



A Review on the Application of Microfluidic Systems in the Extractive Desulfurization of Liquid Fuels

A. Heydari¹, S. Movahedirad^{2*}, M. A. Sobati²

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Iran University of Science & Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Iran University of Science & Technology

Email: movahedirad@iust.ac.ir

Abstract

The development of non-hydrogen desulfurization processes is an important necessity due to the reduction of operational costs. Extractive desulfurization is one of the most important non-hydrogen processes for removing sulfur compounds from liquid fuels, which has been successful in removing various sulfur compounds. One of the methods of intensifying chemical processes is to carry out that process in small dimensions (millimeters, micrometers and nanometers), which has received attention under the title of microfluidic technology in recent years. By reducing the hydrodynamic diameter of the contacting entities, the surface-to-volume ratio increases significantly, leading to the emergence of new phenomena. One of the benefits of using microfluidic technologies is the improvement of mass and heat transfer coefficients, which accelerates the process. Performing extraction processes in microfluidic systems intensifies the extraction process and significantly reduces the process time. It also makes the process easier to control and safer. The efficiency of a microfluidic device for extraction depends on the available mass transfer surface and penetration length, which itself depends on the type of two-phase flow pattern formed. The formation of different patterns depends on the physical properties of liquids (density, viscosity, surface tension, wetting parameters), operating conditions (flow rate of two phases, flow ratio of phases) and channel geometry (width, depth, internal structure, input structure). According to the research conducted, by increasing the length of the channel, the residence time of the fluid increases, which leads to an increase in the amount of desulfurization, and by reducing the diameter of the channel due to the increase in the mass transfer surface, the overall mass transfer coefficient improves. By increasing the speed of the solvent and fuel, on the one hand, it leads to the improvement of the volumetric mass transfer coefficient, and on the other hand, by increasing the speed, the residence time of the fluid in the microchannel decreases, which leads to a decrease in the desulfurization rate. In this study, research on extractive desulfurization and important process parameters in microfluidic systems have been reviewed.

Received: 15 December 2023

Accepted: 16 March 2024

Page Number: 100-116

Keywords:

Extractive Desulfurization,
Microfluidics,
Microchannel,
Process Intensification

Please Cite this Article Using:

Heydari, A., Movahedirad, S. & Sobati, M. A. (2025). A Review on the Application of Microfluidic Systems in the Extractive Desulfurization of Liquid Fuels. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(137), 100-116, [In Persian].



مروری بر کاربرد سامانه‌های ریزسیالشی در گوگردزدایی استخراجی از سوخت‌های مایع

علی حیدری^۱، سلمان موحدی‌راد^{۲*}، محمدامین ثباتی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

پیام‌نگار: movahedirad@iust.ac.ir

چکیده

توسعه فرایندهای گوگردزدایی غیرهیدروژنی، به دلیل کاهش هزینه‌های عملیاتی، یک ضرورت است. گوگردزدایی استخراجی یکی از مهم‌ترین فرایندهای موفق غیرهیدروژنی در حذف ترکیبات مختلف گوگردی است. یکی از روش‌های تشدید فرایندهای شیمیایی، انجام آن فرایند در ابعاد کوچک (میلی‌متر، میکرومتر و نانومتر) است که تحت عنوان فناوری ریزسیالشی در سال‌های اخیر، محل توجه قرار گرفته است. با کاهش قطر هیدرودینامیکی تماس دهنده‌ها، نسبت سطح به حجم به طرز چشم‌گیری افزایش می‌یابد که این امر سبب بروز پدیده‌های جدیدی می‌شود. انجام فرایندهای استخراج در سامانه‌های ریزسیالشی منجر به تشدید فرایند استخراج می‌شود و زمان فرایند را به طرز چشم‌گیری کاهش می‌دهد و باعث کنترل پذیری آسان‌تر و ایمن‌تر شدن فرایند نیز می‌شود. راندمان یک دستگاه ریزسیالشی برای استخراج، به سطح در دسترس انتقال جرم و طول نفوذ بستگی دارد که این خود به نوع الگوی جریان دوفازی تشکیل شده بستگی دارد. تشکیل الگوهای مختلف به مشخصه‌هایی مانند خواص فیزیکی مایعات (چگالی، گرانروی، کشش سطحی، ترشوندگی)، شرایط عملیاتی (سرعت‌های جریان دوفاز، نسبت دبی فازها) و هندسه کانال (عرض، عمق، ساختار داخلی، ساختار ورودی) وابسته است. باتوجه به نتایج پژوهش‌ها، با افزایش طول کانال، زمان اقامت سیال افزایش می‌یابد که منجر به افزایش میزان گوگردزدایی می‌شود و با کاهش قطر کانال - به دلیل افزایش سطح انتقال جرم - ضریب کلی انتقال جرم بهبود می‌یابد. با افزایش سرعت حلال و سوخت از طرفی منجر به بهبود ضریب انتقال جرم حجمی می‌شود و از طرف دیگر با افزایش سرعت، زمان اقامت سیال در میکروکانال کاهش می‌یابد که منجر به کاهش میزان گوگردزدایی می‌شود. در این مطالعه، پژوهش‌های مربوط به گوگردزدایی استخراجی و مشخصه‌های مهم فرایندی در سامانه‌های ریزسیالشی بررسی شده است.

کلیدواژه‌ها:

گوگردزدایی استخراجی،

ریزسیالشی،

میکروکانال،

تشدید فرایند

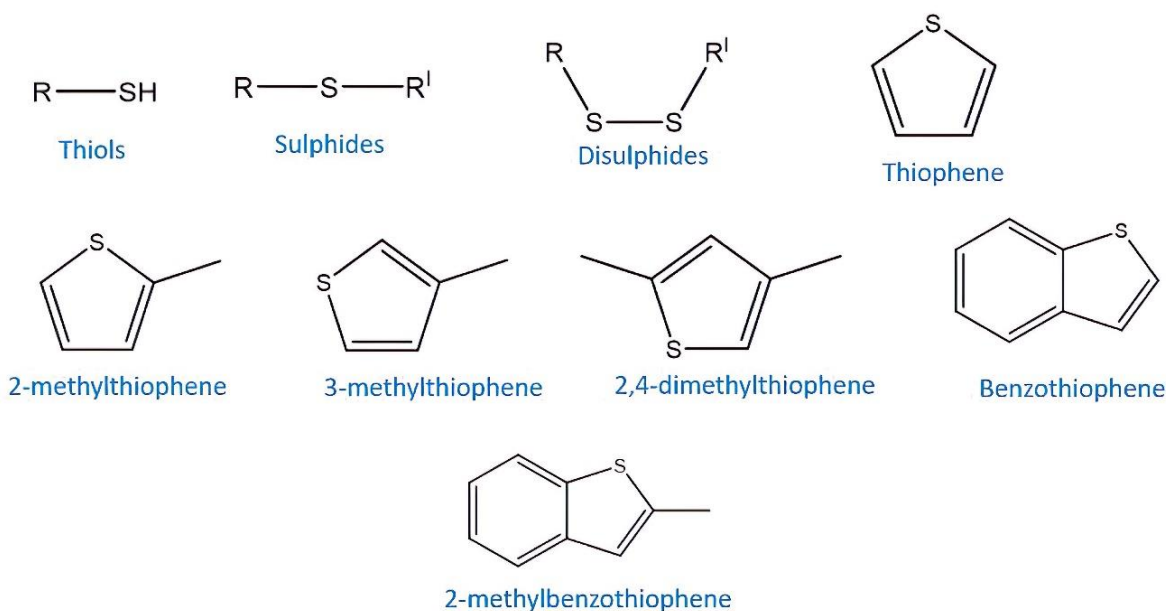
* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز
استناد به مقاله:

حیدری، علی، موحدی‌راد، سلمان، و ثباتی، محمدامین. (۱۴۰۳). مروری بر کاربرد سامانه‌های ریزسیالشی در گوگردزدایی استخراجی از سوخت‌های مایع، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۷)، ۱۱۶-۱۰۰.

۱. مقدمه

گوگردزدایی از سوخت‌های مایع به دلیل انتشار آلاینده‌های جوی، به موضوع مهمی تبدیل شده است. باتوجه به مصرف روز افزون سوخت‌های مایع در تولید انرژی، وجود ترکیبات گوگردی در این سوخت‌ها موجب بروز مشکلاتی نظیر خوردگی تجهیزات و آلودگی زیست‌محیطی می‌شود که توسعه فرایندهای مختلف گوگردزدایی را در پی داشته است [۱]. امروزه، متداول‌ترین روش گوگردزدایی در صنایع نفت و گاز، روش گوگردزدایی هیدروژنی است [۲ و ۳]. این فرایند در دما و فشار بالا و در حضور مقدار زیادی هیدروژن و کاتالیست انجام می‌شود [۳ و ۴]. از کاستی‌های این روش می‌توان به هزینه عملیاتی بالا - ناشی از مصرف زیاد هیدروژن - و شرایط عملیاتی سخت اشاره کرد. هم‌چنین کارایی این روش در حذف کامل برخی ترکیبات گوگردی حلقوی پایین است که باعث توجه بیش‌ازپیش به روش‌های غیرهیدروژنی شده است [۳]. در شکل (۱) ترکیبات متداول گوگردی موجود در برش‌های هیدروکربنی آورده شده است [۵].

فرایندهای غیرهیدروژنی مختلفی مانند گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی استخراجی، گوگردزدایی جذبی و گوگردزدایی زیستی برای کاهش محتوای گوگرد سوخت‌های مختلف، طرفدار دارند [۶-۹]. در جدول (۱) انواع فرایندهای مختلف گوگردزدایی باهم مقایسه شده است [۱۰ و ۱۱]. یکی از روش‌های گوگردزدایی غیرهیدروژنی، روش استخراجی است که در سال‌های اخیر جلب توجه کرده است [۱۲]. در این روش حلال به منظور استخراج ترکیبات گوگردی با سوخت تماس داده می‌شود و براساس اختلاف غلظت شیمیایی و حلالیت بیشتر ترکیبات گوگردی در حلال، ترکیبات گوگردی از فاز سوخت جدا می‌شوند. این روش به دلیل کاربرد آسان در صنعت، بی‌نیازی از هیدروژن و شرایط فرایندی متعادل‌تر، محل توجه است [۱۳ و ۱۴]. یکی از مهم‌ترین چالش‌های این روش، انتخاب حلال مناسب به منظور به‌کارگیری در مقیاس صنعتی است [۱۵ و ۱۶].



شکل ۱. ساختار ترکیبات گوگردی متداول موجود در سوخت‌های مایع [۵].

Figure 1. The structure of the most common sulfur-containing compounds in the liquid fuels [5].

جدول ۱. مقایسه روش‌های مختلف گوگردزدایی [۱۰ و ۱۱].

Table 1. Comparison of different desulfurization methods [10,11].

Process	Advantages	Disadvantages
Hydrodesulfurization	It can be apply on all oil cuts from naphtha to heavy residues. In addition to sulfur compounds, it also removes nitrogen compounds and various metal impurities.	Hard operating conditions Hydrogen consumption The need for highly active catalysts Energy consumption and high cost Limitations in desulfurization of dibenzothiophenes
Adsorptive Desulfurization	Low amount of hydrogen gas used Achieving very low amounts of sulfur	Low absorption capacity of the adsorbent and the need for a large amount of it Difficulty in recovering adsorbents The need for selective adsorbents for sulfur compounds
Oxidative desulfurization	Easy oxidation of very resistant sulfur compounds Moderate operating conditions No need for hydrogen gas	Non-selective oxidation by oxidants Expensiveness and toxicity of the reported systems (cost and safety) Choosing the right solvent
Bio desulfurization	Moderate operating conditions Ability to produce less greenhouse gases Production of valuable by-products Selectivity of desulfurization No need for hydrogen gas	Low removal of sulfur It is difficult to separate microorganisms and the organic-aqueous phase Short life span of microorganisms The cost of the cultivation environment and catalysts
Extractive Desulfurization	Can be used for all types of cuts No need for hydrogen Appropriate process conditions	Simultaneous extraction of aromatic compounds and sulfur compounds Choosing the right solvent
Desulfurization by Supercritical Water	Production of hydrogen gas Suitable for feed with high viscosity such as heavy oil	Additive to the complementary process The complexity of process chemistry

استخراج و به‌وسیله این نوع حلال‌ها از سوخت جدا می‌شوند. دی‌متیل فرم آمید، استونیریل، نرمال‌متیل پیرولیدون و الکل‌هایی مانند متانول و اتانول مهم‌ترین حلال‌های آلی مورد استفاده در گوگردزدایی استخراجی هستند [۱۶].

۲-۲ گوگردزدایی استخراجی با مایعات یونی

مایعات یونی از یک کاتیون آلی و یک آنیون آلی یا غیر آلی تشکیل شده‌اند که بین آن‌ها پیوند یونی برقرار است؛ بنابراین، خواص مایعات یونی به خواص یون‌های تشکیل‌دهنده و نحوه ترکیب آن‌ها بستگی دارد. کاتیون‌ها معمولاً از نوع مولکول‌های آلی و نامتقارن هستند و اتم مرکزی آن‌ها معمولاً یک نیتروژن یا فسفر دارای بار مثبت است. آنیون‌ها نیز می‌توانند مولکول‌های آلی یا غیر آلی با بار منفی آزاد یا حفاظت‌شده باشند [۱۷]. این نوع حلال‌ها جزو خانواده حلال‌های سبز طبقه بندی می‌شوند. از برتری‌های این نوع حلال‌ها

۲. انواع حلال‌های مورد استفاده در فرایند گوگردزدایی استخراجی

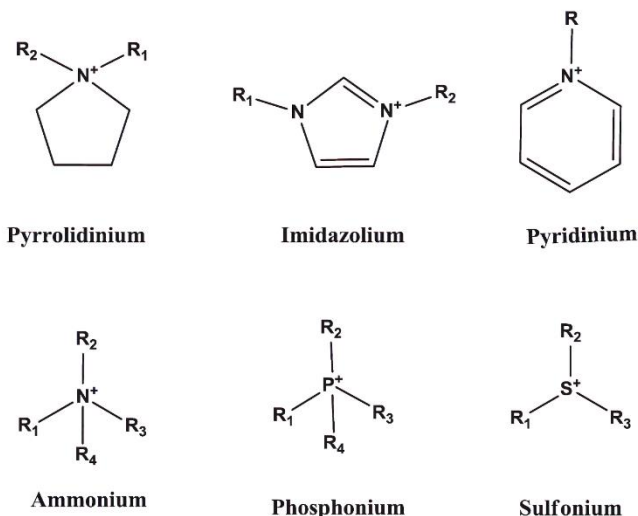
انتخاب حلال مناسب یکی از عوامل موفقیت‌آمیز بودن فرایندهای استخراج مایع-مایع است. مشخصه‌های مختلفی برای انتخاب حلال وجود دارد که می‌توان به برخی از آن‌ها از جمله فشار بخار، چگالی، سمیت، قیمت، بازیابی آسان، قدرت حلالیت‌پذیری ترکیبات گوگردی در آن و گزینش‌پذیری حلال نسبت به این ترکیبات اشاره کرد [۱۴]. به‌طور معمول سه دسته حلال‌های آلی متداول، حلال‌های یوتکتیک عمیق و مایعات یونی در استخراج استفاده می‌شوند.

۱-۲ گوگردزدایی استخراجی با حلال‌های آلی متداول

این حلال‌ها، دارای قطبیت بالایی هستند که معمولاً به‌تنهایی یا همراه با فرایند گوگردزدایی اکسایشی استفاده می‌شوند. در واقع پس از اکسایش گونه‌های گوگردی با اکسیدانت، این گونه‌ها با فرایند

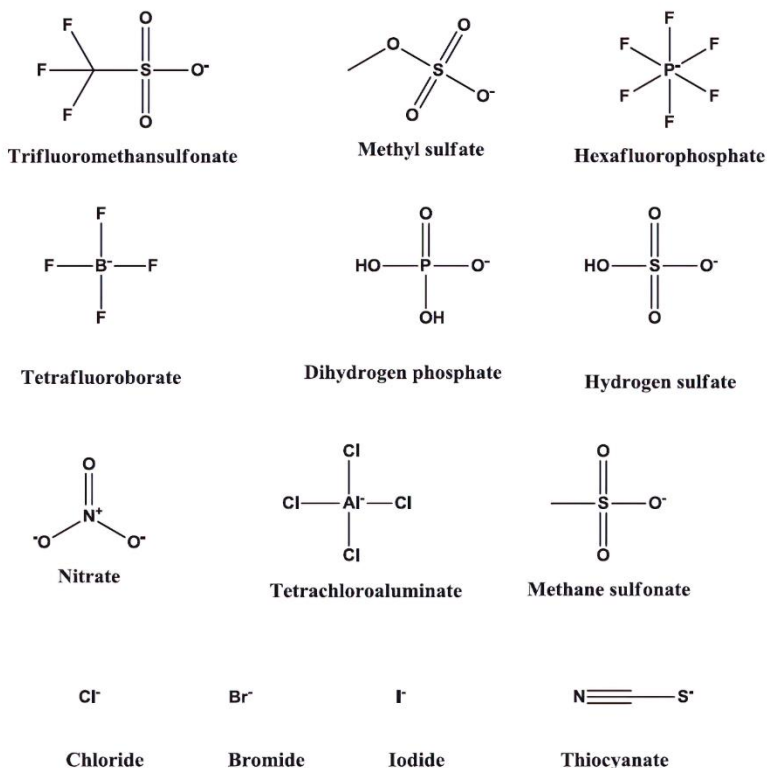
سنتز و بازیابی آن‌ها است. ساختار مولکولی برخی از کاتیون‌ها و آنیون‌های متداول در گوگردزدایی استخراجی به ترتیب در شکل (۲) و شکل (۳) آورده شده‌است [۱۸].

می‌توان به پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، غیر قابل اشتعال، فشار بخار ناچیز و گرانروی بالا اشاره کرد. گرانروی زیاد در این نوع حلال‌ها باعث محدود شدن انتقال جرم بین حلال و ترکیبات گوگردی می‌شود. از دیگر کاستی‌های این نوع حلال‌ها، گران‌بودن



شکل ۲. ساختار برخی از کاتیون‌های رایج در سنتز مایعات یونی [۱۸].

Figure 2. The structures of some of Commonly used cations in Ionic liquids [18].



شکل ۳. ساختار برخی از آنیون‌های رایج در سنتز مایعات یونی [۱۸].

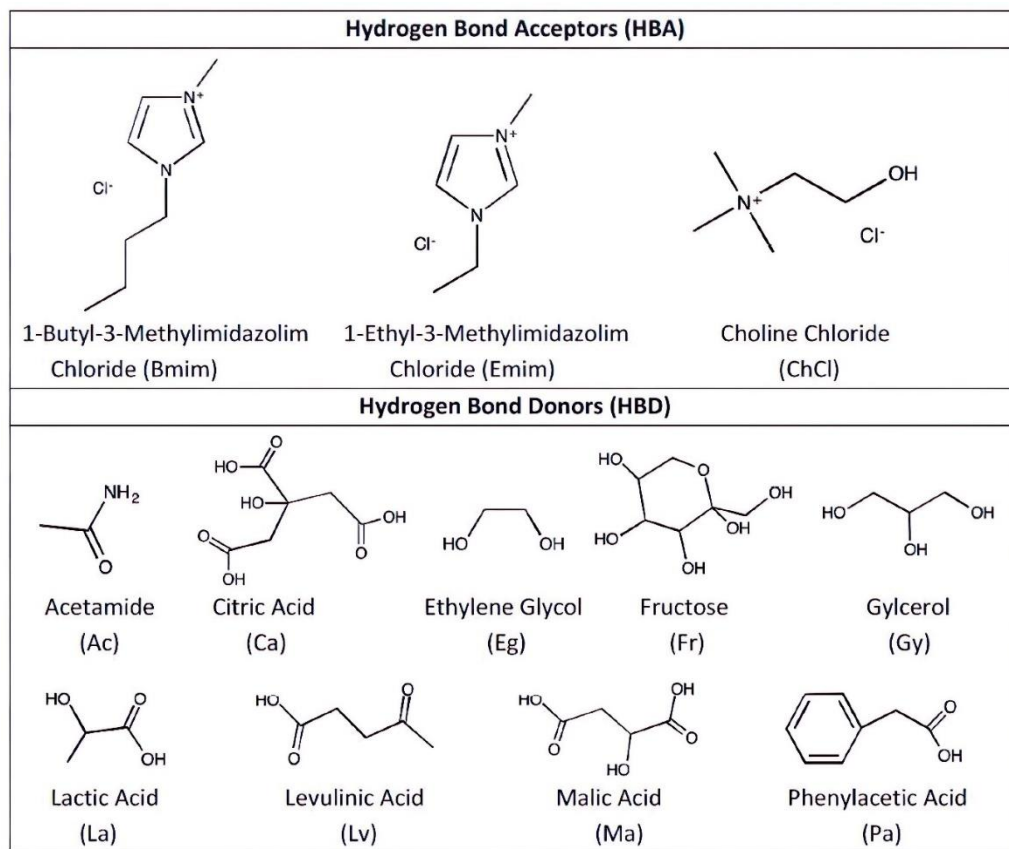
Figure 3. The structures of some of Commonly used anions in Ionic liquids [18].

۳. کاربرد سامانه‌های ریزسیالشی در استخراج

جداسازی فازی در استخراج مایع-مایع به‌روش سنتی به‌وسیلهٔ اختلاف چگالی بین فازها و تفاوت در نیروی گرانشی کنترل می‌شود که عملیاتی زمان‌بر و در مقیاس بالا هزینه‌بر است [۲۳]. تجهیزات و دستگاه‌های سنتی استخراج مایع-مایع به فضای بزرگ، مقدار زیادی مواد اولیه و همچنین انرژی مصرفی بالایی نیاز دارند. این مشکلات ایجاب می‌کند که جای‌گزین مناسبی برای این دستگاه‌ها معرفی شود. یکی از دغدغه‌های متخصصان رشته‌های مختلف از جمله مهندسی شیمی و مکانیک دست‌رسی به راندمان بالا در یک حجم و سطح مشخص است. در این راستا راه‌کارهای مختلفی برای افزایش نرخ انتقال جرم از جمله به‌کارگیری فناوری نانو سیال، استفاده از امواج فراصوت، کاویتاسیون هیدرودینامیکی و کوچک کردن ابعاد ارائه شده است [۲۴-۲۸]. پدیدهٔ کاویتاسیون به شکل‌گیری، رشد و ترکیدن حباب‌های کوچک در فاصلهٔ زمانی بسیار کم گفته می‌شود که با آزادسازی مقدار زیادی انرژی همراه است. فروپاشی ریزحباب‌ها

۲-۳ گوگردزدایی استخراجی با حلال‌های یوتکتیک عمیق

برای نخستین بار آبوت و همکاران این نوع حلال‌ها را کشف کردند که از نمک‌های هالید چهارتایی یا پذیرندهٔ پیوند هیدروژنی و دهندهٔ پیوند هیدروژنی تشکیل شده‌اند. بین مولکول‌های حلال معمولاً پیوند هیدروژنی برقرار است و در برخی از آن‌ها بین گونه‌ها نیروی واندروالس و الکترواستاتیک برقرار است [۱۹]. در شکل (۴) ساختار و نام شیمیایی تعدادی از مولکول‌های پذیرنده و دهندهٔ پیوند هیدروژنی در این نوع حلال که در گوگردزدایی استفاده می‌شود، نشان داده شده است [۲۰]. این حلال‌ها دارای برتری‌هایی از جمله تجزیهٔ زیستی راحت‌تر، هزینهٔ سنتز کمتر، غیرسمی بودن و دست‌رسی راحت به مواد اولیهٔ تولید هستند؛ این شرایط سبب شده است تا این مواد به‌عنوان حلال‌های جدید و مناسب و امیدوارکننده معرفی و شناخته‌شوند [۲۱]. با این حال یکی از کاستی‌های فعلی این نوع حلال‌ها، ازدست‌رفتن یکپارچگی شیمیایی آن بعد از چندبار بازیابی است [۲۲].



شکل ۴. ساختار برخی از پذیرنده و دهنده‌های هیدروژن در سنتز حلال‌های یوتکتیک عمیق [۲۰].

Figure 4. Representative structures of HBAs and HBDs for the preparation of DESs [20].

منجر به اختلاط، اغتشاش و بهبود سینتیک واکنش در محیط فرایند می‌شود. با عبور سیال از مجراهای خاص مانند ونتوری و کانال‌های انحنادار، افت فشار سیال در گلوگاه مجرا شدید می‌شود و سرعت آن یکباره افزایش می‌یابد و اگر فشار سیال در گلوگاه به پایین‌تر از فشار بخار در آن دما برسد، پدیدهٔ کاویتاسیون هیدرودینامیک رخ می‌دهد و منجر به تشکیل این حباب‌ها و در ادامه، فروپاشی حرکت سیال می‌شود [۲۶]. چنان‌که گفته شده امواج فراصوت نیز می‌تواند منجر به تشدید فرایندهای شیمیایی شود. این امواج، با یک روی کرد شیمیایی و با تولید گونه‌های رادیکالی یا با یک روی کرد فیزیکی با ایجاد یک جریان صوتی در سیال می‌تواند منجر به بهبود فرایند شود [۲۷]. به تازگی، از این روش برای بهبود عملکرد گوگردزدایی اکسایشی و استخراجی استفاده شده است [۳۱-۲۹]. از دیگر روش‌های تشدید فرایند می‌توان به کوچک‌سازی سایز راکتورها و تماس‌دهنده‌های فرایندی اشاره کرد. در واقع، تشدید فرایندهای شیمیایی از این راه، منجر به افزایش راندمان پدیده‌های انتقال می‌شود. علم و فناوری انتقال مقادیر اندک سیالات در کانال‌هایی با ابعاد ده‌ها تا صدها میکرون را ریزسیالشی یا جریان میکرو گویند و در دهه‌های اخیر فناوری ریزسیالشی با استخراج مایع-مایع ترکیب شده است تا بر مشکلات موجود غلبه کند و جداسازی مؤثر و کارآمدی در دستگاه‌های ریزسیالشی حاصل شود [۳۳ و ۳۲ و ۲۸]. یکی از ویژگی‌های مهم این سامانه‌ها، با توجه به کوچکی ابعاد آن‌ها، بزرگ بودن نسبت سطح تماس به حجم است که منجر شده اثرات موینگی و الکتروسینتیک در این سامانه‌ها برخلاف فرایندهای کلان، اهمیت پیدا کند [۳۴].

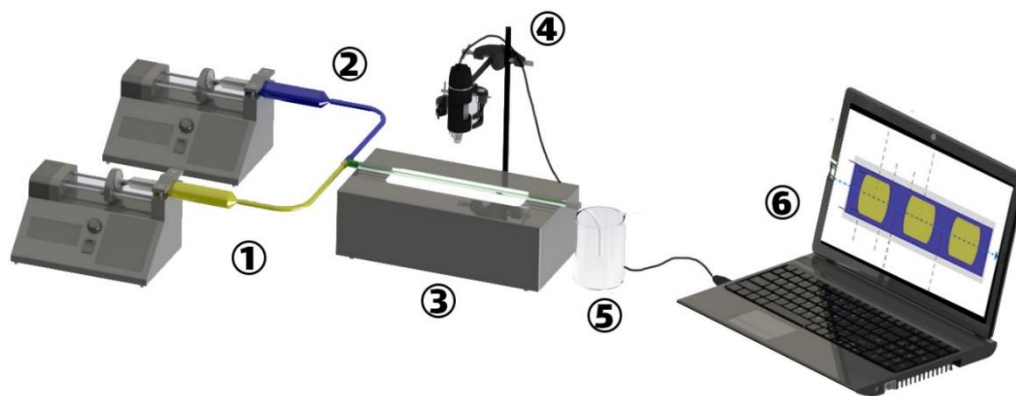
در سال ۲۰۰۰ میلادی اولین پژوهش در مورد استخراج در سامانه‌های ریزسیالشی انجام شد. پس از آن استخراج در سامانه‌های ریزسیالشی نظر بسیاری از پژوهشگران را جلب کرد. سامانه‌های ریزسیالشی، معمولاً ابعاد مشخصه‌ای از ده تا صد میکرون دارند که مقدار عداد رینولدز در آن‌ها پایین است و جریان سیال در دستگاه‌ها آرام است که برای استخراج مایع-مایع سودمند نیست. با وجود پایین بودن میزان اختلاط در این سامانه‌ها، سطح انتقال جرم به دلیل ابعاد فوق‌العاده کوچک به‌طور چشم‌گیری زیاد است [۳۵]. راندمان یک دستگاه ریزسیالشی برای استخراج، به سطح در دسترس انتقال جرم و طول نفوذ بستگی دارد که این خود به نوع الگوی جریان

دوفازی تشکیل شده بستگی دارد. الگوهای جریان دوفازی تولید شده در دستگاه‌های ریزسیالشی به‌طور عمده به سه دستهٔ موازی، لخته‌ای و قطره‌ای تقسیم می‌شود. الگوهای جریان تشکیل شده به مشخصه‌هایی مانند خواص فیزیکی مایعات (چگالی، گران‌روی، کشش سطحی، ترشوندگی)، شرایط عملیاتی (سرعت‌های جریان دوفاز، نسبت دبی فازها) و هندسهٔ کانال (عرض، عمق، ساختار داخلی، ساختار ورودی) وابسته است [۳۶ و ۳۷].

به‌طور کلی مطالعات مختلفی در رابطه با استخراج مایع-مایع در سامانه‌های ریزسیالشی در دنیا وجود دارد که نشان‌دهندهٔ موفقیت‌آمیز بودن کاربرد این سامانه‌ها در علم استخراج است [۴۰-۳۸]. هم‌چنین، از آنجایی که پژوهش‌های مختلفی در رابطه با کاربرد این سامانه‌ها در گوگردزدایی استخراجی از سوخت‌های مایع گزارش شده است، لذا در این مقاله به بررسی مطالعات انجام شده در این خصوص پرداخته شده است.

۴. عوامل مؤثر بر گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال

در سال‌های اخیر، سامانه‌های ریزسیالشی مانند میکروکانال‌ها به‌عنوان یک سامانهٔ تماس‌دهندهٔ پیوسته، نظر پژوهشگران و صنعتگران حوزهٔ استخراج را جلب کرده است. ابعاد کوچک این دستگاه‌ها، برتری‌های متعددی نسبت به راکتورها، مخلوط‌کننده‌ها و تجهیزات معمولی دارد [۴۱]. با استفاده از چیدمان موازی این دستگاه‌ها می‌توان به ظرفیت بالا رسید و هیچ محدودیتی در کاهش یا افزایش اندازهٔ دستگاه وجود ندارد. با وجود برتری‌های فراوان میکروکانال‌ها، محدودیت‌هایی در استفاده از این دستگاه‌ها وجود دارد، که عبارت است از دبی پایین، افت فشار نسبتاً زیاد و مسدودی کانال به دلیل وجود ذرات جامد در خوراک. با این وجود، استفاده از میکروکانال‌ها در فرایند استخراج بسیار سودمند است. قطر کانال، طول کانال، دبی حلال و سوخت، خواص سیالات و خصوصیات سطح میکروکانال می‌تواند راندمان استخراج را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، طراحی و بهینه‌سازی دقیق میکروکانال برای دستیابی به الگوی جریان مناسب و راندمان مطلوب مهم است [۴۲]. در شکل (۵) نمونهٔ یک سامانهٔ آزمایشگاهی مورد استفاده در فرایند گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال آمده است.



شکل ۵. نمونه یک سامانه آزمایشگاهی میکروکانال برای گوگردزدایی استخراجی (۱) پمپ سوخت، ۲ پمپ حلال، ۳ میکروکانال، ۴ دوربین دیجیتال، ۵ ظرف جمع‌آوری، ۶ رایانه).

Figure 5. Experimental setup for extractive desulfurization: (1) Fuel Pump, (2) Solvent Pump, (3) Micro-channel, (4) Microscope, (5) Beaker for sample collection, and (6) Computer to save photos.

دیگر العزای و همکاران به بررسی الگوهای جریان‌ی تشکیل‌شده در فرایند گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال پرداختند. در این مطالعه، اثر نوع حلال، شکل اتصال ورودی و قطر کانال بر الگوی جریان بررسی و مشاهده شد که قطر کانال در مقایسه با سایر مشخصه‌ها اثر بیشتری بر الگوهای جریان‌ی دارد [۴۴]. در پژوهشی دیگر، جین و همکاران به گوگردزدایی استخراجی از سوخت دیزل به وسیله مایعات یونی در میکروکانال پرداختند. مطابق شکل (۶) با تغییر دبی سوخت و حلال و نسبت دبی‌ها، الگوی جریان‌ی در میکروکانال تغییر می‌کند. هم‌چنین، در این مطالعه نقش الگوهای جریان بر اساس اعداد بدون بعد کپیلاری و رینولدز آورده شده است [۴۵]. هم‌چنین، لی و همکاران در پژوهش خود نشان دادند که با کاهش قطر میکروکانال از ۲ میلی‌متر به ۰/۵ میلی‌متر، الگوی جریان از لخته‌ای به قطره‌ای تغییر می‌کند [۴۶].

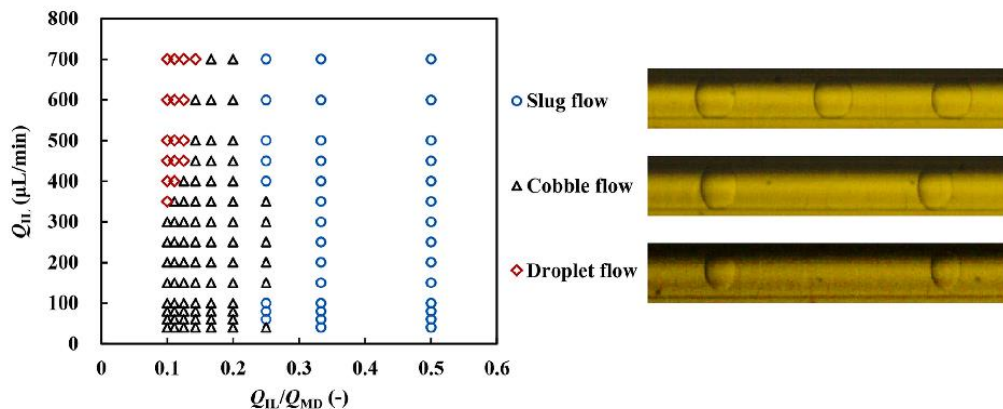
۴-۲ اثر نوع حلال بر میزان گوگردزدایی

در فرایند گوگردزدایی استخراجی، انتخاب حلال مناسب از مهم‌ترین عوامل اصلی در بازدهی فرایند است. هنگام انتخاب حلال فرایندی باید به مشخصه‌هایی مانند فراریت، قطبیت، فشاربخار، چگالی، قدرت حلالیت‌پذیری ترکیبات گوگردی، گزینش‌پذیری، اثرات زیست‌محیطی و هزینه توجه کرد [۴۷]. حلال‌های مختلفی به منظور گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال‌ها به کار گرفته شده‌اند. به‌عنوان نمونه در شکل (۷-a) عملکرد حلال‌های آلی در

۴-۱ بررسی الگوهای جریان در فرایند گوگردزدایی

استخراجی در میکروکانال‌ها

الگوهای جریان دوفازی تولیدشده در میکروکانال‌ها در استخراج مایع-مایع به‌طور عمده به سه دسته موازی، لخته‌ای و قطره‌ای تقسیم می‌شود. باتوجه به این که مساحت سطح انتقال جرم در الگوهای مختلف، متفاوت است، بنابراین الگوی جریان یکی از مشخصه‌های مهم در میزان گوگردزدایی در میکروکانال‌ها است. الگوهای جریان‌ی تشکیل‌شده، به مشخصه‌هایی مانند خواص فیزیکی مایعات (چگالی، گران‌روی، کشش سطحی، ترشوندگی)، شرایط عملیاتی فرایند (دبی سوخت و حلال، نسبت دبی حلال به سوخت) و هندسه کانال (عرض، عمق، ساختار داخلی، ساختار ورودی) وابسته است [۳۷]. در مطالعات محدودی به الگوهای جریان‌ی تشکیل‌شده در گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال پرداخته شده است. برای نخستین بار، ال انی و همکاران در سال ۲۰۱۶ پژوهشی در مورد الگوهای جریان‌ی تشکیل‌شده در فرایند گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال انجام دادند. در این پژوهش اثر سرعت فاز سوخت و حلال، نسبت دبی حلال به سوخت و نوع اتصال ورودی بر الگوهای جریان‌ی بررسی شد. در این مطالعه، الگوهای جریان‌ی قطره‌ای، لخته‌ای، حلقوی و پراکنده مشاهده شد [۴۳]. از آنجایی که الگوهای جریان به مشخصه‌های مختلفی وابسته است، برخی از پژوهشگران نقش الگوهای جریان‌ی را بر اساس اعداد بدون بعد رینولدز، کپیلاری و وبر توسعه داده‌اند. در پژوهشی

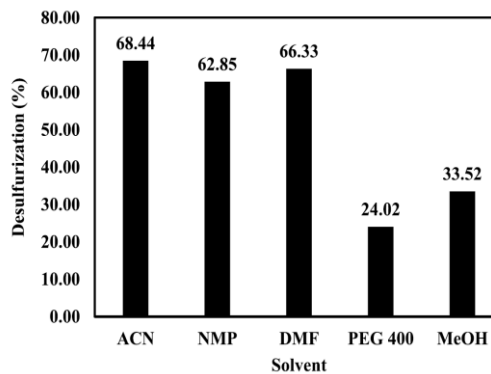
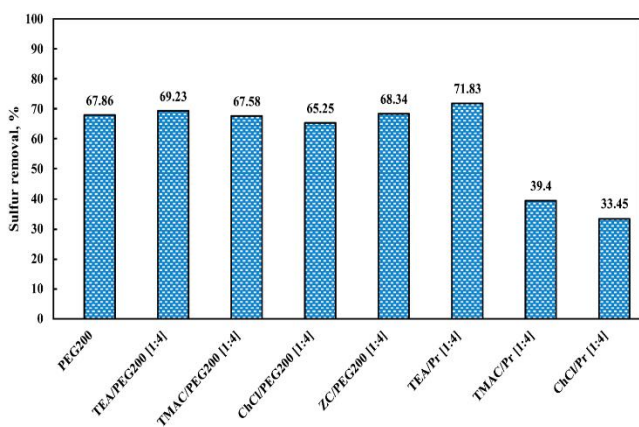


شکل ۶. اثر دبی حلال و نسبت دبی حلال به سوخت بر الگوی‌های جریان‌ی در میکروکانال [۴۵].

Figure 6. The effect of solvent flowrate and solvent to fuel flowrate ratio on flow patterns [45].

بیشتر است [۴۹]. در پژوهشی دیگر، مهدوی و همکاران گوگردزدایی به وسیله ۸ حلال یوتکتیک عمیق را مقایسه کردند. در این مطالعه، مشاهده شد که بیشترین میزان گوگردزدایی مربوط به تری‌اتیل آمین و پروپیونیک اسید است. در این مطالعه، به منظور سنتز حلال‌های یوتکتیک عمیق از پروپیونیک اسید و پلی‌اتیلن گلیکول ۲۰۰ به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی و کولین کلراید، تترامتیل آمونیوم کلراید، تری‌اتیل آمین و روی کلراید به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی استفاده شده است. در شکل (b-(۷)) میزان گوگردزدایی با حلال‌های نام‌برده آورده شده است [۵۰].

گوگردزدایی استخراجی به وسیله طباطبایی و همکاران مقایسه شده است. مطابق این شکل، حلال‌های قطبی‌تر مانند استونیتریل و دی‌متیل فرم آمید عملکرد بهتری نسبت به سایر حلال‌ها در گوگردزدایی دارند [۴۸]. در پژوهشی دیگر، کرمزاده و همکاران نشان دادند که میزان گوگردزدایی با حلال دی‌متیل فرم آمید از حلال‌های استونیتریل و متانول بیشتر است [۳۰]. هم‌چنین، العزاوی و همکاران نیز در پژوهشی نشان دادند که میزان استخراج گونه‌های گوگردی با حلال یوتکتیک عمیق (پلی‌اتیلن گلیکول ۲۰۰ + تترابوتیل آمونیوم برماید) از حلال معمولی (پلی‌اتیلن گلیکول ۲۰۰)



شکل ۷. (a) اثر حلال‌های مختلف بر میزان گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال [۴۸] و

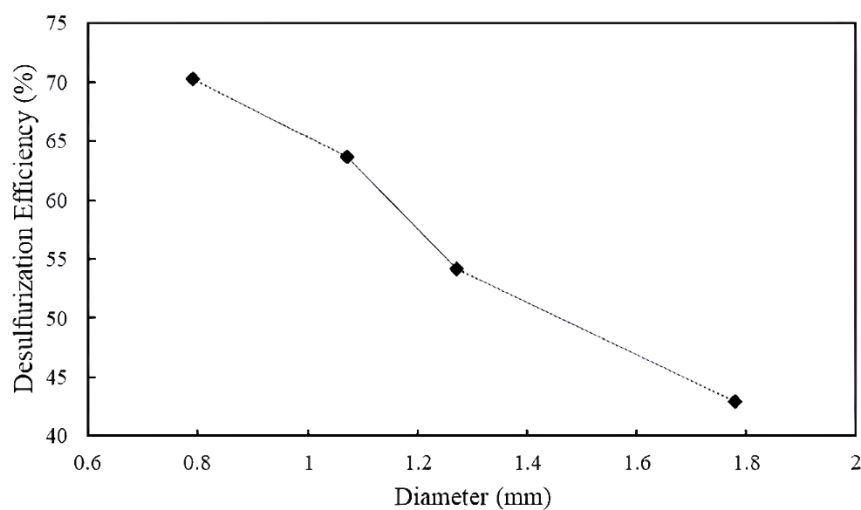
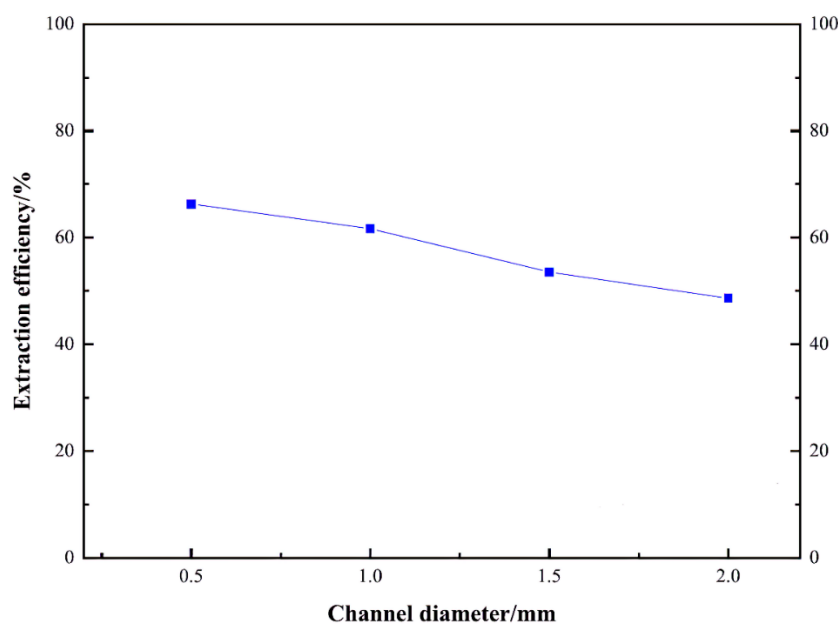
(b) اثر حلال‌های مختلف بر میزان گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال [۵۰].

Figure 7. (a) The effect of solvent on the desulfurization efficiency [48] and (b) The effect of solvent on the desulfurization efficiency [50].

۳-۴ اثر قطر میکروکانال بر میزان گوگردزدایی

می‌یابد [۴۹]. لی و همکاران نیز مشاهده کردند که با افزایش قطر کانال، میزان گوگردزدایی کاهش می‌یابد و فاز پراکنده از حالت قطره‌ای به حالت لخته‌ای تبدیل می‌شود. نتایج مربوط به این مطالعه در شکل (۸-ا) نشان داده شده است [۴۶]. هم‌چنین، کرمزاده و همکاران در پژوهشی دیگر نشان دادند که با افزایش قطر کانال، میزان گوگردزدایی مطابق شکل (۸-ب) کم می‌شود [۵۱].

با کاهش قطر میکروکانال سطح ویژه (نسبت سطح به حجم) افزایش می‌یابد و این تغییر، باعث افزایش سطح تماس بین دو فاز و افزایش اثر نیروهای سطحی نسبت به نیروهای حجمی می‌شود که بهبود انتقال جرم را در پی دارد. العزای و همکاران در پژوهشی نشان دادند که با افزایش قطر کانال، میزان گوگردزدایی کاهش



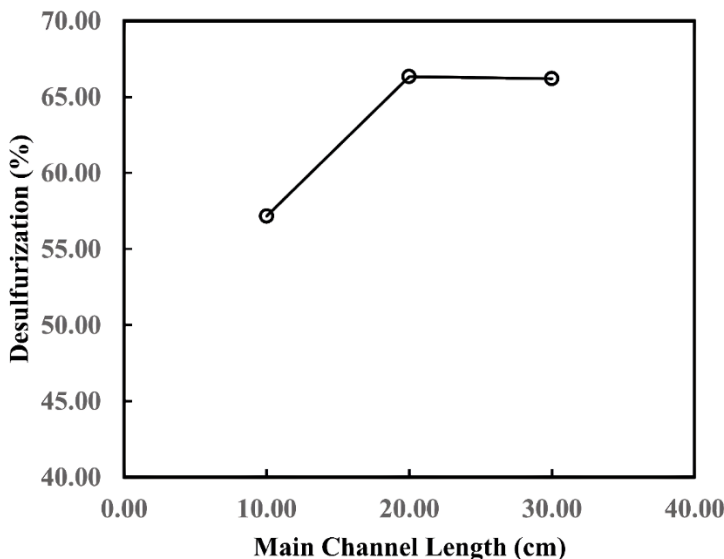
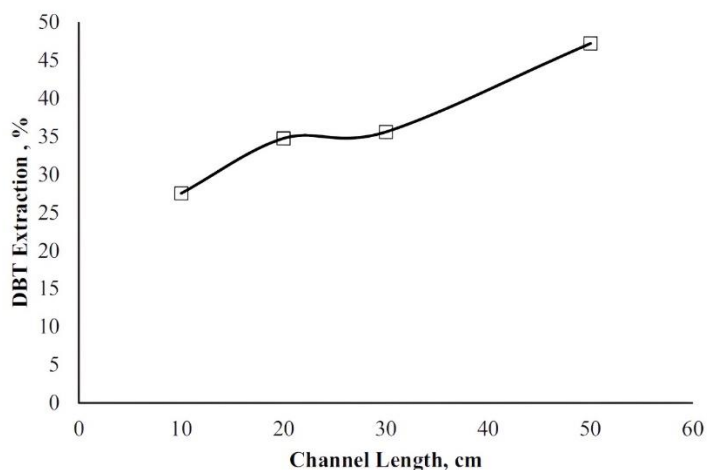
شکل ۸. (ا) اثر قطر میکروکانال بر میزان گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال [۴۶] و (ب) اثر قطر میکروکانال بر میزان گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال [۵۱].

Figure 8. (a) Effect of channel diameter on the extractive desulfurization efficiency [46] and (b) Effect of channel diameter on the extractive desulfurization efficiency [51].

۴-۴ اثر طول میکروکانال بر میزان گوگردزدایی

با افزایش طول کانال، حلال و سوخت زمان بیشتری در میکروکانال در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند که این امر موجب افزایش میزان کلی انتقال جرم می‌شود. باید توجه داشت که افزایش طول کانال تا رسیدن به حالت تعادل، باعث افزایش میزان گوگردزدایی می‌شود و پس از آن میزان گوگردزدایی ثابت می‌ماند؛ لذا یافتن طول بهینه، یکی از مشخصه‌های مهم استخراج در میکروکانال است. ال انی و همکاران در پژوهشی به گوگردزدایی استخراجی از سوخت مدل در میکروکانال پرداختند. در این مطالعه، مشاهده شد که با افزایش

طول کانال میزان استخراج دی‌بنزوتیوفن افزایش می‌یابد که این موضوع در شکل (۸-ا) نشان داده شده است [۵۲]. در مطالعه‌ای دیگر، گوگردزدایی استخراجی از میعانات گازی در میکروکانال به دست طباطبایی و همکاران بررسی شد. یکی از نتایج این پژوهش در شکل (۹-ب) آورده شده است که با افزایش طول کانال، میزان گوگردزدایی ابتدا روندی افزایشی و سپس روندی ثابت دارد [۴۸]. در پژوهشی دیگر، العزوی و همکاران به گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال پرداختند. در این مطالعه نیز مشخص شد که با افزایش طول کانال میزان گوگردزدایی افزایش می‌یابد [۴۹].



شکل ۹. (a) اثر طول کانال بر میزان استخراج گونه‌های گوگردی در میکروکانال [۵۲] و (b) اثر طول کانال بر میزان گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال [۴۸].

Figure 9. (a) The effect of length of the channel on extractive desulfurization efficiency [52] and (b) The effect of length of the channel on the extractive desulfurization efficiency [48].

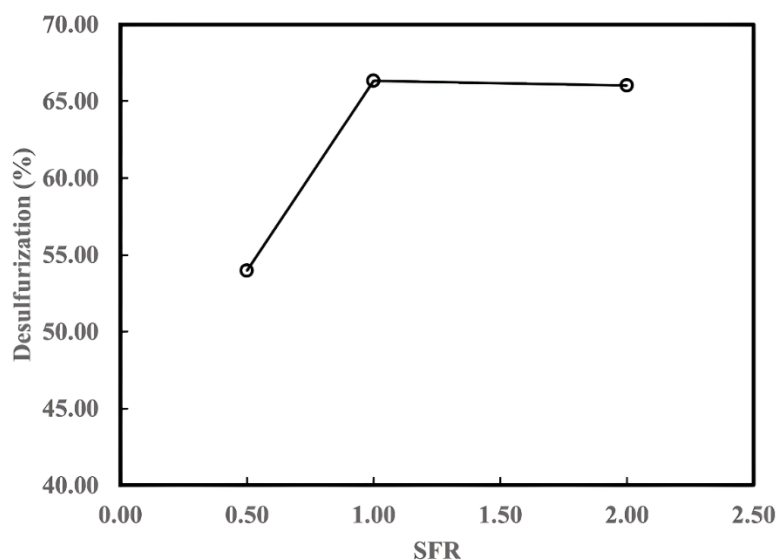
افزایشی و سپس به دلیل رسیدن به حالت تعادل روندی ثابت دارد. از طرفی دیگر، با افزایش نسبت دبی‌ها، طول لخته‌ها کاهش می‌یابد و با کاهش طول لخته‌ها، سطح انتقال جرم افزایش می‌یابد. طباطبایی و همکاران در مطالعه خود، گوگردزدایی استخراجی از میعانات گازی در میکروکانال را بررسی کردند؛ در این پژوهش، مشاهده شد که با افزایش نسبت دبی حلال به سوخت، میزان گوگردزدایی ابتدا افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود [۴۸]. در پژوهشی دیگر، ال انی و همکاران به بررسی گوگردزدایی استخراجی از سوخت مدل در میکروکانال پرداختند. در این مطالعه، مشاهده شد که با افزایش نسبت حلال به سوخت، میزان استخراج دی‌بنزوتیوفن بیشتر می‌شود [۵۲]. هم‌چنین، جین و همکاران در پژوهشی دیگر به بررسی گوگردزدایی استخراجی از سوخت به وسیله مایعات یونی در میکروکانال پرداختند. یکی از نتایج این مطالعه، افزایش میزان گوگردزدایی با افزایش نسبت دبی حلال به سوخت گزارش شده است [۴۵]. هم‌چنین، در پژوهش لی و همکاران مشاهده شد که با افزایش نسبت دبی حلال به سوخت، میزان گوگردزدایی در ابتدا افزایش و سپس روندی ثابت می‌یابد [۴۶].

۴-۵ اثر دبی فازهای سوخت و حلال بر میزان گوگردزدایی

افزایش دبی حلال و سوخت باعث بهبود ضریب انتقال جرم می‌شود. از طرفی دیگر با افزایش بیش از حد دبی، زمان اقامت حلال و سوخت در میکروکانال کاهش می‌یابد که این موضوع منجر به کاهش راندمان کلی استخراج می‌شود؛ بنابراین، یافتن سرعت بهینه فازهای سوخت و حلال یک مشخصه مهم در فرایند استخراج میکروکانالی است. هم‌چنین با تغییر دبی سوخت و حلال، الگوهای جریان مختلفی تشکیل می‌شود که باعث تغییر در میزان استخراج می‌شود. ال انی و همکاران در پژوهش خود نشان دادند که ضریب انتقال جرم حجمی با افزایش سرعت، افزایش می‌یابد؛ ولی اثر اندکی بر میزان گوگردزدایی دارد [۵۲]. در پژوهشی دیگر، مهدوی و همکاران نشان دادند که افزایش سرعت در ابتدا باعث افزایش و سپس باعث کاهش میزان گوگردزدایی می‌شود. هم‌چنین، مشاهده شد که با افزایش سرعت، طول لخته‌ها کاهش می‌یابد [۵۰]. در پژوهشی دیگر، سانتیاگو و همکاران مشاهده کردند که با افزایش دبی کل، سطح تماس بین فازها افزایش می‌یابد و الگوی جریان از لخته‌ای به قطره‌ای تغییر می‌کند [۵۳].

۴-۶ اثر نسبت دبی حلال به سوخت بر میزان گوگردزدایی

با افزایش نسبت حلال به سوخت، میزان گوگردزدایی ابتدا روندی



شکل ۱۰. اثر نسبت دبی حلال به دبی سوخت بر میزان گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال [۴۸].

Figure 10. The effect of Solvent-to-fuel flowrate ratio on desulfurization [48].

۴-۷ اثر دما بر میزان گوگردزدایی

مطالعات محدودی به بررسی اثر دما بر میزان گوگردزدایی در میکروکانال پرداخته‌اند. هنگامی که از حلال‌های مایعات یونی و یوتکتیک عمیق استفاده می‌شود، افزایش دما باعث کاهش گرانروی حلال می‌شود که این امر می‌تواند منجر به تشکیل آسان‌تر پیوند بین مولکول‌های حلال و گونه‌های گوگردی شود [۴۶]. لی و همکاران در پژوهشی مشاهده کردند که با افزایش دما از 10°C به 40°C میزان گوگردزدایی $26/33$ درصد بیشتر می‌شود [۴۶]. در مقاله دیگری، جین و همکاران مطالعه‌ای در مورد انتقال جرم دی‌بنزوتیوفن در فرایند گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال انجام دادند و دریافتند که با افزایش دما، ضریب توزیع دی‌بنزوتیوفن بین فاز سوخت به فاز حلال و میزان استخراج اندکی افزایش می‌یابد [۴۵]. در پژوهشی دیگر، جی و همکاران به بررسی ویژگی‌های هیدرودینامیکی یک فرایند گوگردزدایی استخراجی به وسیله یک حلال یونی در میکروکانالی به قطر 500 میکرون پرداختند و گزارش کردند که با

افزایش دما، الگوی جریان لخته‌ای و قطره‌ای به صورت پایدار تشکیل می‌شود، ضریب کلی انتقال جرم بهبود می‌یابد، میزان گوگردزدایی در زمان اقامت‌های پایین، بالا می‌رود و در زمان اقامت‌های بالا اثر دما ناچیز است [۵۴]. در جدول (۲) لیست مقالات مرتبط با موضوع گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال آورده شده است. با توجه به این که اولین مطالعه در زمینه استخراج در سامانه‌های ریز سیالی به سال 2000 میلادی بر می‌گردد، پژوهشگران با گذشت زمان به دنبال کاربردهای نوآورانه این فناوری هستند. در سال 2016 اولین پژوهش در مورد کاربرد این سامانه‌ها در گوگردزدایی استخراجی به دست ال آنی و همکارانش انجام شد [۴۳]. پس از آن، پژوهشگران مختلف برای شناخت بهتر این سامانه‌ها و مشخصه‌های مهم فرایندی در کاربرد گوگردزدایی آن مطالعاتی انجام داده‌اند. با توجه به نوظهور بودن کاربرد این فناوری در فرایندهای گوگردزدایی استخراجی، در چند سال اخیر تعداد مقالات مرتبط رشد قابل قبولی داشته است.

جدول ۲. لیست مقالات مرتبط با موضوع گوگردزدایی استخراجی در میکروکانال.

Table 2. List of articles related to extractive desulfurization in microchannel.

No.	Fuel	Solvent type	microchannel characteristics	optimum condition	Sulfur removal (%)	Reference
1	Model	Deep Eutectic	Material: Glass	Solvent to fuel flow ratio: 0.5	47.23	[52]
			Diameter (mm): 1.22	Total rate (m/s): 0.2		
			Length (cm): 10, 20, 30, 50	Channel Length (cm): 50		
			Junction Shape: T and Cross	Channel Diameter (mm): 1.22		
2	Model	Deep Eutectic	Material: Borosilicate	Solvent to fuel flow ratio: 1	81	[49]
			Diameter (mm): 0.5, 1, 2	Total rate (m/s): 0.03		
			Length (cm): 10, 30, 60	Channel Length (cm): 60		
			Junction Shape: T	Channel Diameter (mm): 0.5		
3	Model	Ionic Liquid	Material: Fluorinated ethylene propylene	Solvent to fuel flow ratio: 1	44	[45]
			Diameter (mm): 0.580	Total flow rate ($\mu\text{L}/\text{min}$): 1215		
			Length (cm): 200-1200	Residence time (s): 120		
			Junction Shape: T	Channel Diameter (mm): 0.580		
4	Model	Deep Eutectic	Material: Glass	Solvent to fuel flow ratio: 1	78.28	[50]
			Diameter (mm): 0.8	Flow rate (mL/min): 0.12		
			Length (cm): 20	Length (cm): 20		
			Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.8		

No.	Fuel	Solvent type	microchannel characteristics	optimum condition	Sulfur removal (%)	Reference
5	Diesel	Dimethylformamide	Material: Glass	Solvent to fuel flow ratio: 1	70.3	[30]
			Diameter (mm): 0.79	Flow rate (mL/min): 2.86		
		Acetonitrile	Length (cm): 32	Length (cm): 32		
			Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.79		
6	Model	Deep Eutectic	Material: Glass	Solvent to fuel flow ratio: 1	70.8	[55]
			Diameter (mm): 0.6, 0.8, 1.2	Residence time (s): 17		
			Length (cm): 10, 20, 30	Length (cm): 20		
			Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.6		
7	Diesel	Dimethylformamide	Material: Glass	Solvent to fuel flow ratio: 1	85	[51]
			Diameter (mm): 0.79, 1.07, 1.27	Fuel and solvent rate (m/s): 0.097		
		Furfural	Length (cm): 16, 32, 64	Length (cm): 64		
			Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.79		
8	Gas Condensate	Dimethylformamide	Material: Glass	Solvent to fuel flow ratio: 1	66.31	[48]
			Diameter (mm): 0.79	Flow rate (mL/min): 1		
		Methanol	Length (cm): 10, 20, 30	Length (cm): 20		
		Polyethylene glycol	Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.79		
9	Model	Polyethylene glycol 400	Material: Polytetrafluoroethylene	Solvent to fuel flow ratio: 1	94.06	[53]
			Diameter (mm): 0.5	Flow rate (mL/min): 0.107		
			Length (cm): 100-200	Length (cm): 200		
			Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.5		
10	Model	Ionic Liquid	Material: Fluorinated ethylene propylene	Solvent to fuel flow ratio: 0.5	33.1	[54]
			Diameter (mm): 0.508	Flow rate (mL/min): 0.55		
			Length (cm): 200	Length (cm): 200		
			Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.5		
11	Model	Ionic Liquid	Material: Polytetrafluoroethylene	Solvent to fuel flow ratio: 0.5	66.3	[46]
			Diameter (mm): 0.5, 1, 1.5, 2	Residence time (s): 60		
			Junction Shape: T	Diameter (mm): 0.5		
12	Diesel	Deep Eutectic	Material: capillary Glass	Fuel flow ratio (mL/min): 0.66	73.02	[56]
			Diameter (mm): 0.6, 0.8, 1.2	Length (cm): 20		
			Length (cm): 10, 20, 30	Diameter (mm): 0.6		
13	Model	Polyethylene glycol 300	Material: Polytetrafluoroethylene	Solvent to fuel flow ratio: 1	99.36	[22]
			Diameter (mm): 0.5	Residence time (s): 60		
			Length (cm): 100	Length (cm): 100		
			Junction Shape: T	Channel Diameter (mm): 0.5		
14	Model	Deep Eutectic	Material: Borosilicate	Solvent to fuel flow ratio: 1	94.30	[57]
			Diameter (mm): 1.22	Total rate (m/s): 0.02		
			Length (cm): 10, 30, 50	Length (cm): 50		
			Junction Shape: T	Channel Diameter (mm): 1.22		

۵. نتیجه‌گیری

انجام فرایندهای استخراجی در سامانه‌های ریزسیالشی منجر به تشدید فرایند می‌شود و زمان فرایند را به طرز چشمگیری کاهش می‌دهد. در سال‌های اخیر، سامانه‌های ریزسیالشی - مانند میکروکانال‌ها - به‌عنوان یک سامانه تماس‌دهنده پیوسته، نظر پژوهشگران و صنعتگران حوزه استخراج را جلب کرده‌است. راندمان یک دستگاه ریزسیالشی در استخراج، به سطح در دسترس انتقال جرم و طول نفوذ بستگی دارد که این خود به نوع الگوی جریان دوفازی تشکیل شده بستگی دارد. با وجود برتری‌های فراوان میکروکانال‌ها، محدودیت‌هایی مانند دبی پایین، افت فشار نسبتاً زیاد و مسدودی کانال به دلیل وجود ذرات جامد در خوراک دارند. مطابق نتایج پژوهش‌ها، مشخصه‌هایی مانند نوع حلال، قطر کانال، طول کانال، دبی فاز سوخت و حلال، نسبت دبی حلال به سوخت و دمای فرایند بیشترین اثر بر روی الگوهای جریان و میزان گوگردزدایی دارد. با توجه به نتایج پژوهش‌ها با افزایش طول کانال، زمان اقامت سیال بیشتر می‌شود که افزایش میزان گوگردزدایی را در پی دارد و با کاهش قطر کانال - به دلیل افزایش سطح انتقال جرم - ضریب کلی انتقال جرم بهبود می‌یابد. با افزایش سرعت حلال و سوخت از طرفی باعث بهبود ضریب انتقال جرم حجمی می‌شود و از طرف دیگر با افزایش سرعت، زمان اقامت سیال در میکروکانال کم می‌شود که کاهش میزان گوگردزدایی را در پی دارد. به‌منظور رسیدن به بیشترین میزان گوگردزدایی در میکروکانال، یافتن شرایط عملیاتی بهینه که منجر به تشکیل الگوی جریان مطلوب شود، ضروری است.

مراجع

- [3] Song, C., & Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1-2), 207-238.
- [4] Mehdipour, Hamid Reza, Mohammadi, Mehdi, Alaei, Javad, Tagherian, Morteza, & Boroujerdi, Saeed. (1389). Investigating the effect of pressure and heating method on the performance of hydrogen desulfurization reaction tower. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 9(48), [In Persian].
- [5] Svinterikos, E., Zuburtikudis, I., & Al-Marzouqi, M. (2019). Carbon nanomaterials for the adsorptive desulfurization of fuels. *Journal of Nanotechnology*, 2019.
- [6] Dana, M., Sobati, M. A., Shahhosseini, S., & Rahbar-kelishami, A. (2019). Separation of sulfur-containing compounds from diesel by oxidation followed by solvent extraction in a single drop column. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 1343-1355.
- [7] Raeisi, I., Derakhshi, P., Aberoomsand Azar, P., & Saber Tehrani, M. (2021). Desulfurization of gas condensate under visible light using synthesized photocatalysts of Mn/TiO₂/MWCNTs and Ni/TiO₂/MWCNTs. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 11, 165-185.
- [8] Azimzadeh, Hamid, Akbari, Azam, & Omidkhan, Mohammadreza. (2016). Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with ionic liquid catalyst immobilized on gamma alumina support. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 16(92), 90-96, [In Persian].
- [9] Bashaq, Fatemeh, Mukhtarani, Babak, & Morthab, Hamidreza. (2014). Biological desulfurization, advances and challenges ahead. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 14(82), 96-109, [In Persian].
- [10] Javadli, R. (2011). Autoxidation for pre-refining of oil sands.
- [11] Bashaq, Fatemeh, Mukhtarani, Babak, & Morthab, Hamidreza. (2015). Methods of desulfurization of liquid fuels. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 15(86), 104-125, [In Persian].
- [12] Mortezaee, A., Movahedirad, S., & Sobati, M. A. (2023). Challenges of oxidative/extractive desulfurization of heavy fuel oil. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 101(4), 1802-1814.
- [13] Cheng, H., Liu, C., Zhang, J., Chen, L., Zhang, B., & Qi, Z. (2018). Screening deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel based on COSMO-RS model. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 125, 246-252.
- [14] Li, C., Li, D., Zou, S., Li, Z., Yin, J., Wang, A., ... & Zhao, Q. (2013). Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 15(10), 2793-2799.
- [1] Hua, R., Wang, J., Kong, H., Liu, J., Lu, X., & Xu, G. (2004). Analysis of sulfur-containing compounds in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *Journal of separation science*, 27(9), 691-698.
- [2] Niknam Shahrak, Mehdi, Dadmohammadi, Yunus, and Shahraki, Farhad. (1389). Operational plans of the HDS unit reactor for the sweetening of gas intermediates of Shahid Hasheminejad Sarkhes refinery using simulations. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 9(49), [In Persian].

- [15] Adhami, M., Salman, M., Sobati, M. A., & Khalili-Garakani, A. H. (2023). Ozonation/extraction coupled non-catalytic desulphurization of VGO/natural gas condensate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*.
- [16] Ramirez-Verduzco, L. F., Torres-Garcia, E., Gomez-Quintana, R., Gonzalez-Pena, V., & Murrieta-Guevara, F. (2004). Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. *Catalysis Today*, 98(1-2), 289-294.
- [17] Celik, S., Albayrak, A. T., Akyuz, S., & Ozel, A. E. (2019). The Importance of Ionic Liquids and Applications on Their Molecular Modeling. In *Computational Models for Biomedical Reasoning and Problem Solving* (pp. 206-230). IGI Global.
- [18] Ibrahim, M. H., Hayyan, M., Hashim, M. A., & Hayyan, A. (2017). The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1534-1549.
- [19] Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142-9147.
- [20] Atilhan, M., Altamash, T., & Aparicio, S. (2019). Quantum chemistry insight into the interactions between deep eutectic solvents and SO₂. *Molecules*, 24(16), 2963.
- [21] Zhu, Z., Lü, H., Zhang, M., & Yang, H. (2021). Deep eutectic solvents as non-traditionally multifunctional media for the desulfurization process of fuel oil. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(2), 785-805.
- [22] Santiago, L. E., Silva, M. G., Sobrinho, E. V., Ruiz, J. C., Padilha, C. E., & Souza, D. F. (2023). Diesel Desulfurization Experiments in Microchannels with PEG 300: An Understanding of Extractive Deep Desulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(47), 20393-20403.
- [23] Adamo, A., Beingessner, R. L., Behnam, M., Chen, J., Jamison, T. F., Jensen, K. F., ... & Zhang, P. (2016). On-demand continuous-flow production of pharmaceuticals in a compact, reconfigurable system. *Science*, 352(6281), 61-67.
- [24] Rahimi, M., Shahhosseini, S., Sobati, M. A., Movahedirad, S., Khodaei, B., & Hassanzadeh, H. (2019). A novel multi-probe continuous flow ultrasound assisted oxidative desulfurization reactor; experimental investigation and simulation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 56, 264-273.
- [25] John, J. J., Kuhn, S., Braeken, L., & Van Gerven, T. (2016). Ultrasound assisted liquid-liquid extraction in microchannels—A direct contact method. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 102, 37-46.
- [26] Baradaran, S., & Sadeghi, M. T. (2019). Intensification of diesel oxidative desulfurization via hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics sonochemistry*, 58, 104698.
- [27] Hosseini, Hossein, Hamidi Falahi, Abdul Qadir and Azmati, Ali Akbar (2012). Using ultrasonic waves for desulfurization of crude oil. *Environmental Science Quarterly*, 12(1), [In Persian].
- [28] El Maangar, A., Theisen, J., Penisson, C., Zemb, T., & Gabriel, J. C. P. (2020). A microfluidic study of synergic liquid-liquid extraction of rare earth elements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(10), 5449-5462.
- [29] Rahimi, M., Shahhosseini, S., & Movahedirad, S. (2017). Continuous-flow ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) process: an efficient diesel treatment by injection of the aqueous phase. *Ultrasonics sonochemistry*, 39, 611-622.
- [30] Karamzadeh, M., Movahedirad, S., & Sobati, M. A. (2022). Extractive desulfurization of diesel fuel in a novel ultrasound-assisted spiral microfluidic contactor: Separation efficiency and energy consumption. *Fuel*, 330, 125582.
- [31] Kaeed, Z., Sani, A. G., Najafi, H., Sobati, M. A., & Movahedirad, S. (2024). Microwave assisted oxidative desulfurization in a helical coil reactor: CFD simulation and experimental validation. *Fuel*, 356, 129601.
- [32] Hessel, V., Kralisch, D., Kockmann, N., Noël, T., & Wang, Q. (2013). Novel process windows for enabling, accelerating, and uplifting flow chemistry. *ChemSusChem*, 6(5), 746-789.
- [33] Hoshiargar and S.A. Ashrafizadeh, (2015). Microfluidic systems based on surface phenomena: review of challenges and applications, in *4th Conference on Separation Science and Engineering*, [In Persian].
- [34] Ganjizadeh, Ardalan, and Ashrafizadeh, Seyed Nizamuddin. (2016). "Microfluid" is an emerging field in chemical engineering. *Iranian Engineering Education Quarterly*, 19(73), 139-168. doi: 10.22047/ijee.2017.67731.1424, [In Persian].
- [35] Darekar, M., Singh, K. K., Mukhopadhyay, S., & Shenoy, K. T. (2017). Liquid-liquid two-phase flow patterns in Y-junction microchannels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(42), 12215-12226.
- [36] Cherlo, S. K. R., Kariveti, S., & Pushpavanam, S. (2010). Experimental and numerical investigations of two-phase (liquid- liquid) flow behavior in rectangular microchannels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(2), 893-899.

- [37] Dessimoz, A. L., Cavin, L., Renken, A., & Kiwi-Minsker, L. (2008). Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors. *Chemical Engineering Science*, 63(16), 4035-4044.
- [38] Abbasi, A., Rahbar-Kelishami, A., Seifollahi, Z., & Ghasemi, M. J. (2022). Intensified decontamination of amoxicillin drug wastewater assisted by liquid-phase micro extraction method. *Environmental Technology*, 43(10), 1551-1560.
- [39] Asl, Y. A., Yamini, Y., & Seidi, S. (2016). Development of a microfluidic-chip system for liquid-phase microextraction based on two immiscible organic solvents for the extraction and preconcentration of some hormonal drugs. *Talanta*, 160, 592-599.
- [40] Maeki, M., Hatanaka, Y., Yamashita, K., Miyazaki, M., & Ohto, K. (2014). Solvent extraction behavior of metal ions with calixarene derivatives by using a microreactor. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 21(1), 77-82.
- [41] Zhang, Q., Liu, H., Zhao, S., Yao, C., & Chen, G. (2019). Hydrodynamics and mass transfer characteristics of liquid-liquid slug flow in microchannels: The effects of temperature, fluid properties and channel size. *Chemical Engineering Journal*, 358, 794-805.
- [42] Tsaoulidis, D., & Angeli, P. (2015). Effect of channel size on mass transfer during liquid-liquid plug flow in small scale extractors. *Chemical engineering journal*, 262, 785-793.
- [43] Al Ani, Z., Al Wahaibi, T., Mjalli, F. S., Al Hashmi, A., & Abujdayil, B. (2017). Flow of deep eutectic solvent-simulated fuel in circular channel: Part I—flow patterns and pressure drop. *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 286-293.
- [44] Al-Azzawi, M., Mjalli, F. S., Al-Wahaibi, T., Al-Hashmi, A., & Abu-Jdayil, B. (2021). Flow patterns analysis of conventional versus eutectic liquid solvent in different circular small channel diameters. *Chemical Papers*, 75, 753-762.
- [45] Jin, N., Yue, J., Zhao, Y., Lü, H., & Wang, C. (2021). Experimental study and mass transfer modelling for extractive desulfurization of diesel with ionic liquid in microreactors. *Chemical Engineering Journal*, 413, 127419.
- [46] Li, J., Liang, Y., Tang, X., & Lei, X. (2021). Methane sulfonic acid ionic liquid extraction of gasoline desulfurization process and enhancement of microchannel technology. *Chemical Engineering Science*, 242, 116753.
- [47] Lü, H., Ren, W., Wang, H., Wang, Y., Chen, W., & Suo, Z. (2013). Deep desulfurization of diesel by ionic liquid extraction coupled with catalytic oxidation using an Anderson-type catalyst [(C4H9)4N] 4NiMo6O24H6. *Applied Catalysis A: General*, 453, 376-382.
- [48] Tabatabaei, S. M., Movahedirad, S., & Sobati, M. A. (2023). Extractive desulfurization of stabilized natural gas condensate in a micro-tube contactor. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 183, 109259.
- [49] Al-Azzawi, M., Mjalli, F. S., Al-Hashmi, A., Al-Wahaibi, T., & Abu-jdayil, B. (2019). Optimal liquid fuel extractive desulfurization in micro and mini-channels. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 140, 43-51.
- [50] Mahdavi, A. R., Sobati, M. A., & Movahedirad, S. (2022). Extractive desulfurization of model diesel fuel in a micro-channel contactor using deep eutectic solvents (DESs). *Fuel*, 327, 125111.
- [51] Karamzadeh, M., Movahedirad, S., & Sobati, M. A. (2023). Desulfurization of oxidized diesel fuel in a spiral micro-channel contactor under ultrasound irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109780.
- [52] Al Ani, Z., Al Wahaibi, T., Mjalli, F. S., Al Hashmi, A., & Abu-Jdayil, B. (2017). Flow of deep eutectic solvent-simulated fuel in circular channels: Part II—Extraction of dibenzothiophene. *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 294-300.
- [53] Santiago, L. E., Silva, M. G., Sobrinho, E. V., Ruiz, J. A., Padilha, C. E., & Souza, D. F. (2022). Extractive desulfurization in microchannels with polyethylene glycol 400: An experimental study and mass transfer evaluation. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 181, 109096.
- [54] Ji, D., Jin, N., Yue, J., Wang, Q., & Zhao, Y. (2022). Hydrodynamics and mass transfer characteristics for extractive desulfurization of diesel using highly viscous ionic liquids in microchannels: the effect of the phase ratio and temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(15), 5351-5362.
- [55] Mahdavi, A. R., Sobati, M. A., & Movahedirad, S. (2023). Intensification of extractive desulfurization in micro-channels using triethylamine/propionic acid as deep eutectic solvent. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 109459.
- [56] Mahdavi, A. R., Sobati, M. A., & Movahedirad, S. (2023). Extractive Desulfurization in Microchannel Contactors Using Deep Eutectic Solvents: Optimization Using Central Composite Design (CCD) and Flow Pattern Mapping. *Energy & Fuels*, 37(18), 13658-13672.
- [57] Al-Ani, Z., Mjalli, F. S., Al-Wahaibi, T., Al-Hashmi, A. A. R., & Abu-Jdayil, B. M. (2017, March). Deep Desulfurization with Deep Eutectic Solvent using Small Channels. In *ICTEA: International Conference on Thermal Engineering* (Vol. 2017).