the reduction behavior of MoS₂/Al₂O₃ and the subsequent detection of hydrogen on the surface, *Journal of Catalysis*, Vol.148, 1994, pp. 149-156.
- [40] B. Scheffer., N. Dekker., P. Mangnus., J. Moulijn., A temperature-programmed reduction study of sulfided CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol.121, 1990, pp. 31-46.