

گوگردزدایی اکسایشی DBT با استفاده از نانوکاتالیست‌های سه فلزی Ni-Mo-W بر پایه زئولیت‌های طبیعی مختلف: موردنیت، فرریت و کلینوپتیلولیت

سمیه اللهیاری^{۱*}، میلاد مهرابی^۱، نادر راحمی^۲ و سعید تدین^۱

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۸/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۱۱

چکیده

در این مقاله زئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلولیت، فرریت و موردنیت پس از اصلاح به‌روش شیمیایی به‌عنوان پایه کاتالیست‌های NiMoW مورد استفاده قرار گرفتند و در گوگردزدایی اکسایشی یک سوخت مدل مورد آزمایش قرار گرفتند. کاتالیست‌های برپایه NiMoW، با استفاده از XRD، EDX، FESEM و FTIR تعیین مشخصات شدند. به‌جز برای کاتالیست NiMoW-Clin، دو کاتالیست دیگر پایه‌ای بی شکل دارند که تاثیر اصلاح شیمیایی را بر تغییر ساختار بلورین زئولیت طبیعی نشان می‌دهد. NiMoW-Ferr، دارای ذراتی کوچک با پراکندگی زیاد و برهم‌کنش قوی است. نسبت کمتر Si/Al در این نمونه توسط هر دو آنالیز FTIR و EDX تایید شد. در میان نانوکاتالیست‌های مطالعه شده، ۰/۲ g نانوکاتالیست NiMoW-Ferr توانست ۹۲/۸٪ دی بنزوتیوفن را در غلظت اولیه ۲۵۰ ppm در دمای ۶۰ °C در مدت ۶۰ min حذف کند. استخراج با استونیتریل پس از ODS سه مرتبه تکرار گردید و سبب افزایش حذف دی بنزوتیوفن شد. مطالعه بر روی تاثیر غلظت DBT نشان داد مقادیر زیاد غلظت DBT موجب کاهش درصد گوگردزدایی اکسایشی می‌گردد. همچنین افزایش مقدار کاتالیست پس از یک مقدار مشخص بر بازدهی گوگردزدایی اکسایشی تاثیری ندارد.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی، Ni-Mo-W، نانوکاتالیست، موردنیت، فرریت، کلینوپتیلولیت

مقدمه

تشکیل SOxها می‌شود که به باران اسیدی و در نهایت آلودگی هوا می‌انجامد [۱-۳]. به همین دلیل، لزوم کاهش پیوسته ترکیبات گوگرد در سوخت‌ها در حد ۱۵-۱۰ ppm، از قوانین دولتی در بسیاری از کشورها است. چندین روش مانند هیدرودی سولفوریزاسیون (HDS) [۴-۶]، گوگردزدایی

ترکیبات گوگردی در سوخت‌های دیزل و بنزین اثر مسموم کننده‌ای بر روی موتورهای خودرو و مبدل‌های کاتالیستی داشته و احتراق آنها موجب

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
alahyari@sut.ac.ir

فرآیند ODS مورد ارزیابی قرار گرفتند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد سنتز شده به کمک XRD، EDX، FESEM و FTIR تعیین شد و مقدار ترکیب گوگردی با اسپکترومتر UV-Vis اندازه گرفته شد.

روش کار

مواد

دی بنزوتیوفن (DBT) به‌عنوان ترکیب گوگردی، استونیتریل به‌عنوان حلال، نیترات نیکل به‌عنوان پیش ماده فلزی از Merck، آمونیوم هپتامولبیدات به‌عنوان پیش ماده مولیبدن و آمونیوم متانتگستات به‌عنوان پیش ماده تنگستن، به‌ترتیب از Sigma و Aldrich و NH_4NO_3 ، n -هگزان، و H_2O_2 از قطران شیمی، ایران تهیه شدند. زئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلولیت، موردنیت و فریریت نیز همگی از معادن ایرانی و از شرکت Zeolyst خریداری شدند.

تهیه نانوکاتالیست

زئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلولیت، فریریت و موردنیت به‌عنوان پایه کاتالیست استفاده شدند. به منظور افزایش مساحت سطح، تخلخل و کاهش Si/Al ، این زئولیت‌ها قبل از استفاده تبادل یونی شده و با باز، شسته شدند. NH_4NO_3 برای تبادل یونی در زئولیت طبیعی برای جابه‌جایی یون های Na^+ و K^+ با NH_4^+ و سپس با H^+ مورد استفاده قرار گرفت. یک محلول ۱ مولار از NH_4NO_3 به زئولیت خام با $10 \text{ ml/Zeolite (g) NaOH}$ اضافه گردید. پس از همزدگی در 70°C به مدت ۸ hr، دوغاب صاف شده و با آب مقطر تا $\text{pH}=7$ شسته شد. خشک کردن و کلسیناسیون محصول به‌ترتیب در دمای 373 K و 773 K انجام شد. خشک کردن ۲۴ hr و کلسیناسیون ۳ hr به طول انجامید. سپس NaOH به‌عنوان یک باز قوی برای شستشوی زئولیت مورد استفاده قرار گرفت. محلول بازی با نسبت $100/3 \text{ ml NaOH /g Zeolite}$ به زئولیت تبادل یون شده اضافه شد و تحت همزدگی در دمای

جذب سطحی (ADS) [۷ و ۸] و گوگردزدایی استخراجی (EDS) [۹] برای کاهش مقدار ترکیبات گوگردار در سوخت‌ها به‌کار گرفته شده است. اکثر این روش‌ها مواد گرانی نیاز دارند، نیازمند مصرف هیدروژن هستند و در فشار و دمای بالایی انجام می‌شوند [۱۰]. به‌علاوه، این روش‌ها بازدهی‌های پایینی در کاهش ترکیبات آروماتیک گوگردار مقاوم در سوخت‌ها مانند تیوفن (TS)، بنزوتیوفن (BT)، دی بنزوتیوفن (DBT)، و ۴،۶-دی متیل دی بنزوتیوفن (DMDBT) دارند [۱۱ و ۱۲]. یک روش جدید برای حذف ترکیبات آروماتیک گوگردار موجود در سوخت روش گوگردزدایی اکسایشی (ODS) است که در آن سولفیدهای آلی به سولفوکسیدها و سولفون‌های متناظر اکسایش می‌یابند [۱۳ و ۱۴]. در مرحله بعد، سولفوکسیدها و سولفون‌ها با استفاده از استخراج، جذب سطحی، تقطیر و تجزیه حذف می‌گردند [۱۵]. برای اکسایش ترکیبات گوگردار در طی فرآیند ODS حضور یک کاتالیست ضروری است. توسعه و ایجاد یک کاتالیست کارآمد، انتخاب پذیر، ارزان، و غیر سمی برای گوگردزدایی اکسایشی از اهمیت بالایی برخوردار است. فلزات قیمتی مانند نیکل، ایریدیوم، تنگستن، پالادیوم، پلاتین، رودیوم و مولیبدنیوم نقش حیاتی در ODS دارند [۱۶]. به‌جهت تسهیل در جداسازی کاتالیست پس از ODS لازم است فلزات فعال را بر روی یک پایه متخلخل مناسب نشانند. زئولیت‌های طبیعی مانند کلینوپتیلولیت، موردنیت و فریریت، سیلیکات‌های آلومینای آبدار هستند که سایت‌های اسیدی دارند. پروتون‌های موجود در گروه‌های هیدروکسیل ارتباطی (Si-OH-Al) در زئولیت‌ها سایت‌های اسیدی برونشستند ایجاد می‌کنند که فرآیند ODS روی آنها انجام می‌شود [۱۷]. به‌علاوه این مواد ارزان و فراوان هستند و قیمت تمام شده کاتالیست را تا حد زیادی کاهش می‌دهند. لذا در این مقاله سه زئولیت طبیعی موردنیت، فریریت و کلینوپتیلولیت به‌عنوان پایه کاتالیست سه فلزی NiMoW در

شده و نتایج توسط طیف بینی UV-Vis گزارش گردید.

نتایج و بحث

خصوصیت سنجی کاتالیست‌ها

آنالیز XRD

شکل ۱ الگوهای XRD کاتالیست‌های NiMoW بر روی کلینوپتیلولیت، موردنیت و فریریت را نشان می‌دهد. در میان این کاتالیست‌ها، تنها در کاتالیست NiMoW/Clin اندکی از حالت بلوری پایه (کلینوپتیلولیت) باقی‌مانده است. تبادل یونی و شستشو با قلیا حالت کریستالی پایه‌ها را تا حد زیادی از بین برده است. این مشاهده تایید می‌کند که کلینوپتیلولیت در مقایسه با دو زئولیت دیگر در برابر اصلاح‌های اعمال شده مقاوم‌تر است. در تمامی سه کاتالیست مطالعه شده، پیک کوچکی در $2\theta = 43^\circ$ مشاهده شد که پیک اختصاصی NiO است. این بدان معنی است که NiO به صورت بلورهای بسیار کوچک و در مقیاس نانومتری در تمامی کاتالیست‌های مطالعه شده موجود است. هیچ پیکی مربوط به MoO_2 ، MoO_3 ، WO_3 و یا اسپینل‌های فلزی در این نمونه‌ها مشاهده نشد که نشان‌دهنده ساختار بی‌شکل و پراکندگی بالای این ترکیبات بر روی پایه باشد.

آنالیز FESEM

تصاویر FESEM از کاتالیست‌های NiMoW بر روی کلینوپتیلولیت، موردنیت و فریریت در شکل ۲ نشان داده شده است. کاتالیست NiMoW-Mor شکل یکنواختی دارد. مرز بین ذرات مشخص است ولی تخلخل نمونه زیاد نیست. تمامی ذره‌ها در این کاتالیست در مقیاس نانو و کروی هستند. NiMoW-Ferr در مقایسه با NiMoW-Mor تخلخل بالاتری دارد و توزیع مناسب ذرات و تعامل قوی‌تر نیز میان ذرات آن مشاهده گردید. این ذرات نیز در مقیاس نانو هستند ولی شکل آنها مکعبی است.

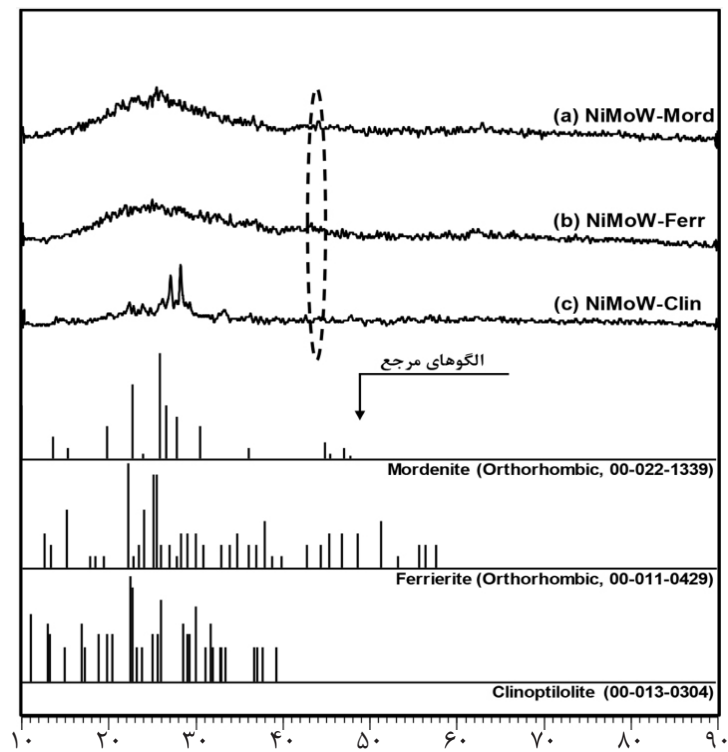
$90^\circ C$ برای ۱ hr گرما داده شد. پس از صاف کردن، محصول چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. این مایع در دمای $373 K$ برای ۲۴ hr خشک شده و در دمای $773 K$ به مدت ۳ hr در هوا کلسیناسیون گردید. بارگیری Mo کاتالیست به مقدار ۱۲٪ وزنی و بارگیری W و Ni به ترتیب ۶٪ و ۴٪ وزنی بود. کاتالیست‌های سه فلزی با استفاده از روش تلقیح تهیه شدند. محصول در $373 K$ برای ۱۲ hr خشک شده و در $773 K$ برای ۴ hr کلسینه شد. کاتالیست‌ها NiMoW-Ferr، NiMoW-Clin و NiMoW/Mord نام‌گذاری شدند.

روش‌های خصوصیت سنجی نانو کاتالیست‌ها

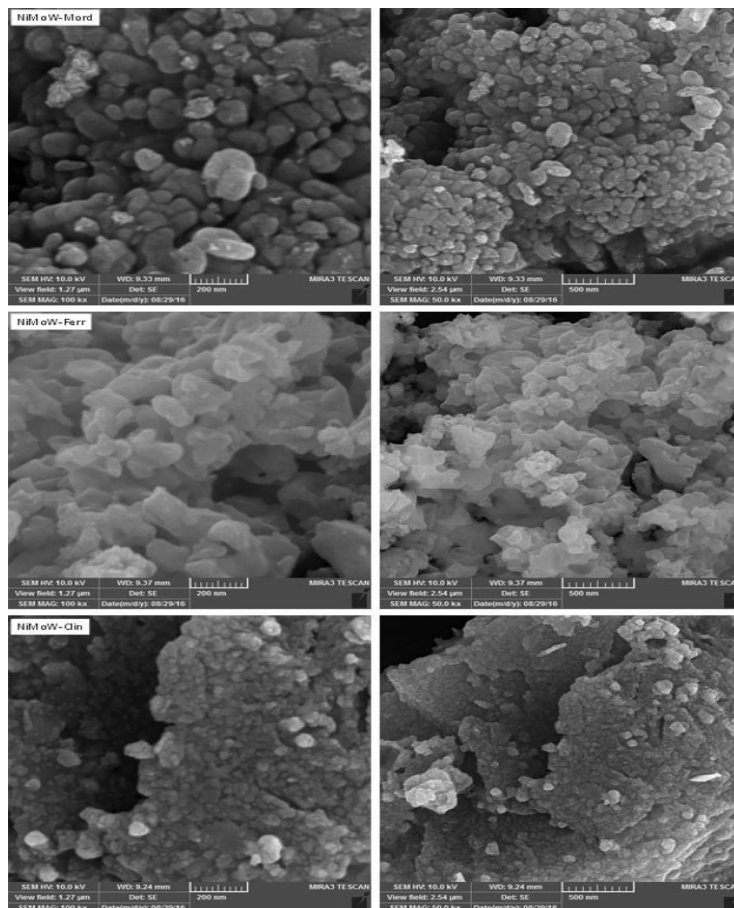
ساختار بلوری کاتالیست‌های NiMoW با پایه زئولیت‌های طبیعی با استفاده از آنالیز پراش اشعه X مطالعه شد. این کار با استفاده از پرتو تابش $Cu K\alpha$ در $40 kV$ و $30 mA$ بر روی یک پراش سنج $5000 D$ زمینس انجام شد. برای تصاویر FESEM از دستگاه ساخت HITACHI و برای آنالیز ترکیب سطحی از آنالیز EDX با استفاده از آشکارساز VEGA\TESCAN، استفاده شد. سطح ویژه BET به کمک Quan-BSE، استفاده شد. Tachrome CHEMBET-3000 به دست آمد. طیف‌های FTIR به کمک UNICAM 4600 جمع‌آوری، و ترکیبات گوگردی با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis، با دستگاه JENWAY در $316 nm$ برای DBT تعیین شدند.

ست آپ آزمایشی برای ارزشیابی عملکرد کاتالیستی

سوخت مدل با حل کردن DBT در n-هگزان برای تشکیل محلول‌هایی با محتوای گوگرد $500 ppm$ تهیه شدند. آزمایشات گوگردزدایی اکسایشی در یک بالن مخروطی دو دهانه با حجم $500 cc$ مجهز به یک کندانسور جریان برگشتی و یک همزن آهن‌ربایی همان‌گونه انجام شد. در هر آزمایش $0.2 g$ از کاتالیست و H_2O_2 اضافه شده و مخلوط در $60^\circ C$ برای ۱ hr همزده شد. سپس محلول با همان حجم از استونیتریل مخلوط شد. فاز بالایی پس از $30 min$ آنالیز شد. استخراج با استونیتریل سه بار تکرار



شکل ۱ الگوهای XRD نانوکاتالیست‌های NiMoW بر روی زئولیت‌های طبیعی درجه (θ)



شکل ۲ تصاویر FESEM نانوکاتالیست‌های NiMoW بر روی زئولیت‌های طبیعی

ساختار کریستالی پایه حفظ شده بود که منجر به سطح کمتری در مقایسه با کاتالیست‌های آمورف می‌شود. سطح ویژه NiMoW/Mor برابر با $27 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش شد.

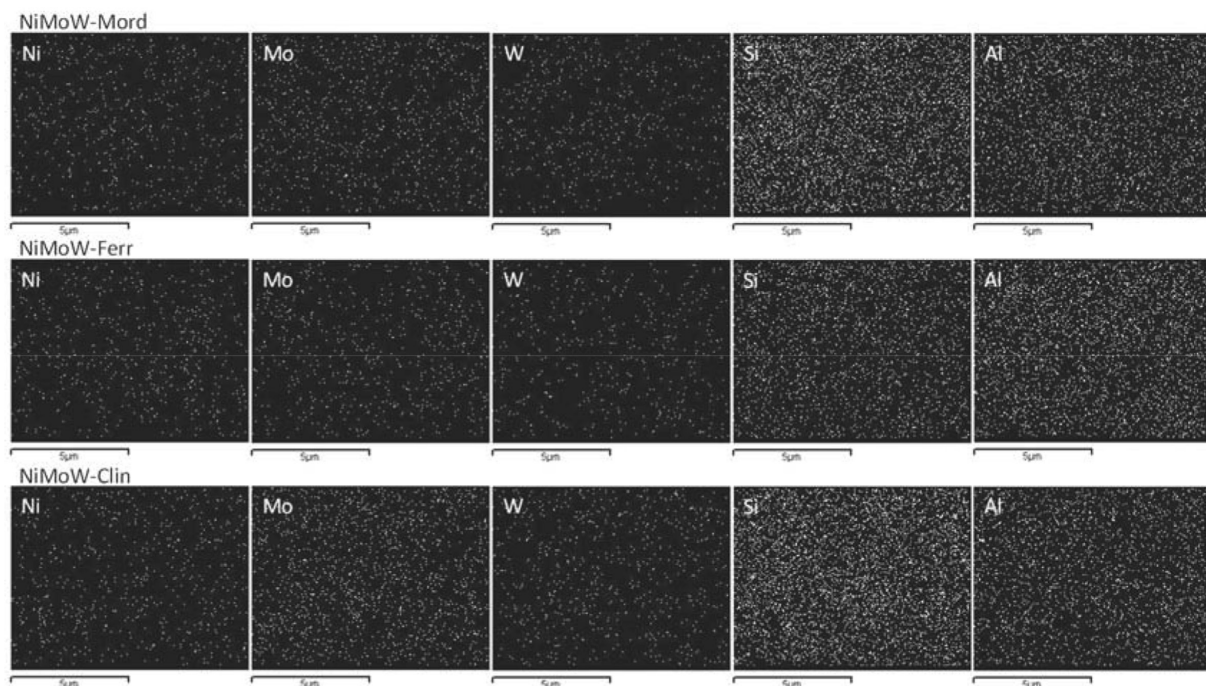
آنالیز EDX-Dot Mapping

توزیع عناصر به صورت EDX-Dot Mapping در شکل ۳ نشان داده شده است. در تمامی نانوکاتالیست‌های NiMoW-Clin، NiMoW-Ferr، NiMoW-Mord و NiMoW-Mor، W قابل شناسایی هستند. Al و Si نیز نشان‌دهنده ساختار آلومینا سیلیکات زئولیت طبیعی هستند. نسبت کمی مشاهده شده در حال‌های مطالعه شده متفاوت است: در حالی که NiMoW-Clin بیشترین مقدار Si/Al را دارد، NiMoW-Ferr کمترین نسبت Si/Al است. کمتر، جذب ترکیبات قطبی مانند مواد گوگردی را تسهیل کرده و همچنین ظرفیت تبادل یون را نیز افزایش می‌دهد. Si/Al کم سایت‌های اسیدی برونشده بیشتری ایجاد می‌کند که نقاط فعال برای گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگردی هستند.

کوچک‌ترین اندازه ذره در کاتالیست NiMoW/Clin مشاهده گردید اما اندازه کوچک ذرات انرژی سطحی آنها را افزایش داده و منجر به تجمع ذرات و ایجاد یک توده یکپارچه شده است که تخلخل و مساحت سطح کاتالیست را کاهش می‌دهد.

آنالیز BET

اندازه‌گیری سطح ویژه نشان داد نانوکاتالیست NiMoW/Ferr با $40 \text{ m}^2/\text{g}$ بیشترین مساحت سطح را دارد که مطابق با تخلخل مشاهده شده در FESEM است. همان‌طور که انتظار می‌رفت اندازه ذره کوچک با یک ساختار باز و تخلخل زیاد به مقادیر زیاد سطح ویژه برای نانوکاتالیست NiMoW/Ferr انجامید. در این کاتالیست ذرات مجزا از هم و بدون تجمع بودند. ذرات نه به اندازه Ni-MoW/Mor مجزا و نه به اندازه نانوکاتالیست NiMoW/Clin در هم تنیده بودند که منجر به ساختار متخلخل و مساحت سطح مناسب کاتالیست می‌شود. کمترین مساحت سطح مربوط به نانوکاتالیست NiMoW/Clin برابر با $19 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. همان‌طور که XRD نشان داد در این کاتالیست



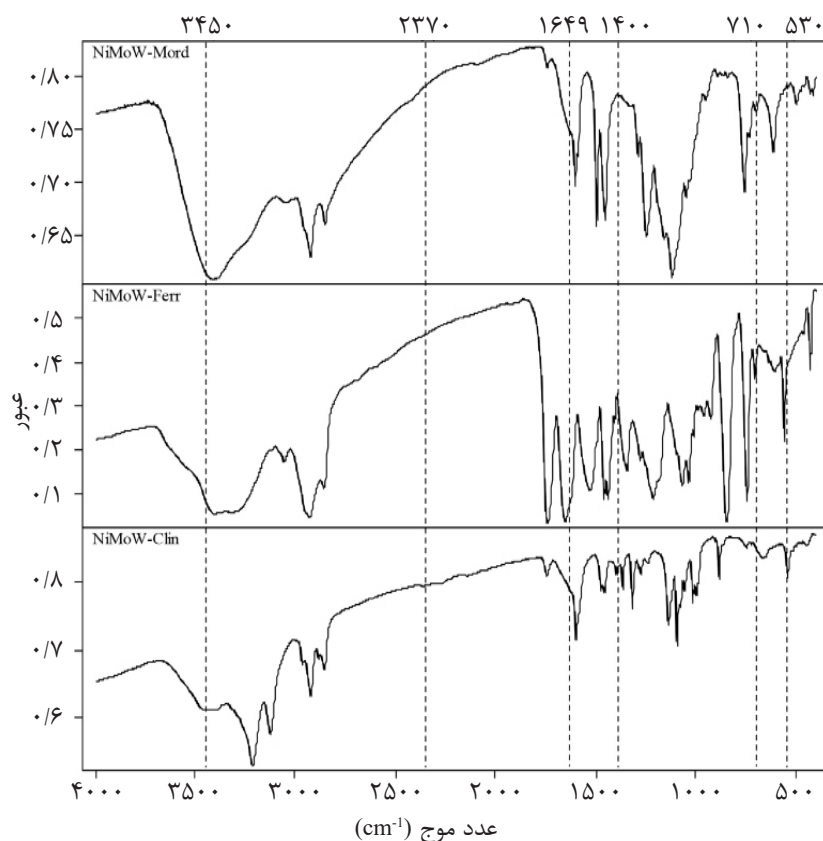
شکل ۳ آنالیز نقشه‌برداری نقطه‌ای نانوکاتالیست‌های NiMoW بر روی زئولیت‌های طبیعی

شده است. پیک بسیار قوی در این ناحیه برای Ni-
MoW/Ferr برهم‌کنش قوی میان آب و کاتیون‌های
این کاتالیست را نشان می‌دهد [۲۰]. پیک پهن در
 3400 cm^{-1} منسوب به گروه‌های Si-OH پیوند داده
با هیدروژن در عیوب ساختاری و پیوندهای سست
هیدروژنی بین ملکول‌های آب و زئولیت است [۲۱]
و [۲۲]. پیک‌های زیر 1000 cm^{-1} عموماً به‌خاطر
گونه‌های فلزی هستند که در مورد نانوکاتالیست
NiMoW/Ferr شدید بوده، که چسبیدگی خوب Ni،
Mo و W را بر روی فریریت نشان می‌دهد. همچنین
شدت این پیک بنابر منابع نشان‌دهنده حضور
مقادیر بیشتری از فلزات قابل تبادل مانند Al است
که بازهم موید نسبت اندک Si/Al در این کاتالیست
است [۲۳]. پیک‌های $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ در تمامی
کاتالیست‌ها مربوط به کشش N-H در گروه‌های
آمین است که نشان‌دهنده بقایای یون‌های NH_4^+
بعد از تبادل یونی است.

بر طبق نتایج پراکندگی فلزات بر روی سطح مطالعه
شده کاتالیست تقریباً یکنواخت بوده و تجمع ذرات
قابل توجهی مشاهده نشد.

آنالیز FTIR

طیف FTIR نانوکاتالیست‌های NiMoW/Clin، Ni-
MoW/Mor و NiMoW/Ferr در شکل ۴ نشان داده
شده است. مطابق این شکل، باند در 1060 cm^{-1} در
نانوکاتالیست NiMoW/Mord نشان‌دهنده پیوندهای
کششی مربوط به Si(Al)-O است که شدت با
نسبت Si/Al متناسب است [۱۸ و ۱۹]. کاهش Si/
Al باندها را به اعداد موج پایین‌تر سوق می‌دهد
وبالعکس. این پیوند در مورد NiMoW/Ferr به اعداد
موج پایین‌تر و در مورد NiMoW/Clin به اعداد موج
بالا تر انتقال داده شد. این مشاهده مقدار کم نسبت
Si/Al در NiMoW/Ferr مشاهده شده در آنالیز EDX را
تایید می‌کند. پیک قوی در 1649 cm^{-1} نشان‌دهنده
وجود وضعیت خمیده پیوند O-H موجود در
ملکول‌های آب در تمامی کاتالیست‌های مطالعه



شکل ۴ طیف‌های FTIR نانوکاتالیست‌های NiMoW بر روی زئولیت‌های طبیعی

تأثیر بارگذاری کاتالیست

بارگذاری کاتالیست به سبب تأثیر برروی تعداد سایت‌های فعال یه ازای g کاتالیست تأثیر بسزایی در کارایی ODS دارد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، افزایش بارگذاری کاتالیست موجب افزایش تبدیل نهایی DBT شد البته مقدار افزایش شدید نبود که نشان می‌دهد افزایش بارگذاری کاتالیست از g ۰/۰۵ به g ۰/۲۵ در شرایط مطالعه شده آنچنان موثر نیست. بارگذاری‌های زیاد کاتالیست تقریباً هیچ بهبودی در تبدیل DBT ایجاد نکرد که بدان معنی است که پس از یک مقدار مشخص محدودیت‌های انتقال جرم به دلیل مقادیر زیاد کاتالیست کاتالیست کارایی واکنش‌های ODS را محدود می‌کند.

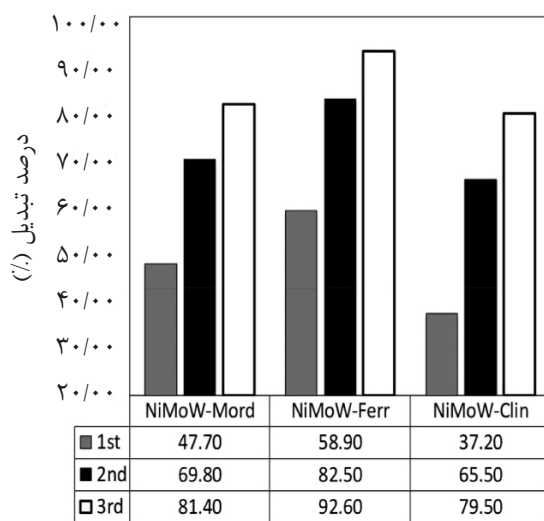
تأثیر غلظت DBT

مقدار ترکیبات گوگردی در سوخت دیزل یکی از پارامترهای مهم است که بازدهی روش گوگردزدایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد افزایش غلظت DBT از ۲۵۰ تا ppm ۱۰۰۰ تبدیل ODS را کاهش داد. بیشترین تبدیل DBT مربوط به سوخت مدل با ppm ۲۵۰ DBT بود. به‌طور کلی، واکنش‌های گوگردزدایی اکسایش کارایی خوبی در غلظت‌های متوسط از ترکیبات هدف دارند.

مطالعه عملکرد کاتالیستی در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی

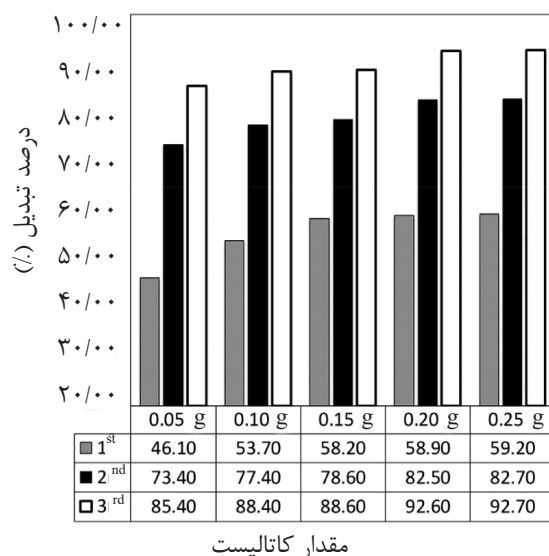
تأثیر ژئولیت‌های مختلف به‌عنوان پایه‌های کاتالیست

عملکرد گوگردزدایی کاتالیست‌های NiMoW با پایه‌های متفاوت کلینوپتیلولیت، موردنیت و فریریت بعد از سه بار استخراج به‌وسیله استونیتریل در شکل ۵ نشان داده شد. در میان کاتالیست‌های NiMoW/Ferr، NiMoW عملکرد عالی و تبدیل DBT تا ۹۲/۶٪ را پس از سه بار استخراج نشان می‌دهد. با افزایش دفعات استخراج مقدار تبدیل DBT بهبود یافت که نشان‌دهنده اهمیت استخراج در ODS استخراجی است. طبق آنالیزهای انجام شده NiMoW/Ferr کمترین نسبت Si/Al را نشان داد که موجب افزایش ظرفیت جذب کاتالیست می‌شود. به‌علاوه، مساحت سطح این کاتالیست بزرگتر است که تعداد گروه‌های عاملی موثر را در مقدار یکسان کاتالیست افزایش می‌دهد. FTIR نیز وجود مقادیر بیشتری از سایت‌های فعال فلزی برروی فریریت را تایید کرد. بنابراین نتایج، در میان موارد مطالعه شده به‌عنوان بهترین کاتالیست انتخاب شد و تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند بارگذاری کاتالیست و غلظت DBT برروی این کاتالیست مطالعه گردید.

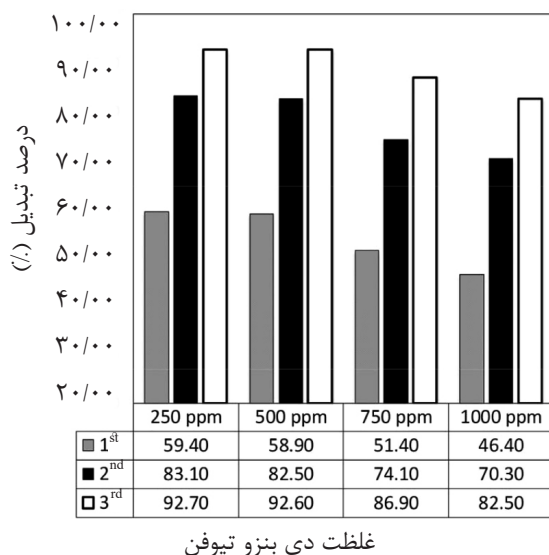


نوع پایه کاتالیست

شکل ۵ مقایسه عملکرد نانو کاتالیست‌های NiMoW با پایه‌های مختلف ژئولیت طبیعی



شکل ۶ تاثیر بارگذاری نانوکاتالیست NiMoW-Ferr بر مقدار حذف DBT



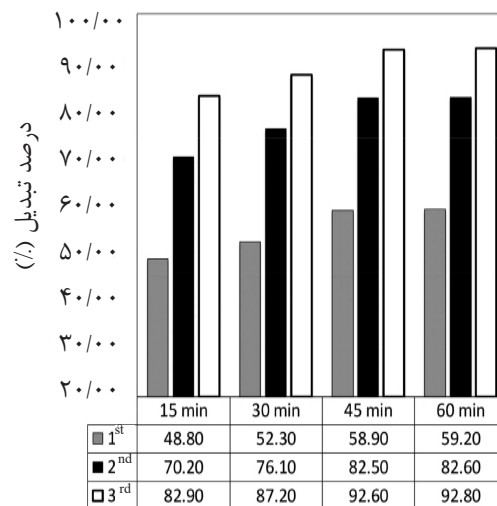
شکل ۷ تاثیر غلظت DBT در خوراک بر درصد تبدیل نانوکاتالیست NiMoW-Ferr

حذف DBT در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. با افزایش زمان واکنش از ۱۵ min تا ۴۵ min افزایش قابل توجهی در میزان حذف DBT مشاهده می‌شود اما پس از آن طولانی کردن زمان مانند تاثیری در بهبود میزان حذف ترکیب گوگردی ندارد.

در سوخت‌های غنی از آلودگی، تعداد سایت‌های فعال کاتالیست و مقدار اکسیدانت، برای این مقدار آلودگی گوگردی مناسب نیستند و بنابراین تبدیل DBT کاهش می‌یابد.

تاثیر مدت زمان انجام واکنش

شکل ۸ فعالیت کاتالیست NiMoW/Ferr را در



شکل ۸ تغییرات درصد تبدیل نانوکاتالیست NiMoW-Ferr در گذر زمان

دی بنزوتیوفن استفاده شدند. NiMoW بر روی فریریت بالاترین تبدیل DBT را به خاطر نسبت Si/Al کمتر، مساحت سطح بیشتر و تراکم بیشتر گروه‌های عاملی ضروری نشان داد. افزایش غلظت DBT موجب کاهش بازدهی حذف آن شد اما افزایش بارگذاری کاتالیست روی بهبود درصد تبدیل DBT موثر نبود.

نتیجه‌گیری

ژئولیت‌های طبیعی مانند فریریت، موردنیت و کلینوپتیلولیت که ژئولیت‌هایی فراوان در معادن ایرانی هستند و بنابراین قیمت کمی نیز دارند، به‌عنوان پایه‌های NiMoW مطالعه شده و برای ODS

مراجع

- [1]. Liu P., Rodriguez J. A., Asakura T., Gomes J. and Nakamura K. "Desulfurization reactions on $Ni_2P(001)$ and $\alpha-Mo_2C(001)$ surfaces: complex role of P and C sites," J. Phys. Chem. B., Vol. 109, No.10, pp.4575-4583, 2005.
- [2]. Mc Kinley S. G. and Angelici R. J. "Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on $Ag^+/SBA-15$ and Ag^+/SiO_2 ," Chem. Comm., Vol. 20, pp. 2620-2621, 2003.
- [3]. Wang F., Zhang Z., Yang J., Wang L., Lin Y. and Wei Y., "Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel for adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from fuel," Fuel, Vol. 107, pp. 394-399, 2013.
- [4]. Ninh T. K. T., Laurenti D., Leclerc E. and Vrinat M., "Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method," Appl. Catal., A, Vol. 487, pp. 210-218, 2014.
- [5]. Trejo F., Rana M. S., Ancheyta J. and Chávez S. "Influence of support and supported phases on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts," Fuel, Vol. 138, pp.104-110, 2014.
- [6]. Trejo F., Rana M. S., Ancheyta J. and Rueda A., "Hydrotreating catalysts on different supports and its acid-base properties," Fuel, Vol.100, pp.163-172, 2012.
- [7]. Shi Y., Zhang X. and Liu G. "Activated carbons derived from hydrothermally carbonized sucrose: remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization," ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol. 3, No. 9, pp. 2237-2246, 2015.
- [8]. Xiong J., Zhu W., Li H., Ding W., Chao Y., Wu P, Xun S., Zhang M. and Li H., "Few-layered graphene-like boron nitride induced a remarkable adsorption capacity for dibenzothiophene in fuels," Green Chemistry Journal, Vol.17, Issue 3, pp.1647-1656, 2015.
- [9]. Jiang W., Zhu W., Li H., Wang X., Yin S., Chang Y. and L. Huaming, "Temperature-responsive ionic liquid ex

- traction and separation of the aromatic sulfur compounds," Journal of Fuel, Vol. 140, pp. 590-596, 2015.
- [10]. Balinge K. R., Khiratkar A. G., Krishnamurthy M., Patle D. S., K CK and Bhagat P. R. "Deep-desulfurization of the petroleum diesel using the heterogeneous carboxyl functionalized poly-ionic liquid," Resource-Efficient Technologies, Vol. 2, Supplement 1, pp. S105-S113, 2015.
- [11]. Kwak C., Lee J. J., Bae J. S., Choi K. and Moon SH. "Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts," Applied Catalysis A: General, Vol.200, No, 1-2, pp. 233-242, 2000.
- [12]. Ma X., Sakanishi K. and Mochida I. "Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel," Industrial and engineering chemistry research , Vol. 33, No. 2, pp. 218-222, 1994.
- [13]. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. and Kabe T., "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction," Energy and Fuels, Vol. 14, No. 6, pp. 1232-1239, 2000.
- [14]. Qiu L., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Long Z., Wei S., Zhaoa K. and Luoa L., "Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone," Rsc Advances, Vol. 6, No. 21, pp. 1736-1745, 2016.
- [15]. Qian E. W., "Development of novel nonhydrogenation desulfurization process & oxidative desulfurization of distillate and," Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 51, No.1, pp. 14-31, 2008.
- [16]. Yang C., Zhao K., Cheng Y., Zeng G., Zhang M., Shao J. and Lu L., "Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve," Separation and Purification Technology, Vol. 163, pp. 153-161, 2016.
- [17]. Bradley S. A., Broach R. W., Mezza T. M., Prabhakar S. and Sinkler W. "Zeolite characterization. zeolites in industrial separation and catalysis," Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, pp. 85-171, 2010.
- [18]. Elaiopoulos K., Perraki T. and Grigoropoulou E., "Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 112, No. 1-3, pp. 441-449, 2008.
- [19]. Elaiopoulos K., Perraki T. and Grigoropoulou E. "Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 134, No. 1-3, pp. 29-43, 2010.
- [20]. Ates A. "Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions," Powder Technol., Vol. 2, No. 64, pp. 86-95, 2014.
- [21]. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L. C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D. W., Binions R., Autie M. and Ruiz-Salvador A. R., "Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 135, No.1-3, pp. 187-196, 2010.
- [22]. Wei X, Smirniotis PG. "Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 97, No. 1-3, pp. 97-106, 2016.
- [23]. Ates A. and Hardacre C., "The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments," J. Colloid Interface Sci., Vol. 372, No. 1, pp. 130-40, 2012.