

# استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با مایعات یونی جهت حذف ترکیبات گوگردی آروماتیک بنزین

پژوهش نفت

سال بیست و دوم

شماره ۷۰

صفحه ۸۴-۷۷، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۱/۱۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۲/۱۱

طاهره پورصابری\*، مصطفی حسینی سعدی، کامران ترکستانی و الهام کریمی زند  
پژوهشگاه صنعت نفت، گروه تجزیه و ارزیابی مواد

poursaberit@ripi.ir

واژه‌های کلیدی: مایع یونی، مگنتایت، بنزین، گوگردزدایی

چکیده

در سال‌های اخیر قوانین سخت گیرانه‌ای جهت کاهش میزان گوگرد در سوخت‌ها به تصویب رسیده است. فناوری استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در حذف آلاینده‌ها حرکت جدیدی است که نسبت به روش‌های قبلی اقتصادی‌تر و کارآمدتر می‌باشد. در این تحقیق، نانوجاذب مغناطیسی جدیدی از طریق اصلاح سطح نانوذرات اکسید آهن توسط مایع یونی سنتز گردید و جهت حذف مغناطیسی ترکیبات گوگردی آروماتیک از بنزین مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. خصوصیات نانوجاذب توسط روش‌های پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی گردید. در ادامه، عوامل مؤثر بر فرآیند گوگردزدایی بهینه شد و تحت شرایط بهینه، مطالعات بر روی یک نفت الگو و یک نمونه واقعی انجام شد. نتایج نشان داد که مایع یونی تثبیت شده، قابلیت حذف ترکیبات گوگردی آروماتیک را دارا بوده و یک جاذب مناسب جهت گوگردزدایی عمیق محسوب می‌شود. نانوجاذب استفاده شده از طریق اعمال میدان مغناطیسی و شستشو با حلال تتراکلریدکربن قابلیت احیا شدن و استفاده مجدد را داراست.

مقدمه

آلودگی هوای ایجاد شده ناشی از ترکیبات گوگردی موجود در سوخت‌ها یکی از مشکلات جدی است که دنیا با آن روبروست. با وضع قوانین زیست محیطی سخت‌گیرانه، در سال‌های اخیر توجه زیادی به گوگردزدایی عمیق از بنزین و گازوییل شده است. روش متداول گوگردزدایی، هیدرودی‌سولفوریزاسیون<sup>۱</sup> است که به علت برخی محدودیت‌ها [۱] باعث ظهور فناوری‌های نوین گوگردزدایی از جمله استخراج، رسوب‌دهی، گوگردزدایی اکسایشی، جذب سطحی، گوگردزدایی زیستی و ... شده است [۲-۷]. اساس روش گوگردزدایی استخراجی این است که در یک حلال مناسب، ترکیبات گوگردی حلالیت بهتری نسبت به هیدروکربن‌ها خواهند داشت. در این رویکرد، مایعات یونی توجه خاصی را به خود معطوف کرده‌اند [۳، ۸-۱۴].

1. Hydrodesulfurization: (HDS)

### تجهیزات

طیف XRD نمونه‌های جامد در محدوده  $2\theta$  از  $5-80^\circ$  درجه با استفاده از پراش سنج PW-1840 ساخت شرکت فیلیپس<sup>۳</sup> با تابش Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1/54178 \text{ \AA}$ ) گرفته شد. اندازه نانوذرات با دستگاه TEM مدل EM 900 از شرکت زیس<sup>۴</sup> بررسی شد. طیف‌های FTIR با طیف سنج مدل ورتکس<sup>۵</sup> ۷۰ ساخت شرکت بروکر<sup>۶</sup> گرفته شدند. میزان گوگرد توسط دستگاه آنالیزور گوگردی مدل vario trace انجام شد.

### سننر نانوجاذب

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی از روش هم‌رسوبی شیمیایی بهبود یافته طبق روش مایتی<sup>۷</sup> و آگراوال<sup>۸</sup> استفاده شد [۲۱]. برای این منظور نمک‌های کلرید فریک شش آب و کلرید فروس چهار آب به نسبت ۲:۱ در آب دیونیزه حل شده و محلول حاصل تحت جو نیتروژن و دمای  $80^\circ \text{C}$  به مدت یک ساعت هم‌زده شد. در این حال آمونیاک به صورت قطره‌ای به محلول اضافه شد و یک ساعت دیگر تحت جو نیتروژن، هم‌زده شد. سپس این محلول تا دمای اتاق خنک شده و نانوذرات رسوب کرده با آب داغ شسته شدند و توسط آهن‌ربای خارجی جدا گردیدند. در مرحله بعد نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در محلول ۱:۱ اتانول-آب پراکنده شده و تحت نیتروژن APTES به نسبت مولی APTES به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ۴:۱ اضافه شد. محلول تا دمای اتاق سرد شد و نانوذرات اصلاح شده با APTES با آهن‌ربا جدا گردید. سپس با اتانول و آب مقطر شسته شده و در دمای  $70^\circ \text{C}$  در خلا خشک شدند. به منظور عامل‌دار کردن نانوذرات توسط مایع یونی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$  و DCHC به یک بالن ته گرد حاوی DMF تحت نیتروژن اضافه می‌شود. مایع یونی کربوکسیله که از واکنش بین N-متیل ایمیدازول و ۴-کلروبوئتیریک به دست آمده در DMF حل شده و قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شد. مخلوط در دمای  $140^\circ \text{C}$  به مدت ۸ ساعت رفلاکس شد [۲۲] و نانوذرات

مایعات یونی که به عنوان حلال‌های سبز نامیده می‌شوند، دارای خواص فیزیکوشیمیایی بی‌نظیری مانند فشار بخار جزئی، هدایت الکتریکی بالا، مایع بودن در محدوده وسیع دمایی و حلالیت مناسب می‌باشند [۱۵ و ۱۶]. اگرچه از مایعات یونی در زمینه‌های مختلفی استفاده شده، اما کاربرد عملیاتی آنها تحت تاثیر عواملی نظیر جداسازی و بازیابی مجدد و همچنین استفاده از مقادیر نسبتاً بالا و جنبه اقتصادی مسأله محدود می‌گردد. برای حل این مشکل در سال‌های اخیر استفاده از «مایعات یونی نگهداری شده» مطرح شده است [۱۷].

جداسازی مغناطیسی توسط نانوذرات اکسید آهن نظیر مگنتایت  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  راه حل امید بخشی را ارائه می‌دهد؛ چراکه با استفاده از یک آهن‌ربا، نانوذرات به سادگی از محلول جدا می‌شوند. از سوی دیگر امکان اصلاح و عامل‌دار کردن این نانوذرات با ترکیباتی که به طور انتخابی گونه مورد نظر را از محیط جذب می‌نمایند، ابزار توانمندی را جهت جداسازی آلاینده‌ها فراهم آورده است [۱۸-۲۰].

در این تحقیق قدرت استخراج مایع یونی با توانایی جداسازی نانوذرات مغناطیسی توسط آهن‌ربا ترکیب شده و نانوجاذب جدیدی متشکل از هسته مغناطیسی مگنتایت و پوسته مایع یونی سنتز شد. از این نانوجاذب برای حذف ترکیبات گوگردی از بنزین استفاده گردید. در ابتدا یک نفت الگو تهیه و عوامل تاثیرگذار بهینه شدند؛ سپس عملکرد نانوجاذب در یک نمونه بنزین واقعی آزمایش شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

کلرید فریک شش آب  $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، کلرید فروس چهار آب  $(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، دی کلرومتان (DCM)، N و N-دی متیل فرم‌امید (DMF)، دی سیکلو هگزیل کربو دی ایمید (DCHC)، متانول و آمونیاک از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. سدیم تترافلوئوروبورات، N-متیل ایمیدازول و ۴-کلروبوئتیریک اسید از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. لازم به ذکر است که کلیه مواد شیمیایی با درجه تجزیه‌ای<sup>۲</sup> تهیه شدند.

1. Supported Ionic Liquid
2. Analytical Grade
3. Philips
4. Zeiss
5. Vertex
6. Bruker
7. Maity
8. Agrawal

که نشان می‌دهد طی عامل‌دار شدن، هسته مغناطیسی پایدار بوده است.

تصویر نانوجاذب سنتز شده توسط TEM بررسی شد (شکل ۳) و طبق نتیجه محاسبات نرم‌افزار دستگاه، اندازه متوسط ذرات ۵۴ nm تعیین گردید. همچنین هسته‌های سیاه رنگ در میان پوسته شفاف به وضوح قابل مشاهده است. برای اثبات اینکه مایع یونی به سطح نانوذره پیوند زده شده است، طیف FTIR نانوجاذب گرفته شد که در شکل ۴ رسم شده است. نوار جذبی قوی مشاهده شده در  $580\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به پیوند Fe-O مگنتایت است. نوارهای جذبی در  $2930\text{ cm}^{-1}$  و  $2862\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H گروه پروپیل آمین APTES می‌باشد. از آنجایی که شبکه سیلیکایی از طریق پیوند Fe-O-Si به سطح ذرات می‌چسبد، ورود APTES به سطح نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با مشاهده نوارهای  $1030\text{ cm}^{-1}$  و  $1115\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به Si-O-Si و Si-O-H می‌باشند، اثبات می‌شود. دو نوار موجود در  $3445\text{ cm}^{-1}$  و  $1640\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب می‌توانند مربوط به ارتعاش کششی N-H و ارتعاش خمشی  $\text{NH}_2$  باشند. طیف FTIR پیکی در  $1689\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که مربوط به نوار کششی گروه آمید می‌باشد. این پیک اثبات می‌کند که مایع یونی به طور کووالانسی و از طریق تشکیل پیوند آمیدی بین گروه‌های آمینی APTES و گروه‌های کربوکسیلیک مایع یونی به سطح نانوذرات چسبیده است.

این نانوذرات توسط  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{IL}$  جدا شدند. این نانوذرات توسط اتانول و آب مقطر گرم شسته و در خلأ خشک شدند. مراحل فرآیند اصلاح سطح در شکل ۱ نشان داده شده است. **فرآیند جذب**

برای تهیه نفت الگو، از محلول تیوفن در هپتان استفاده شد که میزان گوگرد این محلول ۱۵۰ ppm بود. با مخلوط کردن نانوجاذب با این محلول بررسی‌ها انجام شد. در یک ظرف دردار ۱۰ mL از نفت الگو و ۱۰۰ mg پودر نانوجاذب اضافه شد. ظرف در دمای اتاق و با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۱۵ min تکان داده شد. قبل از اندازه‌گیری، جاذب توسط آهن‌ریبا جدا گردید. بازده حذف گوگرد طبق معادله ۱ محاسبه می‌شود:

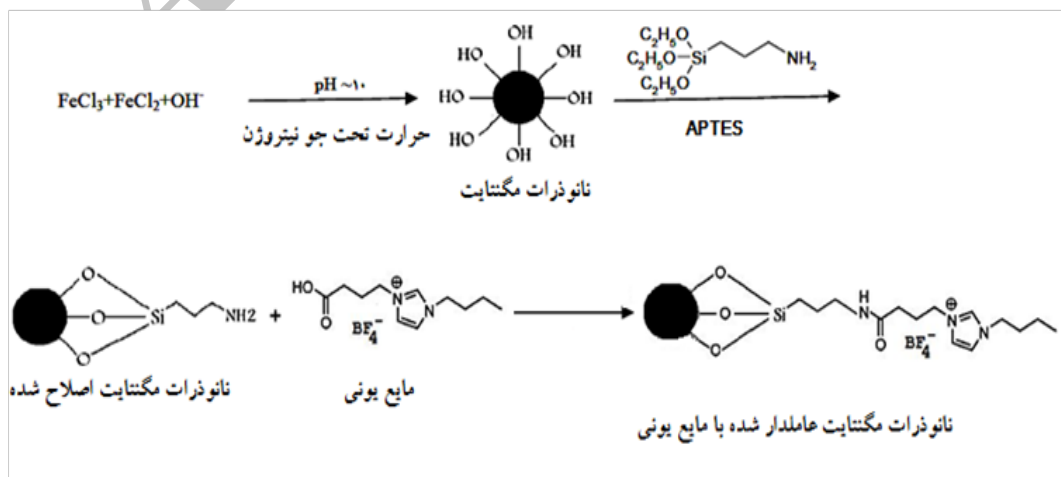
$$(1) \quad \text{بازده حذف گوگرد (\%)} = \left[ \frac{C_0 - C_R}{C_0} \right] \times 100$$

که  $C_0$  و  $C_R$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی گوگرد قبل و پس از جداسازی می‌باشند.

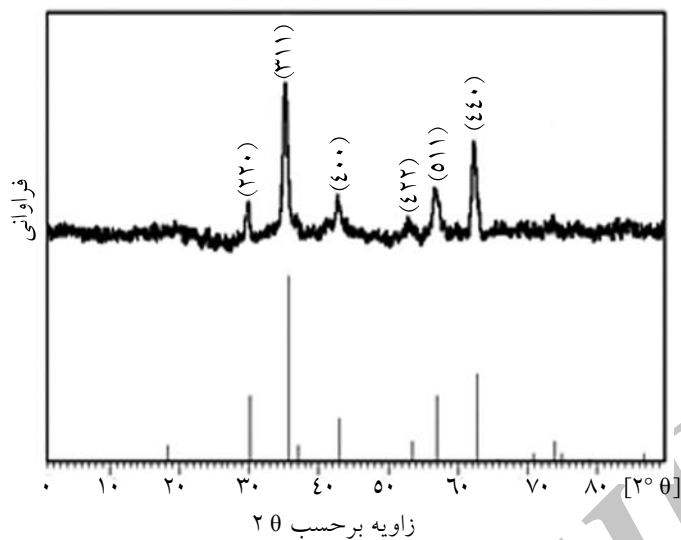
## نتایج و بحث

### بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتز شده

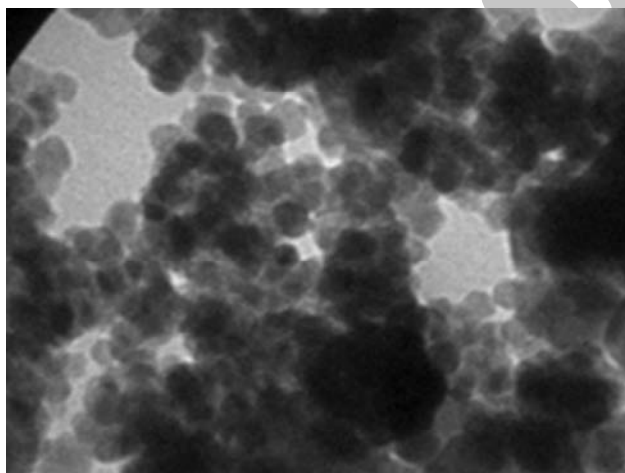
به منظور بررسی خلوص فاز، طیف XRD نانو جاذب گرفته شد (شکل ۲) و با طیف مرجع مگنتایت (کارت شماره ۱۹-۶۲۹) از کمیته مشترک استانداردهای پراش پودری (JCPDS)<sup>(۱)</sup> مقایسه گردید. طیف XRD نانوجاذب سنتز شده همخوانی خوبی با طیف  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  استاندارد داشت



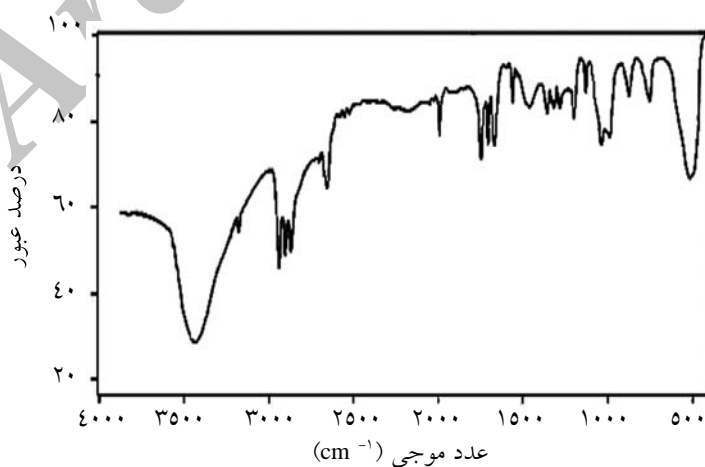
شکل ۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با مایع یونی



شکل ۲- طیف XRD نانوجاذب سنتز شده



شکل ۳- تصویر TEM نانوجاذب سنتز شده



شکل ۴- طیف FTIR نانوجاذب سنتز شده

ایمیدازولیوم)،  $1604 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی پیوند C-H هتروآروماتیک)،  $858 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش داخل صفحه C-H حلقه ایمیدازولیوم)،  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی

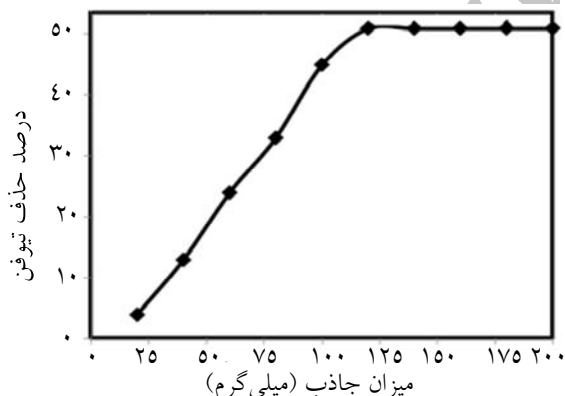
به دلیل اتصال مایع یونی، طیف مادون قرمز پیک‌هایی را در  $1175 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش دگردیسی C-H حلقه ایمیدازولیوم)،  $1290 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش متقارن C-H حلقه

تیوفن با تتراکلریدکربن به دست آمد (جدول ۱). پس از نخستین احیا، مطالعات جذب تکرار گردید. سپس نانوجاذب مجدداً بازیابی و استفاده شد. پس از چهار تکرار متوالی، میزان حذف تیوفن تغییر چندانی نداشت (کمتر از ۵٪) اما در تکرار پنجم، ۱۱٪ کاهش در عملکرد نانوجاذب مشاهده شد (شکل ۷). بنابراین امکان بازیافت و استفاده مکرر از این نانوجاذب وجود دارد.

#### مطالعات حذف

##### گوگردزایی از نفت الگو

به منظور بررسی کارکرد نانوجاذب پیشنهادی، حذف تیوفن از نفت الگو تحت شرایط بهینه بررسی شد و مشخص گردید که میزان تیوفن آن از ۱۵۰ mg/L به ۷۳ mg/L کاهش یافت (۵۱/۳٪). نتایج گوگردزایی چند مرحله‌ای نشان داد که میزان گوگرد بعد از پنج مرحله استخراج به ۱۰ mg/L کاهش می‌یابد؛ در نتیجه می‌توان از این نانوجاذب در گوگردزایی عمیق بنزین استفاده کرد.



شکل ۶- اثر میزان نانوجاذب بر حذف گوگرد

C-N و C-C حلقه ایمیدازولیوم،  $2815 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی  $\text{N-CH}_2$ )،  $3145 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی  $\text{sp}^2 \text{ C-H}$  بخش ایمیدازولی)،  $750 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی  $\text{BF}_4$ ) و  $1030 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی پیوندهای B-F در  $\text{BF}_4$ ) نشان می‌دهد.

#### مطالعات گوگردزایی

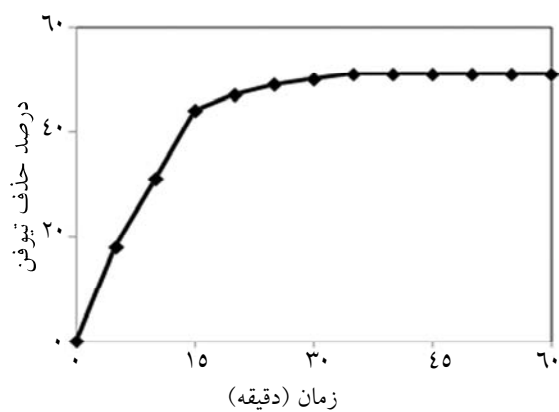
##### بهینه سازی عوامل مؤثر

وابستگی زمانی حذف گوگرد از نفت الگو به مدت ۶۰ min بررسی و نتایج آن در شکل ۵ رسم شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، زمان تماس بهینه ۱۵ min است.

اثر میزان جاذب (۲۰-۲۰۰ mg) بر حذف گوگرد بررسی شد. همان گونه که در شکل ۶ دیده می‌شود افزایش میزان جاذب، درصد حذف گوگرد را افزایش می‌دهد و این میزان در ۱۲۰ mg از جاذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد.

##### امکان استفاده مجدد از نانوجاذب

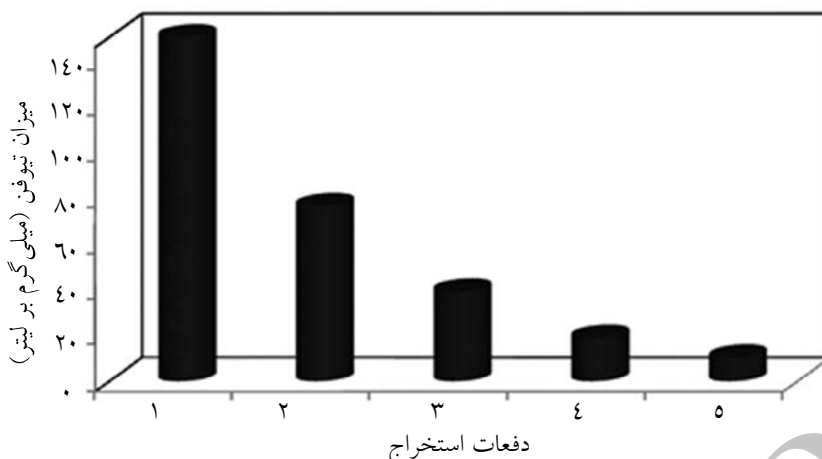
برای استفاده مکرر از نانوجاذب پیشنهادی لازم است تیوفن‌های جذب شده تحت شرایط مناسب واجذب شوند. در این تحقیق، واجذب تیوفن با حلال‌های آلی مختلف به عنوان شوینده انجام شد و بیشترین بازیافت



شکل ۵- اثر زمان تماس بر حذف گوگرد

جدول ۱- داده‌های واجذب تیوفن با استفاده از حلال‌های آلی مختلف به عنوان شوینده

حلال‌های آلی	درصد بازیافت تیوفن
تولوئن	۹۲/۳
کلروفرم	۹۴/۲
متانول	۸۷/۵
تتراکلریدکربن	۹۸/۳



شکل ۷- گوگردزدایی چند مرحله‌ای از نفت الگو با استفاده از نانوجاذب

است که طبق مراجع، مکانیسم استخراج ترکیبات گوگردی آروماتیک با مایعات یونی ایمیدازولیومی به علت برهم کنش  $\pi-\pi$  پیوندهای غیراشباع ترکیب گوگردی و حلقه ایمیدازولیومی مایع یونی می‌باشد [۲۳ و ۲۴].

#### مقایسه عملکرد نانوجاذب با سولفولان

در پالایشگاه‌های نفت برای استخراج ترکیبات گوگردی آروماتیک برش‌های مختلف نفتی، از سولفولان که یک حلال استخراج‌گر تجاری است، استفاده می‌شود [۲۵ و ۲۶]. در جدول ۲ عملکرد گوگردزدایی از بنزین برای نانوجاذب سنتز شده در این پژوهش با سولفولان مقایسه شده است.

#### گوگردزدایی از بنزین

به منظور بررسی عملکرد نانوجاذب پیشنهادی در نمونه‌های واقعی، یک نمونه بنزین با میزان گوگرد  $96 \text{ mg/L}$  از پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهیه گردید که پس از تماس با نانوجاذب در شرایط بهینه، میزان گوگرد آن پس از یک مرحله استخراج  $45/8\%$  و پس از پنج مرحله استخراج  $89/7\%$  کاهش یافت. بدیهی است که بازده حذف گوگرد از نمونه واقعی کمتر از نمونه آزمایشگاهی است، زیرا بنزین حاوی ترکیبات گوگردی غیرآروماتیکی است که با این نانوجاذب قابل استخراج نمی‌باشد. لازم به ذکر

جدول ۲- مقایسه عملکرد نانوجاذب با سولفولان

مرجع	ملاحظات	میزان گوگردزدایی	دما	زمان استخراج	میزان استخراج‌گر	میزان گوگرد	استخراج‌گر
۲۷	پس از استخراج با سولفولان، خالص سازی نمونه بنزین ضروری است چرا که مقادیری از سولفولان در آن باقی می‌ماند که در اندازه‌گیری گوگرد مزاحمت ایجاد می‌کند.	$89/08\%$ بعد از مرحله ۶ استخراج	$50^\circ \text{C}$	۱۰ min اما پس از این زمان به مدت ۸ ساعت به نمونه حاوی سولفولان استراحت داده می‌شود تا جدایی فازها به اندازه کافی انجام پذیرد.	نسبت سولفولان به بنزین = ۴	$760 \text{ mgkg}^{-1}$	سولفولان
این کار	پس از استخراج، جاذب به راحتی توسط آهن‌ریا از محیط خارج می‌شود.	$90/3\%$ بعد از مرحله ۵ استخراج	دمای اتاق	۱۵ min	۱۲۰ mg	$96 \text{ mgL}^{-1}$	نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با مایعات یونی

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه هدف سنتز آهن‌ربای نانویی بود که حاوی گروه‌های مایع یونی ایمیدازولیومی بوده و تمایل خوبی نسبت به ترکیبات گوگردی آروماتیک از خود نشان می‌داد. خصلت مغناطیسی نانوجاذب باعث سهولت در جداسازی با استفاده از یک آهن‌ربا می‌شد و برهمکنش مایع یونی آن با ترکیبات گوگردی آروماتیک، باعث جداسازی در محیط‌های آلی می‌گردید. نتایج اصلی این

مطالعه به صورت زیر فهرست می‌شوند:

- حذف تیوفن سریع است به طوری که ۵۱/۳٪ تیوفن طی ۱۵ min حذف شد.
- با تکرار مراحل حذف تا پنج مرتبه، می‌توان به گوگردزدایی عمیق رسید.
- نانوجاذب استفاده شده تا چهار مرحله قابل بازیابی و استفاده مجدد می‌باشد.

## مراجع

- [1] U.S. Energy Information Administration. "The Transition to Ultra- Low-Sulfur Diesel Fuel: Effects on Prices and Supply", SR/OIAF/ 2001-01, pp. 13, 2001.
- [2] Babich I. V., and Moulijn J.A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review.", Fuel Vol. 82, pp. 607–631, 2003.
- [3] Zhang S. G., and Zhang Z.C., "Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature", Green Chem. Vol. 4(4), pp. 376–379, 2002.
- [4] Zhang S. G., Zhang Q.L., and Zhang Z.C., "Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 43(2), pp. 614–622, 2004.
- [5] Su B., Zhang S., and Zhang C., "Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy", J. Phys. Chem. B Vol. 108, pp. 19510–19517, 2004.
- [6] Carrado K. A., Kim J. H., Song C. S., Castagnola N., Marshall C.L., and Schwartz M.M., "HDS and deep HDS activity of CoMoS-mesostructured clay catalysts", Catal. Today Vol. 116, pp. 478–484, 2006.
- [7] Ma X. L., Zhou A. N., and Song C. S., "A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption", Catal. Today Vol. 123(1–4), pp. 276–284, 2007.
- [8] Huang C., Chen B., Zhang J., Liu Z., and Li Y., "Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids", Energy Fuels Vol. 18, pp. 1862–1864, 2004.
- [9] Zhang S., Zhang Q., and Zhang Z. C., "Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 43, pp. 614–622, 2004.
- [10] Zhao D., Wang J., and Zhou E., "Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Bronsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", Green Chem. Vol. 9, pp. 1219–1222, 2007.
- [11] Planeta J., Karasek P., and Roth M., "Distribution of sulfur-containing aromatics between [hmim][Tf 2 N] and supercritical for deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids", Green Chem. Vol. 8, pp. 70–77, 2006.

- [12] Nie Y., Li C. X., and Wang Z. H., "Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 46, pp. 5108–5112, 2007.
- [13] Alonso L., Arce A., Rodríguez O., Francisco M., and Soto A., "Gasoline desulfurization using extraction with [C8mim][BF4] ionic liquid", *AIChE J.* Vol. 53, pp. 3108–3115, 2007.
- [14] Ranu B. C., and Jana R., "Catalysis by Ionic Liquid. A Green Protocol for the Stereoselective Debromination of vicinal-Dibromides by [pmlm]BF4 under Microwave Irradiation", *J. Org. Chem.* Vol. 70, pp. 8621–8624, 2005.
- [15] Zhu A.L., Jiang T., Wang D., Han B., Liu L., Huang J., Zhang J., and Sun D.H., "Direct aldol reactions catalyzed by 1, 1, 3, 3-tetramethylguanidine lactate without solvent", *Green Chem.* Vol. 7, pp. 514–517, 2005.
- [16] Zhao D., Liao Y., and Zhang Z., "Injured microenvironment directly guides the differentiation of engrafted Flk-1+ mesenchymal stem cell in lung", *Clean Vol.* 35, pp. 42–48, 2007.
- [17] Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., and Muller R.N., "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications", *Chem. Rev.*, Vol. 108, pp. 2064, 2008.
- [18] Gu H. W., Ho P. L., Tsang K. W. T., Wang L., and Xu B., "Using bifunctional magnetic nanoparticles to capture vancomycin-resistant enterococci and other gram-positive bacteria at ultralow concentration", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, pp. 15702, 2003.
- [19] Yoon H., Ko S., and Jang J., "Nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles as catalyst supports for efficient recovery and recycling", *Chem. Commun.*, pp. 1468–1470, 2007.
- [20] Huang C. Z., and Hu B., "Speciation of inorganic tellurium from seawater by ICP- MS following magnetic SPE separation and preconcentration", *J. Sep. Sci.* Vol. 31, pp. 760- 767, 2008.
- [21] Maity D., and Agrawal D. C., "Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media", *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 308, pp. 46–55, 2007.
- [22] Merrifield R. B. S., *Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide*, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 85, pp. 2149-2156, 1963.
- [23] Gutowski K. E., Holbrey J. D., Rogers R. D., and Dixon D. A., "Prediction of the formation and stabilities of energetic salts and ionic liquids based on ab initio electronic structure calculations", *J. Chem. Phys. B*, Vol. 109, pp. 23196–23208, 2005.
- [24] Rogers R. D., and Seddon K. R., "Ionic liquids-solvents of the future"? *Science*, Vol. 302, pp. 792–793, 2003.
- [25] Ahmad S. A, Tanwar R.S, Gupta R.K and Khanna A, "Interaction parameters for multi-component aromatic extraction with sulfolane, *Fluid Phase Equilibria*", Vol. 220, pp. 189-198, 2004.
- [26] Khanna A., Singh M. K, Bajpai S. and Sanpui D., "Estimation of LLE for PIONA families in SULFOLANE and its validation, *Fluid Phase Equilibria*", Vol. 215, pp. 207-220, 2004.
- [27] Adzamic T., Sertic-Bionda K., Zoretic Z., "Desulfurization of FCC gasoline by extraction with sulfolane and furfural", Vol. 60, pp. 485-490, 2009.