

بهینه‌سازی پارامترهای میکروسینتیکی فرآیندهای گوگردزدایی اکسیداسیونی ۴ و ۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن با کمک امواج فراصوت و بدون امواج فراصوت از مدل دیزل

نوید عبدوس، اعظم اکبری، محمدرضا امیدخواه* و جعفر توفیقی داریان

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۷

چکیده

باتوجه به مزایای فرآیندهای گوگردزدایی اکسایشی (ODS) و گوگردزدایی اکسایشی همراه با تابش امواج فراصوت (UAOD) برای صنعتی کردن این فرآیندها نیاز است تا سینتیک آنها مورد بررسی قرار گرفته و مدل‌سازی شود، تا بتوان آنها را در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی، شبیه‌سازی و طراحی کرد. از این‌رو در این پژوهش، مدل‌سازی میکروسینتیکی واکنش گوگردزدایی اکسایشی ۴ و ۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) بر روی کاتالیست مولیبدن با پایه آلومینا مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. جهت توصیف معادلات سینتیک واکنش، مکانیسم‌های لانگمویر هینشلوود و الی‌ریدل استفاده شده است. الگوریتم ژنتیک جهت بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. باتوجه به نتایج مدل‌های لانگمویر هینشلوود و الی‌ریدل، مکانیسم لانگمویر هینشلوود رفتار سینتیکی فرآیندهای گوگردزدایی اکسایشی (ODS) و گوگردزدایی اکسایشی همراه با تابش امواج فراصوت (UAOD) را می‌تواند توضیح دهد. معادلات میکروسینتیکی و مرحله محدودکننده سرعت با توجه به نتایج مدل‌ها مشخص شده است.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی، فراصوت، لانگمویر هینشلوود، الی‌ریدل، الگوریتم ژنتیک

مقدمه

تیوفن (T^2) و مشتقات آلکیل‌دار آن، بنزوتیوفن (BT³) و مشتقات آلکیل‌دار آن، دی‌بنزوتیوفن (DBT^4) و دی‌بنزوتیوفن با استخلاف آلکیل در موقعیت‌های ۴ و ۶ هستند [۲].

روش معمول برای حذف گوگرد از سوخت‌های مایع، فرآیند گوگردزدایی با استفاده از هیدروژن (HDS^5) توسط کاتالیست کروم/مولیبدن است.

قوانین زیست محیطی سخت‌گیرانه‌تر و افزایش نگرانی‌های زیست محیطی، میزان گوگرد موجود در سوخت‌ها را محدودتر کرده است. میزان گوگرد مجاز در سوخت‌ها، در سال‌های اخیر به میزان کمتر از 50 ppmw^1 کاهش یافته است [۱]. به‌طور معمول محصولات نفتی شامل ترکیبات متنوع گوگردی نظیر مرکاپتان، سولفید، دی‌سولفید،

1. Parts Per Million Weight
2. Thiophene
3. Benzothiophene
4. Dibenzothiophene
5. Hydrodesulfurization

omidkhah@modares.ac.ir

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

بودن در شرایط عملیاتی، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۹-۱۱]. گوگردزدایی اکسیداسیونی یکی از بهترین روش‌ها برای گوگردزدایی از سوخت‌ها می‌باشد و نسبت به روش‌های دیگر مزایای اقتصادی بیشتری دارد.

امواج مافوق صوت در کنار فرآیند گوگردزدایی اکسیدی بازده بسیار خوب و قابل توجهی نسبت به فرآیند گوگردزدایی معمولی و همچنین روش گوگردزدایی هیدروژنی از خود نشان داده‌اند. روش گوگردزدایی هیدروژنی که در حال حاضر به صورت تجاری در بسیاری از پالایشگاه‌های نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرد، نیازمند تجهیزات و مخازن خاص می‌باشد که بتوانند دما و فشار بالای فرآیند را تحمل نمایند. با این وجود، این روش برای حذف گوگرد موجود در گازوییل و به حداقل رساندن آن مطابق استانداردهای روز اروپا و جهان، زمان زیادی نیاز دارد. در روش گوگردزدایی اکسیدی به کمک امواج مافوق صوت (UAOD) ^۲، به زمان فرآیند بسیار کوتاه و بازده فرآیند نسبت به فرآیندهای مرسوم گوگردزدایی بالا است [۱۲-۱۴]. با وجود اینکه اطلاعات کاتالیست‌های مختلف در واکنش گوگردزدایی اکسیداسیونی در گزارشات متعددی ارائه شده است، اطلاعات در خصوص سینتیک واکنش بسیار محدود است. اکبری و همکاران [۱۵] کاربرد و اثرات تابش فراصوت در بهبود گوگردزدایی اکسایشی بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفنون و ۴ و ۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن، به‌عنوان مهم‌ترین مدل ترکیبات گوگرددار مقاوم باقی‌مانده در سوخت دیزل پس از گوگردزدایی هیدروژنی را بدون استفاده از حلال سولفون، در فشار محیط بررسی کرده‌اند. ایشان از هیدروژن پراکسید عنوان اکسنده و از $\text{MoOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به‌عنوان کاتالیست استفاده نموده‌اند. هدف از این مطالعه، به‌دست آوردن مدل میکروسینتیکی

از معایب این روش تولید گاز H_2S به‌عنوان محصول جانبی می‌باشد [۳]. همچنین حضور استخلاف‌های آلکیلی بر روی مولکول دی‌بنزوتیوفن اثر ممانعت فضایی ^۱ شدیدی برای دستیابی اتم گوگرد به سایت‌های فعال کاتالیست ایجاد می‌کند که باعث کاهش شدید واکنش‌پذیری این ترکیبات در فرآیند HDS می‌شود [۲]. به منظور برطرف کردن مشکلات ذکر شده، روش‌های جدیدی مثل جذب انتخابی، گوگردزدایی اکسیداسیونی $(\text{ODS})^2$ [۴ و ۵] و گوگردزدایی بیولوژیکی [۵] مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش جذب انتخابی شامل حذف انتخابی مولکول‌های سولفور با استفاده از فلزات کاهیده شده و در نتیجه تشکیل سولفیدها یا حذف گزینشی مولکول‌های سولفور با استفاده از جاذب‌ها در غیاب هیدروژن و در شرایط آرام آزمایشگاهی می‌باشد. اولین تکنولوژی برای حذف سولفور با استفاده از جاذب توسط Philips Corporation ارائه شد [۴]. تکنولوژی استفاده از جاذب، نیازمند طراحی ساختار و شرایط عملیات پیچیده و مشکل است. علاوه بر آن قیمت حلال مورد استفاده در این روش بالا است و همچنین نگرانی‌های زیست محیطی عمده‌ای وجود دارد. زیرا اگر بخواهیم جاذب را با استفاده از گرما دادن احیا کنیم، امکان تشکیل SO_2 وجود دارد. در روش گوگردزدایی بیولوژیکی، واکنش توسط آنزیم کاتالیز می‌شود [۵ و ۶]. اگرچه به علت کمبود اطلاعات درباره باکتری‌های مختلف و رفتار آنها در محیط‌های صنعتی، استفاده از این روش متداول نشده است [۷].

گوگردزدایی اکسیداسیونی در حضور اکسنده‌هایی نظیر پروکسی‌اسید، پروکسیدها و هیدروپروکسیدها انجام می‌شود. استفاده از هیدروژن پراکسید (H_2O_2) [۸-۱۰] به‌عنوان اکسنده طی فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی، به دلیل ظرفیت بالای اکسیژن، پاکیزگی (تنها محصول جانبی آن، آب است و اگر حضور آب مطلوب نباشد، می‌توان آن را از روش استخراج جدا کرد [۱۱]) و مطمئن و ایمن

1. Steric Hindrance

2. Oxidative Desulfurization

3. Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization

جدول ۱ مشخصات کاتالیست پیشنهادی [۱۵].

مساحت سطح	۸۳ m ² /g
حجم کل حفرات	۰/۱۸ cm ³ /g
متوسط قطر حفره	۸/۸۱ nm
درصد وزنی مولیبدن	٪۱۰

راکتور و تجهیزات

طرح کلی سامانه آزمایشگاهی برای گوگردزدایی اکسایشی سوخت مدل دیزل در شکل ۱ نشان داده شده است. واکنش‌ها در یک راکتور ناپیوسته شیشه‌ای سه دهانه و دو جداره انجام شده است. حجم تقریبی راکتور ۱۱۰ ml و مجهز به یک حس گر دما و یک چگالنده مارپیچی برای میعان بخارهای احتمالی ناشی از فراریت نرمال هگزان است و از یک گرم‌کن الکتریکی برای گرم کردن مخلوط تا رسیدن به دمای ثابت مورد نظر راکتور استفاده شده است. دمای ثابت مورد نظر در کنترل کننده الکتریکی تنظیم شده و در صورت افزایش دمای راکتور (که توسط حس گر دما اندازه‌گیری می‌شود) به بالاتر از مقدار معین، آب خنک‌کن توسط پمپ آب متصل به دستگاه کنترل دما با برنامه تنظیم شده، به طور خودکار به جداره راکتور جریان می‌یابد تا دما به مقدار ثابت کاهش یابد. این سامانه دقیق برای کنترل دمای راکتور در شرایطی که در معرض تابش فراصوت قرار گرفته، ضروری است. چراکه تابش فراصوت باعث افزایش دمای راکتور شده و کنترل دما در مقدار ثابت را مشکل می‌کند [۱۵].

داده‌های آزمایشگاهی

خلاصه‌ای از داده‌های آزمایشگاهی واکنش گوگردزدایی اکسایشی توسط اکبری و همکاران [۱۵] ارائه شده است.

مناسب برای فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی و گوگردزدایی اکسیداسیونی همراه با امواج فراصوت می‌باشد. با توجه به مشاهدات آزمایشگاهی اکبری و همکاران [۱۵]، برای تعیین مدل میکروسینتیکی مناسب از مکانیسم‌های لانگمیر-هینشلوود با فرض جذب مواد آلی و هیدروژن پراکسید بر روی مکان‌های فعال در سطح کاتالیست و الی‌ریدل (که در آن یک جزء از فاز مایع مستقیماً با جزء واسطه‌ای که قبلاً جذب شده وارد واکنش می‌شود) استفاده شده است. مدل‌سازی به کمک نرم‌افزار MATLAB انجام شد و الگوریتم ژنتیک جهت بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

تجربی

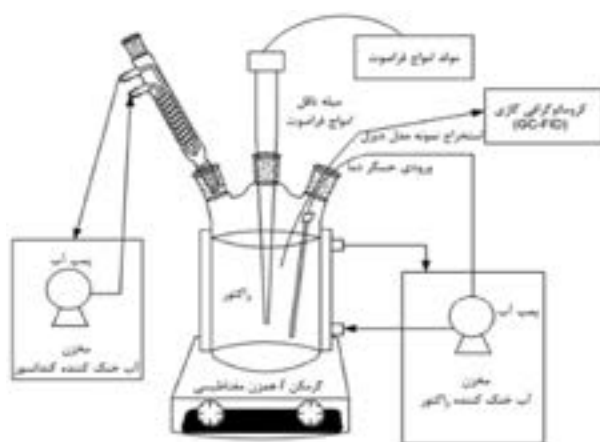
مواد شیمیایی

۴ و ۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن محصول شرکت چینی جیان‌هاوها^۱ با خلوص ۹۷٪، به‌عنوان مدل ترکیب آلی گوگرددار دیزل و حلال نرمال هگزان با خلوص بالای ۹۵٪ محصول شرکت مرک، به‌عنوان مدل هیدروکربن آروماتیکی دیزل مورد استفاده قرار گرفت. همچنین آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات و گاما آلومینا ساخت شرکت مرک آلمان نیز برای سنتز کاتالیست MoOx/Al₂O₃ به کار گرفته شد [۱۵].

کاتالیزور

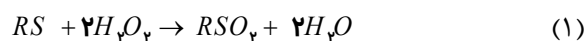
کاتالیست MoOx/Al₂O₃ با روش مرسوم تلقیح خشک^۲ تهیه شده است. برای این منظور، ابتدا با توجه به وزن پایه و درصد وزنی اکسید مولیبدن در کاتالیست، مقدار نمک مولیبدن مورد نیاز محاسبه شده و در حداقل حجم مشخص از آب مقطر حل شده است. محلول به‌دست آمده به آرامی به وزن مشخص پایه اضافه شد و توسط دستگاه تبخیرکننده دوار^۳، آب آن حذف گردید. سپس مخلوط پایه و نمک فلز به مدت یک شب در دمای ۱۲۰ °C و در مجاورت هوا در گرم‌خانه^۴ خشک شده و در کوره الکتریکی با دمای ۵۰۰ °C به مدت شش ساعت کلسینه شده است [۱۵]. مشخصات کاتالیست در جدول (۱) ارائه شده است.

1. Jian Haoha
2. Dry Impregnation
3. Rotary Evaporator
4. Oven



شکل ۱- نمای کلی سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده [۱۵]

می‌توان از واکنش تبدیل سولفوکسیدها به سولفون صرف‌نظر کرد [۱۵]. واکنش کلی گوگردزایی اکسیداسیونی مطابق رابطه زیر می‌باشد:



به منظور مدل کردن معادلات سینتیکی باید علاوه بر غلظت‌های ماده گوگردی، غلظت هیدروژن پراکسید، ماده گوگردی اکسید شده و آب را به‌عنوان داده ورودی داشته باشیم. به منظور محاسبه غلظت این مواد از روابط استوکیومتری استفاده شده است. با توجه به معادله واکنش، ضرایب استوکیومتری آن، میزان گوگرد اولیه و میزان اکسایش گوگرد در زمان‌های مختلف، غلظت همه ترکیبات در زمان‌های مختلف محاسبه و در مدل استفاده شده است. جهت توصیف معادلات سینتیک واکنش، از مکانیسم‌های لانگمویر هینشلود (با فرض جذب مواد آلی و هیدروژن پراکسید بر روی مکان‌های فعال بر روی سطح کاتالیست) و الی ریدل (که در آن یک جزء از فاز مایع مستقیماً با یک جزء واسطه‌ای که قبلاً جذب شده وارد واکنش می‌شود) استفاده شده است. فرضیات به‌کار رفته برای به‌دست آوردن معادلات سرعت به شرح زیر است:

۱- فعالیت سطح کاتالیست در حین جذب، دفع و واکنش سطحی مستقل از سطح پوشیده کاتالیست است. بنابراین، سطح برای تمامی مراحل واکنش، یکسان است.

اکسیداسیون کاتالیستی ترکیبات گوگردی با استفاده از کاتالیست مولیبدن بر روی پایه آلومینا و در حضور هیدروژن پراکسید به‌عنوان ماده اکسنده، در فشار اتمسفری و دمای ثابت $35^\circ C$ انجام شده است. در آزمایش‌هایی که بدون تابش فراصوت صورت گرفته، از یک همزن مغناطیسی با حداکثر سرعت 1000 rpm و یک مگنت، برای هم‌زدن کامل مخلوط استفاده شده است. در آزمایش‌هایی که اثر تابش فراصوت بررسی شده، از یک دستگاه مولد امواج فراصوت استفاده گردیده است. برای تهیه محلول سوخت مدل، مقادیر جرمی مورد نیاز 4,6-DMDBT در حجم 50 ml از حلال آلی نرمال هگزان حل شده است. تغییرات غلظت 4,6-DMDBT بر حسب زمان در شکل ۲ نشان داده شده است.

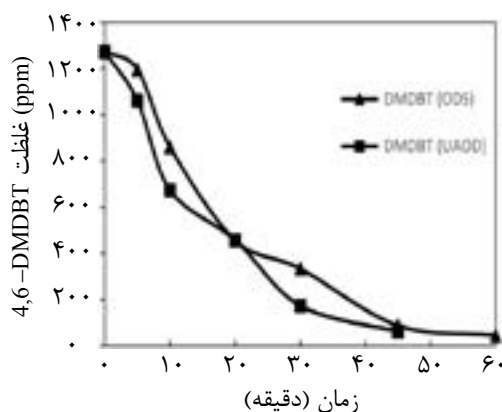
واکنش گوگردزایی اکسیداسیونی

برای واکنش گوگردزایی اکسیداسیونی دو واکنش زیر به صورت سری انجام می‌شود:

۱- ماده گوگردی با جذب بر روی سطح کاتالیست و بر اثر واکنش با اکسنده پروکسید هیدروژن، ابتدا به سولفید (RSO) تبدیل می‌شود.

۲- سولفید (RSO) به‌عنوان ماده حد واسط ناپایدار به سرعت با اکسنده پروکسید هیدروژن واکنش داده و به سولفون (RSO_2) تبدیل می‌شود.

سولفوکسیدها بسیار ناپایدار بوده و به سرعت به سولفون‌های مربوطه تبدیل می‌شوند. بنابراین،



شکل ۲ غلظت 4,6-DMDBT بر حسب زمان، شرایط واکنش: اکسنده/گوگرد=۳/۸، دما=۳۵ °C، سرعت هم‌زن ۱۰۰۰ rpm، توان اولتراسونیک (۳۰۰ W).

آزمایشگاهی می‌باشد. فرآیند تخمین پارامترها به روش زیر می‌باشد. مدل با حدس اولیه پارامترها حل می‌شود و سپس مقدار تابع هدف^۱ (AAD) که به صورت زیر تعریف می‌شود، محاسبه می‌گردد:

$$AAD\% = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{r_{exp,i} - r_{cal,i}}{r_{exp,i}} \right| * 100 \quad (2)$$

m تعداد داده‌های آزمایشگاهی و R_{exp} و r_{cal} به ترتیب سرعت واکنش محاسبه شده از داده‌های آزمایشگاهی و مدل می‌باشد. جهت به دست آوردن r_{exp} نمودار تغییرات غلظت ماده گوگردی ۴ و ۶-دی‌متیل‌دی بنزوتیوفن بر حسب زمان رسم می‌شود (شکل ۲) و از آنجایی که $-r = \frac{dC}{dt}$ ، در نتیجه با محاسبه شیب نمودار در زمان‌های مختلف، سرعت تجربی واکنش که تنها مبتنی بر اطلاعات آزمایشگاهی است، محاسبه می‌شود. به منظور محاسبه r_{cal} با استفاده از مدل‌های لانگمویر هینشلوود و الی ریدل و فرضیات مورد نظر که در قسمت پیشین ذکر شد، معادلات سرعت حاصل شده است و با نوشتن کد و استفاده از الگوریتم ژنتیک به تخمین پارامترهای موجود در معادلات سرعت پرداخته شده است. بدین ترتیب مقادیر r_{cal} محاسبه شده و در رابطه (۲)، مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق از الگوریتم ژنتیک برای بهینه‌سازی پارامترهای سینتیکی استفاده شده است.

1. Average Absolute Relative Deviation

۲- غیرفعال شدن کاتالیست در مدل در نظر گرفته نشده است و این بدین معنی است که کاتالیست برای تعداد مناسبی آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است.

به علت سرعت بالای هم‌زن و وجود امواج فراصوت، انتقال مواد اولیه به سطح کاتالیست بسیار سریع اتفاق می‌افتد. بنابراین، می‌توان از نفوذ خارجی و روابط انتقال جرم متناسب با آن صرف‌نظر نمود. همچنین به دلیل اینکه کاتالیست مورد استفاده در فرآیند بسیار خرد شده و سایز حفرات کاتالیست کوچک می‌باشد، می‌توان از نفوذ داخلی و روابط انتقال جرم آن نیز صرف‌نظر نمود. حال با توجه به این مطلب تنها معادلات مربوط به جذب و دفع و واکنش سطحی مورد بررسی قرار می‌گیرد. مدل‌های میکروسینتیکی واکنش‌های گوگردزایی اکسیداسیونی حاصل از در نظر گرفتن مکانیسم‌های لانگمویر هینشلوود و الی ریدل در حالتی که ماده گوگردی و اکسنده جذب سطح کاتالیست شود، به ترتیب در جداول (۲، ۳ و ۴) نشان داده شده است. این مدل‌ها با این فرض حاصل شده‌اند که یکی از مراحل میکروسینتیکی، مرحله محدودکننده سرعت در نظر گرفته شده و باقی مراحل در حال تعادل هستند.

روش تخمین پارامتر

هدف از تخمین پارامترها، می‌نیم کردن تابع هدف براساس پارامترهای مجهول و داده‌های

جدول ۲ مدل‌های میکروسینتیکی واکنش گوگردزایی اکسیداسیونی براساس مکانیسم لانگمویر هینشلوود.

مرحله محدودکننده سرعت	رابطه سرعت واکنش
جذب ماده گوگردی $SR \rightarrow \theta^* + SR^*$	$-r_1 = \frac{k_1 C_{RS}}{(K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_{H_2O} K_S K_{H_2O_2} C_{H_2O_2}^2} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \frac{C_{H_2O}}{(K_{H_2O})^{0.5}} + 1}$
جذب ماده گوگردی $SR \rightarrow \theta^* + SR^*$	$-r_2 = \frac{1}{(K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_{H_2O} K_S K_{H_2O_2} C_{H_2O_2}^2} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \frac{C_{H_2O}}{(K_{H_2O})^{0.5}} + 1} \times$ $(k_2 C_{RS} - \frac{k_{-2} C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_{H_2O} K_S K_{H_2O_2} C_{H_2O_2}^2})$
جذب ماده اکسنده $2H_2O_2 \rightarrow 2\theta^* + 2H_2O_2^*$	$-r_{1,2} = \frac{k_{13} K_{RS} C_{RS} C_{H_2O_2}^2}{C_{RSO_2}}$
جذب ماده اکسنده $2H_2O_2 \rightarrow 2\theta^* + 2H_2O_2^*$	$-r_4 = (k_4 C_{H_2O_2}^2 - \frac{k_{-4} C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_{H_2O} K_S C_{RS}})$ $\times \frac{1}{\left[K_{RS} C_{RS} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \frac{(C_{RSO_2})^{0.5} C_{H_2O}}{(K_{RSO_2})^{0.5} (K_S)^{0.5} (K_{H_2O})^{0.5} (K_S)^{0.5} (C_{RS})^{0.5}} + \frac{C_{H_2O}}{(K_{H_2O})^{0.5}} + 1 \right]}$
واکنش سطحی $RS^* + \Psi H_2O_p \rightarrow RSO_p^* + \Psi H_pO^*$	$-r_5 = \frac{1}{(K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_{H_2O} K_S K_{H_2O_2} C_{H_2O_2}^2} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \frac{C_{H_2O}}{(K_{H_2O})^{0.5}} + 1} \times$ $\frac{k_5 C_{RS} C_{H_2O_p}}{k_5 C_{RS} C_{H_2O_p}}$
واکنش سطحی $RS^* + \Psi H_2O_p \rightarrow RSO_p^* + \Psi H_pO^*$	$-r_6 = (k_6 K_{RS} K_{H_2O_2} C_{RS} C_{H_2O_2}^2 - \frac{k_{-6} C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_{H_2O}}) \times$ $\left[\frac{1}{\left(K_{RS} C_{RS} + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \frac{C_{H_2O}}{(K_{H_2O})^{0.5}} + 1 \right)^2} \right]$
دفع ماده گوگردی اکسیدشده $RSO_p \rightarrow RSO_p + \theta^*$	$-r_7 = \frac{k_7 K_1 K_{H_2O_2} K_{H_2O} K_{RS} C_{RS} C_{H_2O_2}^2}{C_{RSO_p}}$ $\times \left[\frac{1}{\left(K_{RS} C_{RS} + \frac{K_1 K_{RS} K_{H_2O_2} K_{H_2O} C_{RS} C_{H_2O_2}^2}{C_{H_2O}^2} + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{H_2O}}{(K_{H_2O})^{0.5}} + 1 \right)} \right]$
دفع ماده گوگردی اکسیدشده $RSO_p \rightarrow RSO_p + \theta^*$	$-r_{13} = \frac{k_{13} K_{RS} C_{RS} C_{H_2O_2}^2}{C_{RSO_2}}$
دفع آب تولیدی $\Psi H_pO^* \rightarrow \Psi H_pO + \Psi$	$-r_8 = \frac{k_8 K_1 K_{RS} K_{H_2O_2} K_{RS} C_{RS} (C_{H_2O_2})^2}{C_{H_2O}}$ $\times \left[\frac{1}{1 + \frac{C_{H_2O}}{K_{H_2O}} + \frac{(K_1)^{0.5} (K_{H_2O_2})^{0.5} (K_{RSO_2})^{0.5} (C_{RS})^{0.5} C_{H_2O_2} + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + K_{RS} C_{RS}}{(C_{H_2O})^{0.5}} + 1} \right]^2$
دفع آب تولیدی $\Psi H_pO^* \rightarrow \Psi H_pO + \Psi$	$-r_{12} = \frac{k_{12} K_1 K_{RS} K_{H_2O_2} K_{RS} C_{RS} C_{H_2O_2}^2 - k_{-12} C_{H_2O}^2}{C_{H_2O}}$ $\times \left[\frac{1}{1 + \frac{C_{H_2O}}{K_{H_2O}} + \frac{(K_1)^{0.5} (K_{H_2O_2})^{0.5} (K_{RSO_2})^{0.5} (C_{RS})^{0.5} C_{H_2O_2} + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + K_{RS} C_{RS}}{(C_{H_2O})^{0.5}} + 1} \right]^2$

جدول ۳ مدل‌های میکروسینتیکی واکنش گوگردزایی اکسیداسیونی براساس مکانیسم الی‌ریدل برای حالتی که ماده گوگردی جذب سطح کاتالیست شود.

مرحله محدودکننده سرعت	رابطه سرعت واکنش
جذب ماده گوگردی $RS + \theta^* \rightarrow RS^*$	$-r_{11} = \frac{k_{11}C_{RS}}{1 + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \frac{C_{RSO_2}C_{H_2O}^2}{K_S K_{RSO_2} C_{H_2O_2}^2}}$
جذب ماده گوگردی $RS + \theta^* \rightarrow RS^*$	$-r_{12} = (k_{12}C_{RS} - \frac{k_{-12}C_{RSO_2}C_{H_2O}^2}{K_S K_{RSO_2} C_{H_2O_2}^2}) \left[\frac{1}{1 + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \frac{C_{RSO_2}C_{H_2O}^2}{K_S K_{RSO_2} C_{H_2O_2}^2}} \right]$
واکنش سطحی $RS^* + 2H_2O \rightarrow RSO_2^* + 2H_2O^*$	$-r_{13} = \frac{k_{13}K_{RS}C_{RS}C_{H_2O}^2}{(1 + K_{RS}C_{RS} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}})}$
واکنش سطحی $RS^* + 2H_2O \rightarrow RSO_2^* + 2H_2O^*$	$-r_{14} = (k_{14}K_{RS}C_{RS}C_{H_2O}^2 - \frac{k_{-14}C_{RSO_2}C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2}}) \times \left[\frac{1}{1 + K_{RS}C_{RS} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}}} \right]$
دفع ماده گوگردی اکسیدشده $RSO_2^* \rightarrow RSO_2 + \theta^*$	$-r_{15} = \left(\frac{k_{15}K_S K_{RS} C_{H_2O}^2 C_{RS}}{C_{H_2O}^2} \right) \left[\frac{1}{K_{RS}C_{RS} + \frac{K_S K_{RS} C_{H_2O}^2 C_{RS}}{C_{H_2O}^2} + 1} \right]$
دفع ماده گوگردی اکسیدشده $RSO_2^* \rightarrow RSO_2 + \theta^*$	$-r_{16} = \left(\frac{k_{16}K_S K_{RS} C_{H_2O}^2 C_{RS}}{C_{H_2O}^2} - k_{-16}C_{RSO_2} \right) \times \left[\frac{1}{K_{RS}C_{RS} + \frac{K_S K_{RS} C_{H_2O}^2 C_{RS}}{C_{H_2O}^2} + 1} \right]$

احتمال گرفتار شدن در دام نقاط بهینه محلی، در حل مسائل پیچیده با نقاط بهینه محلی می‌تواند کاربرد زیادی داشته باشد. در ژنتیک الگوریتم، هر یک از جواب‌های مسأله، با یک لیست از عوامل نشان داده می‌شود که به آنها کروموزوم می‌گویند. کروموزوم‌ها اغلب به صورت یک رشته ساده از داده‌ها نمایش داده می‌شوند. البته انواع ساختمان داده‌های دیگر نیز می‌توانند مورد استفاده قرار گیرد. در ابتدا چندین مشخصه به طور تصادفی برای ایجاد نسل اول تولید می‌شود. در طول هر نسل، هر مشخصه ارزیابی شده و ارزش تناسب توسط تابع هدف اندازه‌گیری می‌شود.

الگوریتم ژنتیک یک تکنیک تصادفی، قوی و مؤثر است که در تخمین عوامل سینتیکی به کار می‌رود [۱۶]. از آنجایی که روابط سینتیکی به دست آمده (جداول ۲، ۳ و ۴) به شدت غیرخطی می‌باشند، در صورت استفاده از روش‌های سنتی جهت بهینه‌سازی، علی‌رغم سرعت بالای این روش‌ها، به دلیل وجود نقاط بهینه محلی زیاد و غیرخطی بودن مسأله بهینه‌سازی، امکان نرسیدن به جواب و یا به دام افتادن در نقاط بهینه محلی وجود دارد. همچنین این گونه روش‌ها اغلب نسبت به حدس اولیه بسیار حساس هستند. لذا استفاده از الگوریتم ژنتیک به دلیل وجود محدوده وسیع جستجوی عوامل و کاهش

جدول ۴ مدل‌های میکروسینتیکی واکنش گوگردزایی اکسیداسیونی براساس مکانیسم آلیریدل برای حالتی که ماده اکسند جذب سطح کاتالیست شود.

مرحله محدودکننده سرعت	قانون سرعت
جذب ماده اکسند $2H_2O_2 \rightarrow 2O^* + 2H_2O_2^*$	$-r_{17} = \frac{k_{17} C_{H_2O_2}^2}{\left[1 + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \left(\frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2} K_S C_{RS}}\right)^{0.5} C_{H_2O}\right]^2}$
جذب ماده اکسند $2H_2O_2 \rightarrow 2O^* + 2H_2O_2^*$	$-r_{18} = \left(k_{18} C_{H_2O_2}^2 - \frac{k_{-18} C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_S C_{RS}}\right) \left[\frac{1}{1 + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \left(\frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2} K_S C_{RS}}\right)^{0.5} C_{H_2O}}\right]^2$
واکنش سطحی $RS^* + 2H_2O_2 \rightarrow RSO_2^* + 2H_2O^*$	$-r_{19} = \left(k_{19} K_{H_2O_2} C_{RS} C_{H_2O_2}^2\right) \left[\frac{1}{1 + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}}}\right]^2$
واکنش سطحی $RS^* + 2H_2O_2 \rightarrow RSO_2^* + 2H_2O^*$	$-r_{20} = \left(k_{20} K_{H_2O_2} C_{RS} C_{H_2O_2}^2 - \frac{k_{-20} C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2}}\right) \left(\frac{1}{1 + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}}}\right)^2$
دفع ماده گوگردی اکسیدشده $RSO_2^* \rightarrow RSO_2 + \theta^*$	$-r_{21} = \left(k_{21} C_{RSO_2}^2 - \frac{k_{-21} C_{RSO_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSO_2} K_S C_{RS}}\right) \times \left[\frac{1}{1 + \frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2}} + \left(\frac{C_{RSO_2}}{K_{RSO_2} K_S C_{RS}}\right)^{0.5} C_{H_2O}}\right]^2$
دفع ماده گوگردی اکسیدشده $RSO_2^* \rightarrow RSO_2 + \theta^*$	$-r_{22} = \left(\frac{k_{22} K_S K_{H_2O_2} C_{RS} C_{H_2O_2}^2}{C_{H_2O}^2} - k_{-22} C_{RSO_2}\right) \times \left[\frac{1}{1 + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{K_S K_{H_2O_2} C_{RS} C_{H_2O_2}^2}{C_{H_2O}^2}}\right]$

وجود آمدن فرزند را نشان می‌دهد. ارگانسیم‌ها با این احتمال با هم ترکیب می‌شوند. اتصال دو کروموزوم فرزند ایجاد می‌کند که به نسل بعدی اضافه می‌شود. این مراحل تا تولید کاندیدهای مناسب جواب در نسل بعدی، انجام می‌شود.

مرحله بعدی تغییر دادن فرزندان جدید است. الگوریتم‌های ژنتیک یک احتمال تغییر کوچک و ثابت دارند که اغلب درجه‌ای در حدود ۰/۰۱ یا کمتر دارد. براساس این احتمال، کروموزوم‌های فرزند به‌طور تصادفی تغییر می‌کنند یا جهش می‌یابند. این فرآیند باعث به وجود آمدن نسل جدیدی از کروموزوم‌ها می‌شود که با نسل قبلی متفاوت است.

گام بعدی ایجاد دومین نسل از جامعه است که بر پایه فرآیندهای انتخاب و تولید از روی مشخصه‌های انتخاب شده با عملگرهای ژنتیکی تولید می‌شود. برای هر فرد یک جفت والد تعیین می‌گردد. انتخاب‌ها به گونه‌ای است که بهترین عناصر انتخاب می‌شوند. البته ضعیف‌ترین عناصر هم شانس انتخاب دارند تا از نزدیک شدن به جواب بهینه محلی جلوگیری شود. چندین الگوی انتخاب وجود دارد که عبارتند از چرخ رولت، انتخاب مسابقه‌ای و غیره.

اغلب الگوریتم‌های ژنتیک یک عدد احتمال اتصال دارند که بین صفر و یک است که احتمال به

دو حالت وجود امواج فراصوت و بدون آن به ترتیب در جداول (۵، ۶ و ۷) نشان داده شده است.

گوگردزدایی اکسایشی بدون تابش امواج فراصوت (ODS)

با توجه به نتایج حاصل از جداول (۵ تا ۷) برای ترکیب گوگردی ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در حالت ODS، مدل شماره هشت (r_8) از مکانیسم لانگمویر هینشلوود کم‌ترین میزان خطا از نتایج آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

$$-r_8 = k_4 C_{SO_2} - K_8 C_{SO_2} C_7$$

$$= \left(\frac{k_4 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 C_{SO_2}^2 C_7}{C_{SO_2}^2} - k_8 C_{SO_2} C_7 \right)$$

$$x = \frac{1}{\left(K_{O_2} C_{O_2} + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 C_{SO_2}^2 C_7}{C_{SO_2}^2} + (K_{SO_2})^{0.5} C_{SO_2} + \frac{C_{SO_2}}{(K_{SO_2})^{0.5}} + 1 \right)}$$

(۳)

مدل شماره هشت مربوط به حالتی است که دفع ترکیب گوگردی اکسید شده از سطح کاتالیست، محدودکننده سرعت واکنش می‌باشد. سولفون‌ها و آب محصولات حاصل از واکنش اکسایش است که هر دو ترکیب بسیار قطبی بوده و به شدت بر روی سطح کاتالیست آب‌دوست جذب می‌شوند، به راحتی دفع نمی‌شوند و سطح کاتالیست را اشغال می‌کنند.

کل فرآیند برای نسل بعدی هم تکرار می‌شود: جفت‌ها برای ترکیب انتخاب می‌شوند، جمعیت نسل سوم به وجود می‌آید و این فرآیند تا رسیدن به مرحله آخر تکرار می‌شود.

شرایط خاتمه الگوریتم‌های ژنتیک عبارتند از:

- ۱- رسیدن به تعداد ثابتی از نسل‌ها.
- ۲- یک فرد (فرزند تولید شده) پیدا شود که می‌نیمم (کم‌ترین) ملاک را برآورده کند.
- ۳- بیشترین درجه برازش فرزندان حاصل شود، یا دیگر نتایج بهتری ایجاد نشود.
- ۴- زمان تعیین شده برای اجرای الگوریتم به پایان برسد.

نتایج و بحث

مدل‌سازی و بهینه کردن مدل‌های میکروسینتیکی واکنش گوگردزدایی اکسیداسیونی با استفاده از مکانیسم‌های لانگمویر هینشلوود و الی ریدل، توسط نرم‌افزار MATLAB و الگوریتم ژنتیک انجام شده است. نتایج حاصل از برازش توسط مدل لانگمویر هینشلوود و الی ریدل در حالتی که ماده گوگردی و ماده اکسندنده جذب سطح کاتالیست شود، برای ترکیب گوگردی ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در هر

جدول ۵ نتایج حاصل از برازش توسط مدل لانگمویر هینشلوود.

معادله سرعت	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8	r_9	r_{10}
AAD% (ODS)	۲۳/۲۹	۲۲/۴	۱۶/۷	۷/۶۹	۹/۹۵	۵/۹۸	۹/۹۳	۵/۶	۱۹/۳۷	۸/۲۳
AAD% (UAOD)	۱۱/۸۸	۱۱/۱۸	۱۴/۵۹	۴/۶۹	۷/۹۳	۴/۳۹	۷/۶۳	۵/۹	۱۴/۷۲	۵/۳۲

جدول ۶ نتایج حاصل از برازش توسط مدل الی ریدل در حالتی که ماده گوگردی جذب سطح کاتالیست شود.

معادله سرعت	r_{11}	r_{12}	r_{13}	r_{14}	r_{15}	r_{16}
AAD% (ODS)	۸۵/۳۷	۸۵/۳	۳۵/۵۹	۱۹/۲۵	۲۲/۷۳	۳۰/۲۲
AAD% (UAOD)	۳۱/۳۴	۳۶/۸۹	۸۳/۳۳	۱۲/۵۲	۵۸/۷۹	۲۶/۳۵

جدول ۷ نتایج حاصل از برازش توسط مدل الی ریدل در حالتی که ماده اکسندنده جذب سطح کاتالیست شود.

معادله سرعت	r_{17}	r_{18}	r_{19}	r_{20}	r_{21}	r_{22}
AAD% (ODS)	۸۵/۵۳	۸۵/۵۶	۲۶/۳۶	۲۶/۷	۹/۷۸	۵/۶۱
AAD% (UAOD)	۸۳/۳۳	۸۲/۳۳	۱۴/۸۱	۱۵/۴۳	۷	۵/۸۸

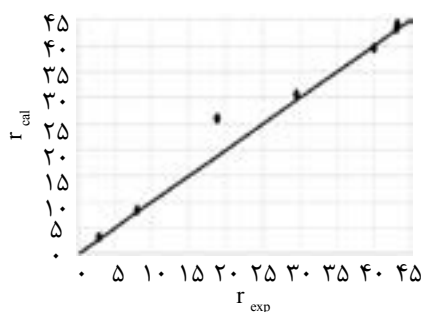
آزمایشگاهی رابطه سرعت مربوط به مدل شش به شکل زیر بیان می‌شود:

$$-r_6 = k_6 C_{RS} C_{H_2O_2}^2 - k_6 C_{RSD_2} C_{H_2O}^2$$

$$= \left(k_6 K_{RS} K_{H_2O_2} C_{RS} C_{H_2O_2}^2 - \frac{k_6 C_{RSD_2} C_{H_2O}^2}{K_{RSD_2} K_{H_2O}} \right) \times \left[\frac{1}{K_{RS} C_{RS} + (K_{H_2O_2})^{0.5} C_{H_2O_2} + \frac{C_{RSD_2}}{K_{RSD_2}} + \frac{C_{H_2O}}{(K_{H_2O})^{0.5} + 1}} \right]^3 \quad (4)$$

مدل شماره شش مربوط به حالتی است که واکنش بر روی سطح کاتالیست، محدودکننده سرعت واکنش می‌باشد. تابش فراصوت، مشکل غیرفعال شدن بخشی از سطح فعال کاتالیست در اثر جذب قوی ناخالصی‌ها و سولفون‌ها را با اثر قابل توجه حفره‌زایی در تمیز کردن سطح کاتالیست برطرف کرده است. بنابراین، برای ترکیب ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن، در حالت UAOD، مرحله دفع ترکیبات گوگردی اکسید شده مرحله محدودکننده سرعت نبوده و مرحله واکنش سطحی، مرحله محدودکننده سرعت است. مقایسه سرعت‌های محاسباتی آزمایشگاهی و سرعت‌های حاصل از نتایج مدل واکنش اکسایش ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در حالت گوگردزایی اکسایشی همراه تابش امواج فراصوت در شکل (۴) ارائه شده است.

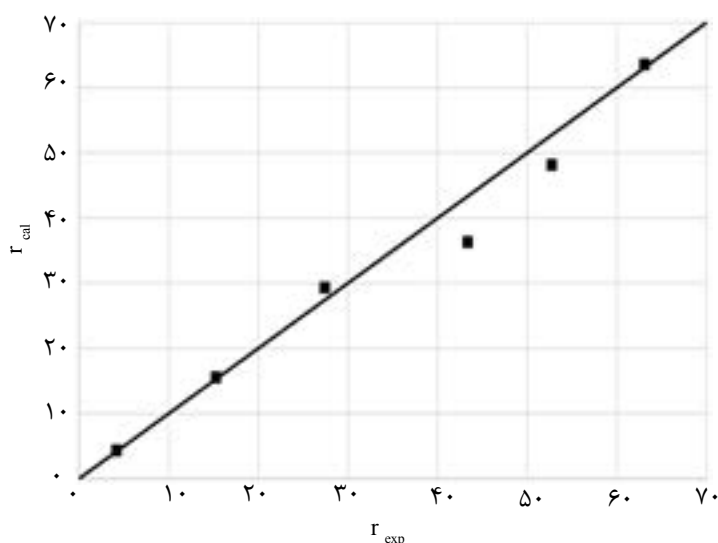
در نتیجه برای ترکیب ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن، مرحله دفع ترکیب گوگردی اکسید شده در حالت ODS، مرحله محدودکننده سرعت واکنش می‌باشد. مقایسه سرعت‌های محاسباتی آزمایشگاهی و سرعت‌های حاصل از نتایج مدل واکنش اکسایش ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در حالت گوگردزایی اکسایشی بدون تابش امواج فراصوت در شکل (۳) ارائه شده است.



شکل ۳- برآزش سرعت واکنش اکسایش ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن تجربی حاصل از واکنش اکسایش با مدل LH، بدون تابش امواج فراصوت

گوگردزایی اکسایشی با تابش امواج فراصوت (UAOD)

با توجه به نتایج حاصل از جداول (۵ تا ۷) برای ترکیب گوگردی ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در حالت گوگردزایی اکسایشی همراه با تابش امواج فراصوت، مدل شماره شش از مکانیسم لانگمویر هینشلوود کمترین میزان اختلاف با نتایج



شکل ۴ برآزش سرعت واکنش اکسایش ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن تجربی حاصل از واکنش اکسایش با مدل LH، با تابش امواج فراصوت.

نتیجه گیری

سطح کاتالیست از ناخالصی سولفون‌ها است که این امر باعث تغییر مرحله محدودکننده سرعت واکنش می‌شود. در این حالت مرحله واکنش بر روی سطح کاتالیست، مرحله محدودکننده سرعت می‌باشد.

علائم و نشانه‌ها

C_{RS} : غلظت ترکیب گوگردی (ppm)

C_{RSO_2} : غلظت ترکیب گوگردی اکسید شده (ppm)

C_{H_2O} : غلظت آب (ppm)

$C_{H_2O_2}$: غلظت هیدروژن پراکسید (ppm)

k_i : ثابت سرعت واکنش

K_{RS} : ثابت تعادل جذب ماده گوگردی بر روی سطح

کاتالیست (ppm^2)

K_{RSO_2} : ثابت تعادل دفع ماده گوگردی اکسید شده از

سطح کاتالیست (ppm^2)

K_{H_2O} : ثابت تعادل دفع آب از سطح کاتالیست (ppm^2)

$K_{H_2O_2}$: ثابت تعادل جذب هیدروژن پراکسید بر روی

سطح کاتالیست (ppm^2)

k_s : ثابت سرعت واکنش

r_i : سرعت واکنش ($\text{ppm} \cdot \text{min}^{-1}$)

زیرنویس‌ها

i : شمارنده واکنش‌ها

گوگردزدایی اکسیداسیونی با استفاده از هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و کاتالیست مولیبدن بر پایه آلومینا ($\text{MoOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$)، پتانسیل بالایی برای صنعتی شدن دارد. این تحقیق، به بررسی میکروسینتیک واکنش گوگردزدایی اکسیداسیونی و همچنین اثر اولتراسونیک بر سینتیک واکنش گوگردزدایی اکسیداسیونی پرداخته است. برای به دست آوردن روابط میکروسینتیکی از مکانیسم‌های لانگمویر هینشلوود و الی ریدل استفاده شده است. طبق تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از مدل‌سازی مشخص شد برای ترکیب گوگردی ۴ و ۶ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن، گوگردزدایی اکسایشی با تابش امواج فراصوت و بدون آن از مکانیسم لانگمویر هینشلوود تبعیت می‌کند. با توجه به نتایج مدل‌سازی میکروسینتیکی، مهم‌ترین محدودیت کاتالیست تجاری $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ در گوگردزدایی اکسایشی بدون تابش امواج فراصوت، جذب قوی ناخالصی‌های سولفون و آب (ترکیبات قطبی) بر روی سطح کاتالیست آب‌دوست است. همچنین، دفع ترکیب گوگردی اکسید شده از سطح کاتالیست، مرحله محدودکننده سرعت می‌باشد.

بر اساس نتایج مدل‌سازی میکروسینتیکی، بیشترین اثر تابش فراصوت در اکسایش 4,6-DMDBT تمیز کردن

مراجع

- [1]. Bej S. K. "Revamping of diesel hydrodesulfurizers: options available and future research needs," Fuel Process. Technol., Vol. 23, No. 5, pp. 1503-1517, 2004.
- [2]. ثباتی م. ا.، "گوگردزدایی از برش‌های هیدروکربنی سبک به روش اکسیداسیون"، پایان‌نامه مقطع دکتری، دانشگاه صنعتی شریف، ایران، ۱۳۸۹.
- [3]. Breyse M., Mariadassou G. D., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Perot G. and Lemaire M., "Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges," Catal. Today 84 (3/4), 129-138, 2003.
- [4]. Song C., "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-cleangasoline, diesel fuel and jet fuel," Catal. Today., Vol. 86, No. 1-4, pp. 211-263, 2003.
- [5]. Song C. and Ma X., "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization," Appl. Catal. B: Environ., Vol. 41, No. 1/2, pp. 207-238, 2003.

- [6]. Grossman M. J., Lee M. K., Prince R. C., Berneno V. M., George G. N. and Pickering J., "Deep desulfurization of extensively hydrodesulfurized middle distillate oil by *Rhodococcus* sp. Strain ECRD-1," Appl. Environ. Microbiol. Vol. 97, No. 4, pp. 1949-1952, 2001.
- [7]. Reichmuth D. S., Hittle J. L., Blanch H. W. and Keasling J. D., "Biodesulfurization of dibenzothiophene in *Escherichia coli* is enhanced by expression of a *Vibrio harveyi* xidoreductase," Biotechnol. Bioeng. Vol. 67, No. 1, pp. 72-79, 1999.
- [8]. Strukul G., "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant (Catalysis by Metal Complexes)," 1st ed., Springer Publishers, 2003.
- [9]. Kaczorowska K., Kolarska Z., Mitka K. and Kowalski P., "Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2. Oxidation by hydrogen peroxide," Tetrahedron. Vol. 61, No. 35, pp. 8315-8327, 2005.
- [10]. Jones C. W., Clark J. H., "Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives," 1st ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [11]. Ramirez-Verduzco L. F., Torres-Garcia E., Gomez-Quintana R., Gonzalez-Pena V. and Murrieta-Guevara F., "Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent," Catal. Today. Vol. 98, No. 1/2, pp. 289-294, 2004.
- [12]. Gunnerman R. W., "Continuous process for oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound and products thereof," U.S. Patent: 6500219, 2002.
- [13]. Gunnerman R. W., "Ultrasound-assisted desulfurization of fossil fuels in the presence of dialkyl ethers," U.S. Patent: 6827844, 2004.
- [14]. Yen T. F., Mei H. and Lu S. H. M., "Oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound," U.S. Patent: 6402939, 2002.
- [15]. Akbari A., Omidkhah M. R. and Towfighi J., "Investigation of process variables and intensification effect of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over MoO_3/Al_2O_3 catalyst," Ultrasonic Sonochemistry. Vol. 21, No. 2, pp. 692-705, 2014.
- [16]. Mansoornejad B., Mostoufi N. and Jalali-Farahani F., "A hybrid GA-SQP optimization technique for determination of kinetic parameters of hydrogenation reactions," Computers & Chemical Engineering, Vol. 32, No. 7, pp. 1447-1455, 2008.