



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

بیوتکنولوژی راهکاری برای حذف ترکیبات مزاحم نیتروزنی از خوراک پالایشگاه

سوناه کھساری*، مشایخی مریم

پژوهشگاه صنعت نفت، جاده قدیم قم، سه راه خیر آباد، بلوار پژوهشگاه

kohsaris@ripi.ir

mashayekhim@ripi.ir

چکیده

در این مقاله مروری کلی بر روشهای مختلف نیتروزن زدایی متداول از نفت خام و نیتروزن زدایی بیولوژیکی صورت گرفته است. با توجه به اینکه یکی از اهداف مهم پالایش نیتروزن زدایی از سوختها می باشد پیشرفتهای اخیر در زمینه تحقیقاتی نیتروزن زدایی بیولوژیکی از سوختها در این مقاله مورد بحث قرار گرفته است. البته همه این پیشنهادات در حال حاضر تنها در سطح تحقیقات و توسعه می باشد و هنوز هیچ کاربرد صنعتی نداشته است و برای توسعه این فرایندها در مقیاس صنعتی نیاز به تلفیق و هماهنگی علوم مختلف از جمله بیوتکنولوژی و پالایش میباشد.

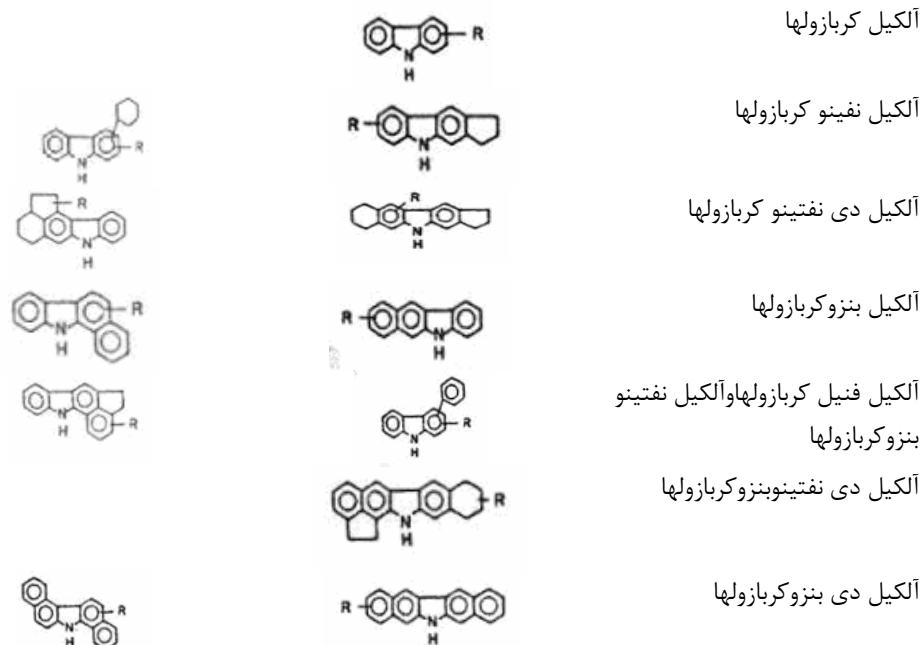
کلمات کلیدی: بیوتکنولوژی، نیتروزن زدایی، نیتروزن، برشهای نفتی، بیوکاتالیست

مقدمه

بیوتکنولوژی یکی از امیدهای قرن آینده برای رفع بسیاری از نیازهای مختلف بشر و راه حلی برای مشکلات زیست محیطی بشمار می رود. در دو دهه اخیر یکی از موضوعاتی که جذابیت زیادی برای محققین داشته، کاربرد بیوتکنولوژی در صنایع نفتی بوده است. با توجه به پتانسیل بالای استفاده از روشهای بیولوژیک در صنایع نفتی در حذف آلاینده ها سرمایه گذاری زیادی در اینگونه تحقیقات شده است. امروزه روشهای حرارتی و شیمیایی متعددی در صنایع نفتی بکار گرفته می شود. یکی از این روشها حذف ترکیبات نیتروژن از نفت خام و برشهای نفتی می باشد. استفاده از روشهای بیولوژیکی به علت شرایط عملیاتی آسانتر و ملایمتر و انتخاب پذیری بالا جایگزین مناسبی برای روشهای سنتی حذف نیتروژن می باشد. علاوه بر آن با توجه به دلایل ذکر شده هزینه استفاده از این روشها بطور چشمگیری در مقایسه با روشهای متداول کنونی کاهش می یابد.

اشکال مختلف نیتروژن در نفت خام

نیتروژن موجود در نفت خام عمدتاً در برشهایی که نقطه جوش بالای 250°C دارند خصوصاً در رزین ها و آسفالتن ها به چشم می خورد. ترکیبات نیتروژنه موجود در نفت از لحاظ بار به سه گروه تقسیم بندی می شوند. گروه اول، ترکیبات نیتروژنه بازی می باشند که ترکیباتی چون پیریدین ها، آمین ها، آلکیل ها، آریل آمین ها و n -آلکیل ایندول ها جزء این دسته می باشند. دسته دوم ترکیبات نیتروژنه، نوع خنثی یا بازی ضعیف هستند که در این دسته می توان آلکیل ایندول ها، آکریدین ها را عنوان کرد. دسته آخر ترکیبات نیتروژن اسیدی می باشند که از آنها ایندول ها، کربازولها، پورفیرین ها و آمیدها را می توان نام برد. کینولین ها، بنزوکینولینها و کربازولها مهمترین ترکیبات نیتروژنه آلی در برشهای آروماتیکی نفت خام می باشند. شکلهای ۱ و ۲ نتیجه تلاش دو گروه مختلف برای شناسایی ترکیبات نیتروژنه مهم در نفت خام می باشند [۱].



شکل ۱- ترکیبات نیتروژنه نفت خام و محصولات فرایند شده^۱

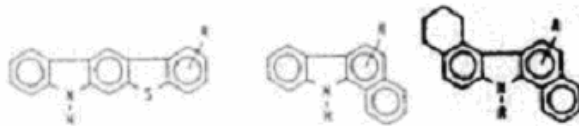
^۱ . Strum et al. 1987

تحقیقات نشان می دهند که برشهای آروماتیکی نفت خام های استخراج شده از سنگ مادرهای فسفاتیک حاوی غلظت بالایی از ترکیبات نیتروژنه آلی در مقایسه با سنگ مادرهای کربناته می باشند [۲].

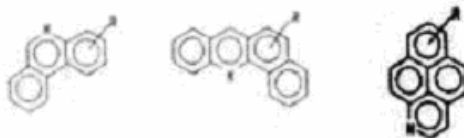
مشکلات ناشی از حضور نیتروژن

استخراج نیتروژن به علت ایجاد مشکلات متعدد از اهمیت بسزایی برخوردار می باشد. این مشکلات را می توان به سه صورت زیست محیطی، فرآیندی و عملیاتی دانست.

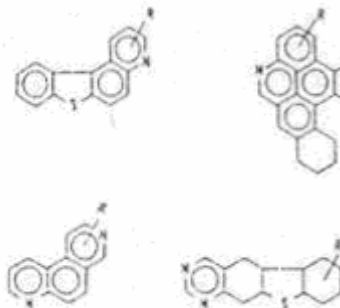
مشکلات زیست محیطی که حضور نیتروژن در سوخت ها منجر می شود، انتشار NO_x در اتمسفر به علت احتراق سوخته های با غلظت بالای نیتروژن متصل به ترکیبات آلی در موتورهای با سوخت گازوئیل و بنزین می باشد [۳]. افزایش درصد این گاز در جو اطراف ما موجب ریزش بارانهای اسیدی گردیده که به همین علت موجب کنترل شدید سازمانهای زیست محیطی در سراسر دنیا بر میزان انتشار این گازها در اتمسفر گردیده است و قوانین زیادی در این زمینه وضع گردیده است [۴،۵].



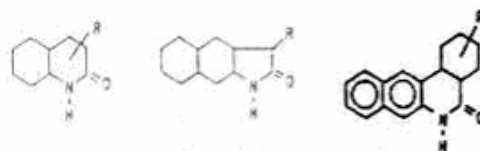
مشتقات کربازول



مشتقات پیریدین



ترکیبات دی نیتروژنه



آمیدها



شکل ۲- ترکیبات نیتروژنه نفت خام و محصولات فرایند شده (پیشنهاد ۲)

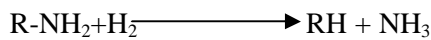
² . Mckay et al., 1976

حضور نیتروژن در نفت خام باعث بروز مشکلات فرآیندی متعددی می‌گردد. نیتروژن متصل به ترکیبات آلی در فرآیند کراکینگ کاتالیستی باعث مسمومیت این کاتالیست گردیده و در نتیجه موجب افت راندمان این عملیات و افزایش هزینه‌ها می‌گردد [۶]. غیرفعال شدن کاتالیست کراکینگ از طریق نشست کک موضوع با اهمیتی می‌باشد که در سالهای اخیر به آن پرداخته شده است. بطور نمونه اثرات کینولین و فناترن بر روی غیرفعال شدن کاتالیست FCC با خوراک نرمال هگزادکان مورد سنجش قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که ترکیبات نیتروژنه به عنوان سم این کاتالیست عمل می‌نمایند و بطور کلی ثابت شده است که ترکیبات نیتروژنه که حاوی نیتروژنه هتروسیکلیک و استخلافهای آلکیل می‌باشند بر روی کاتالیستهای کراکینگ اثر مسمومیت بیشتری دارند [۷]. البته در صورتیکه کاتالیست مورد استفاده دارای ترکیبات گوگرد عنصری اضافه و گوگرد آلی باشد اثر مسمومیت کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، ترکیبات نیتروژنه آلی که حاوی کینولین، ایندول و پیریدین می‌باشند به کندی کاتالیست MoS_2 را غیرفعال می‌کنند [۸]. جالب توجه است که می‌توان از این اثرات منفی به صورت کاربردی استفاده کرد، به عنوان مثال برای اندازه‌گیری اسیدیته کاتالیست می‌توان از روشی که بر پایه مسمومیت کاتالیستهای اسیدی با نیتروژن است استفاده نمود [۹]. از دیگر مشکلات فرآیندی که نیتروژن در فرآیندهای پالایشگاهی ایجاد می‌کند کاهش راندمان فرآیندهای گوگردزایی و فلززدایی می‌باشد. بعلاوه اینکه این مواد بطور رقابتی بر روی مکانهای فعال کاتالیست جذب گردید و کاهش فعالیت را باعث می‌شوند. ثابت شده است که حذف حدود ۹۰ درصد از کل نیتروژن موجود در ترکیبات نفتی منجر به افزایش راندمان عملکرد گوگردزایی تا حدود ۲۰ درصد می‌گردد و این یک دستاورد اقتصادی ارزشمند محسوب می‌شود [۴]. مشکلات عملیاتی که وجود نیتروژن موجب می‌گردد، عدم پایداری در طول زمان نگهداری محصولات نفتی و نیز ایجاد خوردگی در تجهیزات حمل و نقل و خطوط لوله می‌باشد [۱۰]. قابل ذکر است ترکیبات نیتروژنه اصلی مانند کینولها نسبت به ترکیبات نیتروژنه دیگر اثرات منفی بیشتری از خود نشان داده‌اند [۱۱].

روشهای متداول پالایشگاهی برای حذف نیتروژن

با توجه به مشکلاتی که نیتروژن در ترکیبات نفتی ایجاد می‌نماید می‌توان به اهمیت نیتروژن زدایی و بررسی خواص عملیات پالایش بخصوص آن دسته از فرآیندهایی که در پالایشگاهها با استخراج نیتروژن همراه می‌باشند پی برد. بدین منظور تلاش‌های زیادی جهت ایجاد روشهای جدید با قابلیت‌های بهتر و شرایط آسانتر انجام شده است و با توجه به مسائل موجود در روشهای مرسوم لزوم تلاش جهت جایگزینی روشهای بدیع و دخالت هر چه بیشتر عوامل طبیعی در این فرآیند مشخص می‌گردد. با در نظر گرفتن انعطاف پذیری فناوری پالایش، این صنعت با ارزش در طول سالیان متمادی دستخوش تغییرات و بهسازی مداوم بوده و هم اکنون نیز به سرعت مسیر تکامل را می‌پیماید ولی دخالت انواع عملیات و فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی پر هزینه در اینگونه سیستم‌ها، یکی از دلایل و حتی مهمترین دلیل احساس نیاز دائمی به بهسازی این صنعت و یا جایگزینی برخی از مراحل فرآیندهای پالایش توسط تکنولوژیهای ارزانتر می‌باشد. متداولترین صنعت تصفیه مواد نفتی، فرآیند هیدروژن دهی می‌باشد که در این فرآیند عناصر مزاحم به میزان دلخواه حذف می‌شوند.

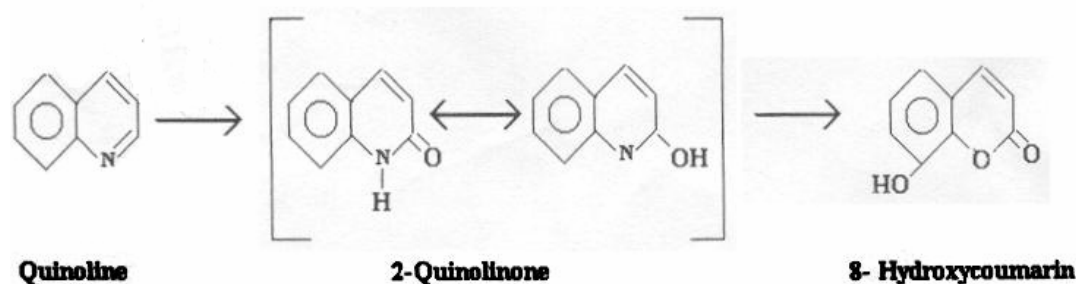
تصفیه با هیدروژن در مورد تمام برشها قابل استفاده بوده و هم اکنون بیش از هر روشی در عملیات پالایشی به کار گرفته می شود. جداسازی نیتروژن از آروماتیکهای نفتی طبق مکانیزم کلی زیر انجام میگردد [۱۲].



کاتالیستهایی که در عملیات تصفیه با هیدروژن بکار می روند، اکسیدها و یا سولفیدهای فلزی مانند Fe، Ni، Mo و Co بر روی آلومینا هستند [۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶]. کاتالیستهای NiMo/Al₂O₃ نیز که حاوی بور و فسفر بوده اند نیز برای ایده منظور بکار گرفته شده است و نتایج نشان داده است که افزودن بور و فسفر باعث تولید مکانهای اسیدی قوی بر روی کاتالیست می شود و باعث افزایش فعالیت نیتروژن زدایی هیدروژنی می گردد [۱۷]. علاوه بر این کاتالیستها کاربیدها و نیتريدیهای فلزات واسطه نیز فعالیت خوبی را برای فرآیند HDN نشان داده اند. کاربید مولیبدوم بر روی پایه *g*-آلومینا یکی از این کاتالیستها می باشد [۱۸]. کاتالیستهای Co-Mo/Al₂O₃ و Co-Ni-Mo/Al₂O₃ نیز برای این فرآیند گزارش شده است [۱۹، ۱۶]. برای فرآیند نیتروژن زدایی از زئولیتها نیز میتوان استفاده کرد که در این زمینه زئولیت Ni-w-y گزارش شده است [۲۰]. در گزارش دیگری نیز کاتالیست رنیم بر روی کربن جهت این فرآیند بکار گرفته شده و نتیجه مناسبی بدست آمده است [۲۱]. به این ترتیب با وجود استفاده از انواع کاتالیستها باز هم در همه این موارد نیاز به تهیه هیدروژن و انجام فرآیند در دما و فشار بالا می باشد که باعث ایجاد هزینه های زیادی می گردد [۲۲]. بر همین اساس محققان در جستجوی ابداع روشهای نوین در زمینه پالایش نفت برآمدند.

حذف بیولوژیکی نیتروژن از خوراک پالایشگاه

بدیهی است که صرفنظر از دیدگاه زیست محیطی در مسئله نیتروژن زدایی، حفظ کیفیت سوخت و یا فرآورده نفتی تحت فرآیند مورد نظر به نحوی که ارزش سوختی ماده مذکور نیز حفظ گردد اهمیت زیادی دارد. در این راستا تکنولوژیهای پیشنهاد شده که با اجرای آنها می توان بازدهی پالایش را با حصول به اهدافی چون کاهش مصرف انرژی فرآیند و جلوگیری از ورود هر گونه صدمه ای به محیط زیست فراهم کرد. شاید روشهای بیوکاتالیستی تنها تکنولوژی موثر در قرن آینده باشد. تکنولوژی حذف انتخابی گوگرد از مواد نفتی با استفاده از روشهای بیولوژیک سالهای زیادی مورد توجهات عمیقی قرار گرفته و امروزه سرعت پیشرفت آن افزایش یافته است اما به جرات می توان گفت که نیتروژن زدایی در این عرصه زیاد مورد توجه قرار نگرفته است و به تازگی توجه محققین را به خود جلب کرده است و تحقیقاتی در این زمینه انجام گرفته است. در اکثر این تحقیقات ترکیب نیتروژنه آلی کینولین به عنوان کاربردی ترین مدل شناخته شده در بررسی راندمان نیتروژن زدایی بیوکاتالیستها مورد استفاده قرار گرفته است. روشهای مختلفی با استفاده از میکروارگانیسمهای تجزیه کننده کینولین مورد استفاده قرار گرفته اند و تنها تعداد کمی از آنها قدرت تجزیه و شکست مولکولی کینولین را به صورت انتخابی دارا می باشند [۲۳، ۲۴]. البته با توجه به فاکتور ارزش سوختی در فرآیندهای پتروشیمی ترجیح داده می شود که نیتروژن بدون شکست حلقه کربن استخراج گردد یعنی میکروارگانیسم مورد استفاده، محیط مدل و یا هر ترکیب نیتروژنه اصلی یا غیراصلی را تنها به عنوان منبع نیتروژن و نه به عنوان منبع کربن استفاده نماید. شکل ۳ را می توان به عنوان واقعی ترین طرح پیشنهادی برای بررسی کلی مکانیزم نیتروژن زدایی انتخابی مولکول مدل کینولین پذیرفت..



شکل ۳- مسیر پیشنهادی فرآیند کاهش نیتروژن بر روی محیط مدل quinoline توسط میکروارگانیزم

P. ayucida IGTN9m

این مکانیزم ذکر شده در شکل ۳ در سال ۲۰۰۰ توسط دکتر کیلبین^۳ و همکارانش پیشنهاد شده است. میکروارگانیزم بکارگرفته شده گونه غنی شده ای به نام سودوموناز آیوسیدا IGTN9m^۴ می باشد. به هر حال از آنجایی که محصول نهایی این واکنش ۸-هیدروکسی کومارین^۵ حاوی نیتروژن نمی باشد و حلقه ترکیب مدل نیز دست نخورده باقی مانده است، این واکنش انتخابی بوده و سودوموناز آیوسیدا به عنوان میکروارگانیزمی با توانایی حذف نیتروژن بدون افت ارزش حرارتی سوخت پذیرفته می شود و نتیجه واکنش این میکروارگانیزم منجر به حذف ۵ درصد نیتروژن کل و بیش از ۶۸ درصد کینولین کل میگردد [۲۵].

میکروارگانیزمهای بسیاری توسط محققین جداسازی و نامگذاری شده اند که توانایی تجزیه مولکول کینولین را دارا می باشند. میکروارگانیزمهای جدا شده شامل گونه های *Rhodococcus sp*، *Pseudomonas aeruginosa*، *Cinochona*، *Pseudomonas putida*، *Brerundiomonas diminata*، *Pseudomonas ayucida*، *Succiruba* می باشند [۲۶، ۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱، ۳۲].

البته از میکروارگانیزم تثبیت شده نیز استفاده شده بطور مثال از *Comamonas acidovorance* که بر روی دانه های شیشه ای متخلخل تثبیت شده جهت تجزیه کینولین استفاده گردیده است [۳۳].

پیریمازیک^۶ و همکارانش از جمله محققانی هستند که در طی سالیان متمادی در مورد حذف بیولوژیکی گوگرد، نیتروژن و فلزات از برشهای نفتی تحقیق کرده اند و در نتیجه این تحقیقات توانسته اند حدود ۲۵ درصد نیتروژن را از نفت خام حذف کنند [۳۴].

سیلابی^۷ و اتلس^۸ در واحد بیولوژیکی دانشگاه سوئیزویل در ایالت کنتاکی دو میکروارگانیزم مختلف را در زمینه حذف ترکیبات نیتروژنه از نفت سنگین اولیه جداسازی کرده اند. این دو میکروارگانیزم *Pseudomonas aeruginosa* و *Pseudomonas fluorescens* می باشند. ضمناً نشان داده اند که نیتریل مولکولهای سبک بهتر و آسانتر از نیتریل مولکولهای سنگین تر حذف می گردد [۳۵، ۳۶].

³ . Kilbane

⁴ . *Pseudomonas ayucida IGTN9m*

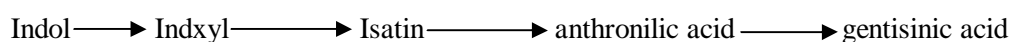
⁵ . 8-hydroxyCoumarin

⁶ . (ET. Premuzic)

⁷ . J.A.Silabie

⁸ . R.M. Atlas

در طی تحقیقات انجام شده ثابت شده است که در بین اجزاء نیتروژنه غیراصلی موجود در ترکیبات نفتی پیرول و ایندول به راحتی قابل فرآیند شدن توسط میکروارگانیسمها می باشند. برخلاف آن کربازول یک ترکیب آروماتیکی غیربازی می باشد که به علت دارا بودن استحکام باندهای C-N آروماتیکی بسیار سخت تر نیتروژن گیری می شود و در این راستا چندین گونه از سودومونازهایی که جدا شده اند قادر به تجزیه کربازول و مشتقات آلکیل آن می باشند [۳۷، ۳۸]. دو گونه باکتری Bacillus Sp. و Nocardia Sp. که توانایی تجزیه مولکول پیریدین را دارند نیز به ثبت رسیده است. متابولیسم میکروبی این عمل به تفصیل توسط واتسون^۹ بررسی شده است [۳۹، ۴۰]. حذف ایندول نیز توسط یک گونه Alcaligenes مسیر زیر را برای کاهش می پیماید [۴۱].



بدین ترتیب مشخص گردید که گونه های مختلفی جهت این منظور در سراسر دنیا جداسازی گردیده است.

جمع بندی

در بررسی انجام گرفته نیتروژن بعنوان یکی از آلوده کننده های نفت معرفی شده است که حضور آن باعث مشکلات متعدد ذکر شده می گردد. جهت حذف نیتروژن در حال حاضر تنها از روش هیدروژنی نیتروژن زدایی استفاده می گردد. با توجه به هزینه بالا و دما و فشار بالای این فرآیند و توانایی های بی نظیر میکروارگانیسم ها و قابلیت های گسترده بیوتکنولوژی دانشمندان در جهت استفاده از این توانایی ها در فرآیند پالایش نفت به خصوص نیتروژن زدایی تحقیقات زیادی انجام داده اند که در حال حاضر این قابلیت به اثبات رسیده است. بنابراین ضروری است که در کشور ما نیز در این زمینه گام برداشته شود تا به نتایج قابل حصول دست یافت.

⁹ . Kelth Watson

منابع و مراجع

1. Speight G.; Washington D.; Talor F.; petroleum chemistry and refining, 1998.
2. Bakel, Allen J.; Philip, R; “ Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oil and rock pyrolysates”; Organic Geochemistry; v16; n 1-3; 1990; p 353-367.
3. Kim, H; Curtis, w.; “ Interaction chemistry of Coal-oil reactions using model systems”; Energy Fuels; v4; n2; 1990; p 219-219.
4. Borgne L., quintero R.; “ Biotechnological processes for the refining of petroleum”; Fuel Processing Technology; v81; n2; 2003; p155-169.
5. Aislable J.; Atlas R.M.; “ Microbial upgrading of stuart shale oil; removal of heterocyclic nitrogen compounds; Fuel; 1990; v 69; p 1155-1157.
6. Dong D.; Jeorg s.; Massoth F.E.; “ Efect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by cake ”; Catalysis Today; vol37 1999; p 267-272.
7. Hunghe, Ron; Mutchings, G; koon chung L.; Mcchee, B; “ Comparison of the propensity of quinoline and phenanthrene to deactivate FCC catalysts.”; American chemical society, division of petroleum chemistry preprints; v 39; n3, 1994; p379-383.
8. Kim, Honggon; curtis, w.; “ Interactive chemistry of coal- oil reactions using model systems”; Energy & Fuels; v4; n2;1990; p 214-216
9. Corma, A; Fornes, V.; monton J.B; “ Poisonong of zeo;ites by basic nitrogen compounds. The influence on the activity and selectivity for cracking of alkanes”, preprints- division of petroleum chemistry; American chemical society; v31; n1; 1986; p184-189.
10. Abonl. G; Ahmed k; “ Comparison of Hydrodenitrogenation of the petroleum model, Nitrogen compounds quinoline and indole” Applied catalysis; v16;n1;1985;p39-47.
11. Janssens, j.p; xu.y.;witte,G; van langeveld, A.D; “ Competitive effects of hetero-atom containing compounds in the hydrodemetallisation of vanadyl-tetraphenyl-prophyrin”; Fuel; v77; n12; Oct 1998; p 1367-1375.
12. Raychaudhuri v; chandhuri, u.R.; Datta.S.;“ Kinetics of catalytic hydronitrogenation of dilute solutions of North Gujarat crude oil ”; Fuel science of technology international; v14; n13;1990; p 347-367.
13. Malakani, k.; magnoux, p; perot, G.; “ Hydrodenitrogenation of 7,8-Benzoquinoline over Nickel molybdenum Alumina”; Applied catalysis v30; n2;1987; p 371-375.
14. Gultekin S.; khaleeq M.A.; “ Kinetics of hydrodenitrogenation of quinoline in the presence of H2S, H2O and NH3 using an integral flow reactor”; chemical engineering journal and the biochemical engineering journalm v46; n2; 1991;p79-83.
15. Aboul, G.; A.K.; “ Effects of support acidity on the intermediate steps in hydrodenitrogenation of quinoline and indole”, preprints- division of petroleum chemistry, American society v32, n1-2, Apr 1987, p 237-285.

16. Aboul G.; Abdon, j.k.; “ Hydrodenitrogenation of petroleum –mode –Nitrogen compounds,” , Jouranal of the institute of petroleum, v59, n568, 1973, p 188-194.
17. Ferdous,D; Dalai,A.K; Adjaya,j. ”A seris of NiMo/Al2O3 catalysts containing boron and phosphorus:part1 1.hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from athabasca bitumen”;Applied Catalysis:General; v260; n2; 2004; p143-162.
18. Rosenbery, E;Zuckerbery; A. rubinowitz, C; Appl.Environ Microbiol. 37;(3); p402-408.
19. Ho, tech; “ Hydrodenitrogenation catalysis”; catalysis reviews – science and engineering”; v30; n1; 1988; p 117-160.
20. yu, chang; William J.J; Bertsch, w; “ hydronitrogenation of quinoline with y-type zeolite ”; Industrial & Engineering Chemistry Research; v28; n1;1989; p13-20.
21. Shaw. J.E.; “ Hydrodenitrogenation of aromatic nitrogen compounds with reduced hydrogen consumption using a rhenium catalyst”; fuel; v67; n12; Dec 1988; p 1706-1707.
22. Hirsohon, A.S.; Lain, R.M.; Wilson, R.B; “ Enhanced catalysts for hydrodenitrogenation of coal liquids”; preprints – Division of petroleum chemistry, American chemical society; v32; n1-2; Apr 1987;p 268-270.
23. Kilbane J.J.; Ranganthan R.; Cleveland L.; kayser K.J.; “ Selective kemoval of Nitrogen from quinoline and petroleum by pseudomonas ayucida IGTNam “ Applied and Environmental Microbiology ; v66; n2; 2000;p 688-693.
24. Kilbane, J.J.; “ Pseudomonas aycida usefull for cleavage of organic C-N bonds”; April 24; 2001; uspatent No 6221651.
25. Aislable J.; Bej A.K; Hurst H.; Rothenburger S.; “ Micrbiol degradation of quinoline and Methyl quinolines”; Applied and Environmental microbiology;v56; n2; 1990; p 345-35.
26. Fetzher S.; “ Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline and their derivatives under different redox conditions”; microbiology & biotechnology;v 49; 1998; p 237-250
27. Brockman.E.J;Denovan.B.A; “ Isolation and characterization of quinoline degrading bacteria subsurface sediments”, Applied and Environmental microbiology; v55; n4;1989; p 1029-1032.
28. Westlake, D.W.S; “ Biotechnology and fossil fuels”; sp 88-23; 1988; p 85-100.
29. Sutherland J.B.; Freeman J.p; Williams A.J.; “ Biotransformations of isoquinoline, phenanthridine, phthalazine, quinoline and quinoxaline by streptomyces viridosporus ”; Applied microbiology Biotechnology;v 49; 1998;445- 449.

30. O'Longhlin E.J.; kehrmeyer S.R.; Sims G.K.; " Isolation, characterization and substrate utilization of a quinoline – degrading bacteria", *Biodeterioration & Biodegradation*; 1996; p 107-118.
31. Licht D.; Johnson s.s.; Arvin E.; Ahring B.K.; " Transformation of indole and quinoline by *desulfobacterium indolicum*" ; *Applied microbiology & biotechnology*; v47; 1997; p: 167-172.
32. Shukla o.p.; " Microbial transformation of quinoline by a *pseudomonas sp.*" ; *Applied and environmental microbiology*; 1986; v51; n6; p1332-1342.
33. Ulonska A.; Deckwar W.D.; Hecht v.; " Degradation of quinoline by immobilized *comamonas acidovorans* in a tree-phase airlift reactors" ; *Biotechnology and bioengineering*; v 46; 1995; p 80-87.
34. Premuzic E.T; M.S.; Lain H.; Zhou w.m.; " The use of chemical makers in the evaluation of crude oil, bioconversion products, technology and economic analysis" ; *fuel processing technology*; v52; 1997; 207-223.
35. Aislable J.; Atlas R.M.; " Biodegradation of Nitriles in shale oil" ; v54; n9; 1988; p 2197-2202.
36. Atlas R.M.; " Hydroxylation and Biodegradation of 6-methyl quinoline by *pseudomonas* in Aqueous and Non aqueous Immobilized –call bioreactors" ; *Applied and Environmental microbiology*; v 59; n7; 1993; p 2139-2149.
37. Bressler D.C; kirkatrick L.A.; foght J.M.; Fedorak ph.---; " Denitrogenation of carbazole by combined biological and catalytic treatment" ; *petroleum chemistry division preprints*; v 98; 2003; n1; p 44-46.
38. Riddle R.R.; Gibbs ph.R.; Wilson R.C.; Benedik M.J.; " Recombinant carbazole – degrading strains for enhanced petroleum processing" , *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology* 30, 2003,6-12.
39. Watson G.K.; Cian R.B.; " Microbial Metabolism of the pyridine ring" , *Biochemistry journal*, 149 (1975), 157-172.
40. Rhee S.K.; Lee k.y.; chung j.kh.; Lee S.T.; " Degradation of pyridine by *Nocariodes sp.* strain 054 isolated from the oxic zone of a spent shale column" ; *Canadian journal of microbiology*; v43; 1997; p 205-209.
41. Gibbs ph.R.; Riddle R.R.; Wilson R.C.; *microbial denitrogenation of fossil fuels*; *TIBTECH*; v16; 1998; p 390-395.