



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

فرآیندهای بیولوژیک روشی نوین جهت کاهش فلزات از محصولات نفتی

سونا کهساری^{۱*}، مریم مشایخی^۱

۱. هئیت علمی پژوهشگاه صنعت نفت - جاده قدیم قم - سه راه خیر آباد - بلوار پژوهشگاه

mashayekhim@ripi.ir

kohsaris@ripi.ir

چکیده

در این مقاله مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه روشهای مختلف فلز زدایی متداول و روش جدید فلز زدایی بیولوژیکی از خوراک پالایشگاهی صورت گرفته است. با استفاده از این روشها برخی از فلزات نامطلوب مانند نیکل و وانادیوم از نفت خام حذف می شوند. اثرات نامطلوب فلزات موجود در نفت خام علاوه بر مشکلات فرآیندی در رابطه با آنها باعث بروز معضلات زیست محیطی نیز می گردد. بنابر این تلاش در جهت بهبود واکنشهای حذف این فلزات از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به تحقیقات انجام گرفته در این زمینه نتایج نشان می دهند که با استفاده از واکنشهای بیوشیمیایی میتوان مقدار فلزات را بدون تولید محصولات جانبی آلوده کننده از نفت خام حذف کرد.

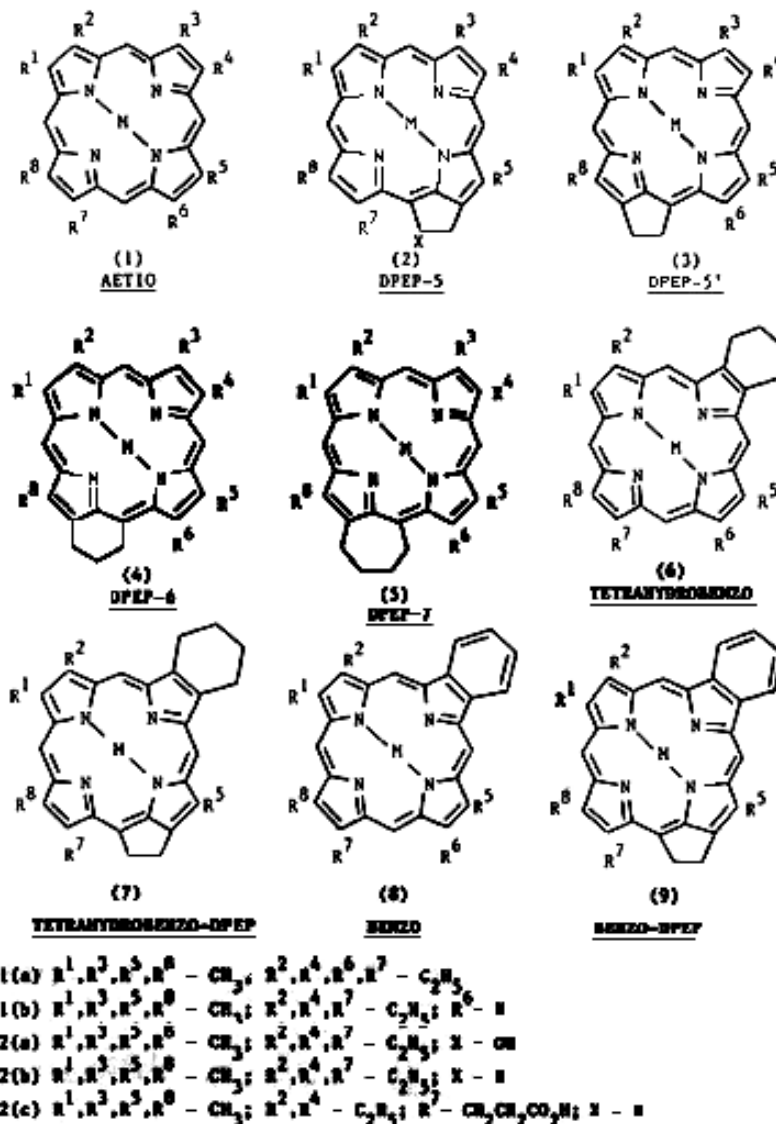
کلمات کلیدی: بیوتکنولوژی، فلز زدایی، نیکل، وانادیوم، برشهای نفتی، بیوکاتالیست

مقدمه

تاریخ هر دورانی را به نامی می شناسد، با توجه به استفاده وسیع از نفت و فرآورده های آن به عنوان سوخت و مواد اولیه برای صنایع دیگر بدون اغراق آیندگان دوران ما را عصر متکی به نفت خواهند دانست. با در نظر گرفتن این وابستگی شدید زندگی در قرن حاضر به نفت و محصولات پتروشیمی برای تامین انرژی و بطور کلی تولید صنعتی باید تمهیداتی را در نظر گرفت تا بتوان از این طلای سیاه بهترین استفاده را نمود و نیز با بکارگیری آن کمترین آسیب را به سلامت بشر وارد نمود. به این ترتیب محققان در مراکز تحقیقات علمی و صنعتی بر آن شدند تا روشهایی را ابداع نمایند که مشکلات بهره برداری و زیست محیطی نفت کاهش یابد. یکی از این روشها کاهش ترکیبات فلزات از محصولات نفتی می باشد. برای حذف این ترکیبات پیشنهادها متفاوتی وجود دارد. با دانستن این مطلب که بیوتکنولوژی علم استفاده از میکروارگانیسم ها برای ساخت یا تغییر محصولات می باشد و کاتالیستهای بیولوژیکی در محدوده عادی دما و فشار با یک قدرت انتخابگری بالا بر روی خوراک خود عمل می نمایند که باعث کاهش در هزینه ها می گردد. به نظر می رسد بیوتکنولوژی پیشنهاد جالب توجه برای ایجاد فرآیندهای پالایش نفتی جدید می باشد در نتیجه می توان این فرآیندهای نوین بیولوژیک را جایگزین یا همراه با فرآیندهای مرسوم استفاده کرد.

ترکیبات فلزی موجود در نفت خام

اکثر نفتهای خام استخراج شده حاوی مقادیر قابل اندازه گیری از فلزات می باشند. مقدار این ترکیبات فلزی به سن و شرایط مخزن بستگی دارد و در مورد برشهای نفتی غلظت ترکیبات فلزی با مقدار تغلیظ شدن در طول فرآیند پالایش برشهای سنگین باقیمانده متناسب می باشد [۱،۲،۳]. ترکیبات فلزی موجود در نفت خام به دو دسته کلی تقسیم بندی می شوند. نمکهای فلزی و ترکیبات آلی فلزی. [۳،۲] این ترکیبات آلی فلزی نیز به صورت ترکیبات پورفیرینی و غیرپورفیرینی شناسایی شده اند [۴]. مولکولهای پورفیرین، ماکرومولکولهای با وزن مولکولی بالا می باشند که فلزات در ساختار آنها قرار گرفته و از خارج از مولکول قابل دسترس نمی باشند (شکل ۱) بطوریکه فلزات بصورت پیونده داده شده با این ماکرو مولکولها می باشند. این ترکیبات سنگین و پیچیده در برشهای سنگین نفت بیشتر یافت می شوند که اغلب آنها در آسفالتن و رزین ظاهر می گردند. عمده فلزاتی که در نفت شناسایی شده اند. فلزاتی چون نیکل و وانادیوم بوده است ولی فلزات دیگر مانند آهن، سدیم و دیگر فلزات نیز به مقدار کمتر دیده شده اند. ولی بیشترین آنها فلزات سنگینی چون نیکل و وانادیوم است و منظور از فلزات در نفت نیز همین دو فلز می باشد و بیشترین مقدار مربوط به فلز وانادیوم می باشد که تقریباً حدود $\frac{2}{3}$ کل فلزات را شامل می شود [۵،۶،۷،۸].



شکل ۱- ترکیبات پورفیرینی موجود در نفت خام

مشکلات ناشی از حضور فلزات در نفت خام

فلزات یافت شده در نفت باعث ایجاد دو مشکل عمده می گردند که یکی مشکل زیست محیطی و دیگری مشکل فرآیندی می باشد.

مشکل زیست محیطی بوجود آمده توسط فلزات به دو شکل مستقیم و غیرمستقیم ظاهر می شود زیرا وجود این فلزات در سوخت پس از سوختن ایجاد خاکستر با غلظت بالای اکسیدهای فلزی می نماید و یا بطور غیرمستقیم بر روی عمل سولفورزدایی هیدروژنی اثر گذاشته که باعث انتشار اکسید گوگرد در جو و بارش بارانهای اسیدی می گردد [۱۰، ۹، ۳، ۲، ۱].

همانطور که گفته شد فلزات در برشهای سنگین یافت می شود و این برشها نیاز به انجام فرآیندهای پالایشگاهی از قبیل کراکینگ حرارتی و سولفورزدایی و نیتروژن زدایی و غیره را دارا می باشند که در این فرآیندها کاتالیستهای مختلفی از جمله Co-Mo و Ni-Mo و ... مورد استفاده قرار می گیرد. وجود فلزات

باعث مسمومیت کاتالیست ها، تشکیل بیش از اندازه گاز و کک در طول فرآیند می گردد [۱۱، ۱، ۲، ۳، ۸]. توجه به استفاده از کاتالیست Co-Mo برای عمل سولفورزدایی وجود فلزات بر روی عملکرد این کاتالیست اثر گذاشته و هزینه عملیاتی را در این فرآیند افزایش می دهد، بطوریکه با افزایش مقدار فلزات، افزایش هزینه بیشتر می گردد [۱۲].

با توجه به بررسیهایی که بر روی پیوند بین وانادیوم و نیکل پورفیرین با کاتالیستهای $g-Al_2O_3$ ، NiO/Al_2O_3 ، $SiO_2-Al_2O_3$ ، MoO_3/Al_2O_3 ، $Co-Mo/Al_2O_3$ ، $Ni-Mo/Al_2O_3$ در شکلهای اکسید و سولفید آنها و بررسی واکنشهای تجزیه بعدی آنها که هنگام گرم کردن در نیتروژن و یا قراردادن در معرض هیدروژن و تیوفن در فرآیند سولفورزدایی هیدروژنی انجام گرفته به این نتیجه رسیده اند که پورفیرین ها بوسیله عمل دادن و گرفتن الکترون^۱ با کاتالیست پیوند می دهند بطوریکه سیستم p غیر محلی حلقه پورفیرینی به عنوان الکترون دهنده و تابع برونشد و یا اسید لوئیس کاتالیست به عنوان الکترون گیرنده عمل می کنند [۱۳].

روشهای متداول پالایشگاهی برای حذف فلزات

روشهای معمول فلززدایی در نفت خام به دو دسته کلی تقسیم می شوند:

(I) فلززدایی با استخراج حلال

(II) فلززدایی با فرآیند هیدروژنی

ولی روشهای دیگری نیز به صورت پراکنده ارائه شده است که از آنجمله حذف فلزات تا ۹۰٪ وزنی با استفاده از دی اکسیدکربن زیربحرانی و فوق بحرانی بطوریکه حذف فلزات با CO_2 فوق بحرانی نتیجه بهتری را نشان داده است [۱۴].

حذف فلزات بر پایه ترکیب واکنش نور شیمیایی^۲ و بکارگیری استخراج مایع مایع با استفاده از یک سیستم دوفازی آب / نفت نیز گزارش شده است. با انجام واکنش نور شیمیایی حذف ترکیبات پورفیرینی آزاد بطور کامل انجام میشود و ترکیبات پورفیرینی که با مولکول آسفالتن پیوند دارند با مشکل انجام می گردد. جهت آزاد کردن ترکیبات پورفیرینی از مولکول آسفالتن از یک حلال قطبی هیدروژن دهنده مانند ۲- پروپانول استفاده می شود و با تبخیر این حلال مولکول پورفیرینی آزاد شده و در معرض واکنش قرار می گیرد که این روش نیز روش موفق بوده است [۱۵].

ابتکار دیگری که توسط گروه دیگری انجام شده استفاده از تجزیه اوزون برای حذف فلزات در نفت می باشد [۱۶]. روش جالب دیگری که تاکنون استفاده گردیده است حذف فلزات در دماهای پایین ($350^\circ C$) با انجام واکنش شیمیایی با پخش آلی-فلزی به این ترتیب که ترکیبات فسفری و مولکولهای دارای وانادیوم نفت واکنش بی همتایی را ترتیب می دهند و به این ترتیب ترکیبات فسفری بصورت خیلی فعال و انتخابی وانادیوم را از نفت های سنگین حذف می نمایند [۱۷].

¹ . Donor - Acceptor

² . Photochemical

I) روش اول: حذف نیکل و وانادیوم از نفت با استفاده از روش استخراج حلال به چهار دسته کلی تقسیم می‌گردد:

۱. فرآیندهایی که حلالهای هیدروکربنی جهت تغییر پارامترهای حلالیت ماتریس آسفالتن بکار گرفته می‌شوند بصورتیکه مولکولهای آسفالتن از یکدیگر جدا می‌گردند زیرا بخش عمده فلزات در آسفالتن ها وجود دارد و به این ترتیب آسفالتن زدایی می‌تواند پاسخگوی فلززدایی باشد [۱۸،۱].
۲. فرآیندهایی که از حلالهای قطبی که ندرتاً با نفت ممزوج شده و قادر به استخراج انتخابی ترکیبات فلزی از لیگاندهای هتروآتمی (بطور مثال متالوپورفیرین ها) هستند، استفاده می‌شود [۱۶،۱].
۳. فرآیندهایی که بر مبنای تعادل فلزی مولکولی مانند موارد ۱ و ۲ نیستند. اما در حالت تشکیل بوسیله تماس با حلالهای آبی جهت جداسازی فاز پایدار شده بصورت کلونیدی میباشد یا عوامل فعال سطحی به نفت اضافه می‌گردد. [۱]
۴. فرآیندهایی که بر مبنای استخراج با واکنش شیمیایی با تبادل یونی بین انواع ترکیبات آلی فلزی در نفت و لیگاندها در محلول غیرقابل استخراج باشد [۱۷،۱۵،۱].

II) روش دوم: روش معمول فلززدایی با فرآیند هیدروژنی در دمای بالا و در حضور کاتالیست می‌باشد [۱۹،۹،۸].

به این ترتیب که این فرآیند در حضور کاتالیست مناسب و با تزریق هیدروژن انجام می‌شود ولی در جهت بهبود این فرآیند از انواع کاتالیست های مختلف و پایه های مختلف استفاده شده است. کاتالیستهایی که در این زمینه بکار گرفته شده اند عبارتند از: کاتالیستهای Mo [۲۱،۲۰]. کاتالیستهای CoMo بر روی پایه کربن که از خصوصیات این کاتالیست هزینه کم، احتراق آسان تا تبدیل به خاکستر غنی از فلزات و تبدیل خوراک بیشتر و مقاومت بیشتر در مقابل کک می‌باشد [۲۴،۲۲،۲۱]. کاتالیست نیکل سولفید بر روی g آلومینا که آلومینو سیلیکات فعال شده بوسیله اسید سولفوریک بهترین حذف نیکل و وانادیوم را نشان داده است [۲۱]. همچنین در گزارشی از کاتالیست آهن جهت فلززدایی استفاده گردیده است [۲۵].

کاهش بیولوژیکی فلزات از محصولات نفتی

اولین بار فدوراک^۳ در سال ۱۹۹۳ در مقاله ای به استفاده از ترکیبات بیولوژیک جهت حذف پورفیرین ها از آسفالتن اشاره کرده است. این گروه از یک آنزیم به برون سلولی به نام کلروپراکسیداز^۴ که با ترکیبات پورفیرینی در برش آسفالتن نفت سنگین پیوند داده و این ترکیبات را تغییر می‌دهد، استفاده کرده اند و به این ترتیب باعث کاهش فلزات می‌گردد. با انجام واکنش آنزیمی ترکیبات پورفیرینی تبدیل به ترکیبات دیگری می‌گردد و در نتیجه فلزات آزاد شده و در فاز آبی جدا می‌گردند [۲۶]. در سال ۱۹۹۶ پریمازیک^۵ اولین مقاله خود را در رابطه با کاهش فلزات به روش بیولوژیک ارائه کرده است در این تحقیق توانسته اند تا ۱۰۰ درصد جیوه، نقره، سلنیوم و آرسنیک را حذف نمایند و حذف سرب، استرونتیوم و زیرکونیوم به ترتیب

³. Fedorak

⁴. Chloroproxidae

⁵. Premuzic

برابر ۹۵، ۸۷، ۴۷ درصد بوده است. همچنین بیشترین مقدار حذف نیکل ۲۵ درصد و وانادیوم ۳۶ درصد گزارش شده است. این گروه از سلول کامل جهت عملیات بیولوژیک استفاده نموده اند [۲۷]. در گزارش دیگری که در سال ۱۹۹۷ توسط این گروه ارائه شده است میزان حذف نیکل تا ۵۱ درصد و وانادیوم تا ۶۸ درصد افزایش یافته است [۲۸]. این گروه تحقیقات خود را در این زمینه ادامه داده و در سال ۱۹۹۹ دو گزارش چاپ کرده اند که در آنها نیز حذف فلزات با سلول کامل انجام گردیده و موید نتایج قبلی بوده است [۲۹، ۱۰]. همزمان با این گروه که بر روی سلول تحقیق می کردند گروه دیگری در آمریکا فلززدایی را با استفاده از آنزیمها انجام دادند در اینجا از بیوکاتالیستهای آنزیمی شامل هم اکسیژناز^۶ (EC 1.14.99.3) و سیتوکروم C ردوکتاز^۷ مانند سیتوکروم C ردوکتاز (EC 1.6.99.3) بدست آمده از باسیلوس مگاتریوم^۸ استفاده شده است و به این ترتیب تا ۷۰ درصد کاهش در نیکل پورفیرین مشاهده شده ولی با استفاده از این بیوکاتالیست در محیط نفت خام میزان کاهش نیکل و وانادیوم به ترتیب ۹/۷ و ۲۱/۱ درصد گزارش شده است. [۳، ۲] در همین رابطه گروه دیگری در کلمبیا نیز به فکر استفاده از روشهای بیولوژیک جهت حذف فلزات افتادند و این عمل را با استفاده از سه نوع مختلف هموپروتئین مانند کلروپراکسیداز، سیتوکروم C پراکسیداز و لیگنین پراکسیداز انجام دادند. به این ترتیب اثر کلروپراکسیداز نسبت به دیگر بیوکاتالیست ها قوی تر گزارش شده و میزان کاهش فلزات نیکل و وانادیوم به ترتیب ۵۳ و ۲۷ درصد بوده است. عمل حذف فلزات برای سیستم آبی، دوفازی و سه فازی و محیط آسفالتن بررسی گردیده است و انجام آن در این سیستمها ثابت گردیده است. [۵] تا سال ۲۰۰۰ محققان ژاپنی با توجه به جذابیت روش بیولوژیک برای حذف فلزات تحقیقات و آزمایشاتی انجام داده و در مقاله ای که در این سال منتشر شد گزارش کردند که این عمل را با آنزیم پروتوپورفیریناز که از گونه سودوموناز آزالشیا^۹ استخراج کردند، انجام داده اند. این گروه توانستند تا ۷۷ و ۷۹ درصد از نیکل پروتوپورفیرین دی سدیم و وانادیوم اکتا اتیل پورفیرین را کاهش دهند. در این فرآیند دمای عملیاتی حدود ۵۰°C بوده و pH بین ۲ تا ۱۱ می تواند باشد [۶].

جمع بندی

با در نظر گرفتن این واقعیت که زندگی امروز ما وابسته به محصولات نفتی می باشد و نیز اهمیت پالایش نفت جهت کاربردهای مختلف به نظر می رسد که توجه به بهبود روشهای پالایش از لحاظ هزینه، تاثیرات زیست محیطی و آسانی فرآیند اهمیت زیادی دارد. عصر حاضر با استفاده از بیوکاتالیست ها در زندگی روزمره و صنعت انقلاب جدیدی را پس از انقلاب انفورماتیک تجربه می کند. بطوریکه جذابیت روشهای زیستی، صنایع مختلف از جمله صنعت نفت را به سمت بکارگیری گسترده از این مواهب طبیعی رهنمون می نماید. به این ترتیب با توجه به تحقیقاتی که تاکنون صورت گرفته جهت حذف فلزات از نفت می توان از بیوکاتالیستها به عنوان کاتالیستهای فعال و سازگار با محیط زیست استفاده نمود. این بیوکاتالیستها می تواند به صورت آنزیمها و یا میکروارگانیسمهای مختلف بکار گرفته شود. بنابراین تلاش در جهت بهبود این روشها و توسعه آنها تا رسیدن به مرحله صنعتی شدن ضروری به نظر می رسد.

⁶ . Homeoxygenase

⁷ . Cytochrome C reductase

⁸ . *B.megaterium*

⁹ . *Pseudomonas azelacia YA-1*

منابع و مراجع

1. Savastano C.A.; "Solvent extraction approach to petroleum demetallization," Fuel Science & Technology International, v9, n7, 1991; p833-871.
2. Xu G-W.; Mitchell K.W., Menticello D.J.; "Fuel product produced by demetalizing a fossil fuel with an enzyme"; United state patent No. 5726056, March 10, 1998.
3. Xu G.-W.; Mitchell K.W.; Montricello D.J.; "Process for demetalizing a fossil fuel"; United state patent No 5624 844; April 29, 1992.
4. Reynolds J.G.; "Understanding metals in fossil fuels- a perspective of contributions by T.F. yen ; Preprints-American Chemical Society; Division of Petroleum Chemistry, v39; n2; Mar, 1994, Methane and Alkane Conversion Chemistry, p.198.
5. Mogollon L.; Rodriguez R.; Larrota W.; Ortiz C.; Torres R.; "Biocatalytic Removal of Nickel and Vanadium from Petroporphyrins and asphaltenes"; Applied Biochemistry and Biotechnology; v70-72, 1998.
6. Dedeles G.R.; Abe A.; Siato Ka.; Asano K.; Siato Kao; yokota A.; Tomita F.; "Microbial demetallization of crude oil: Nickel Protoporphyrin disodium as a Model organo – Metallic Substrate"; Journal of Bioscience and Bioengineering; v90, n5, 2000; P.515-521.
7. Premovic P.I.; DorDevic D.M.; Tonsa I.R.; Lopez L.; Lomanco S., Pavlovic M.S.; Veljkovic M.V., Neskovic O.M.; "The vanadium isotopic constitution of petroleum asphaltenes: La luna formation (Venezuela); J.Serb. Chem. Soc.; v65, n8, 2000, p.561-569.
8. Bartholdy J., Hannerup P.N.; "Hydrodemetallation in resid hydroprocessing", Preprints –Division of Petroleum Chemistry, Ammerican Chemical Society; v35, n4, Aug 1990; p619-625.
9. Adarme R.; Sughrue E.L.; Johnson M.M.; Kidd D.R.; Philips M.D.; Shaw J.E. "Demetallization of asphaltenes Thermal and catalytic effects with small- pore catalysts"; Preparation –Division of Petroleum chemistry, American Chemical Society V35, n4, Aug1990, p614-618.
10. Premuzic E.T.; Lin M.S.; Bohenek M.; Zhou W.M.; " Bioconversion Reaction in asphaltenes and heavy Crude Oils "; Energy & Fuels; 1999; v13; p 297-304.
11. Marchionna M.; Lami M.; Ancillotti F.; " Hydrotreating of Petroleum residues with dispersed catalysts derived from thiomolybdates and molybdenyl acetylacetonate"; Full Processing Technology; v40, n1, Oct 1994; p1-14.
12. Hastings K.E.; James L.C.; Mounce W.R.; " Demetallization custr"; Oil and gas Journal; v73; n26, Jun30, 1975; p122-130.
13. Mitchell P.C.M.; Scott C.E.; "Interaction of vanadium and nickel prophyrins with catalysts, relevance catalytic demetallisation"; Catalysis today; v7, n4; Jul 10, 1990, p467-477.
14. Eckemann B.; Vogelpohl A.; Deasphaltization and demetalling of heavy crude oils and distillation residues with CO₂"; Chemical Engineering & technology; v13, n14, Aug 1990, p258-264.

15. Shiraiishi Y., Miria T.; komasawa I.; “ Novel demetalation process for vanadyl- and mickel porphyrins from petroleum residue by photochrmlal reaction and liquid –liquid extraction”; Industrial and Engineering Chemistry Research, v39, n5, May 2000; P1345-1355.
16. Lunin V.V.; Frantsuzov V.K, Likhterova N.M.; “Desulfurization and Demetalation of heavy petroleum fractions by ozonalysis and radiolysis”; Neftekhimiya; v42; n3, 2002, p195-203.
17. Kukes S.G.; Aldag A.W.; “Chemical Demetallization of heavy oils”, Preprints- Division of Petroleum Chemistry, American Society; v 30, n1; Feb1985; p 119-129.
18. Onukwuli O.D.; Onyia I.M.; Ekumankama E.O.; Okeke S.I.; “Solvent demetallization of atmospheric and vaccum residueues; “ Petroleum Science and Technolog;, V17, n1-2, Jan-Feb 1999; p37-49.
19. Toulhoat H.; Plumail J.C.Martino G.; Jacquin Y.; “New HDM Catalysts: design and performance for demetallization and conversion”; Preprints–Division of Petroleum Chemistry, American Chemistry Society; v30, n1, Feb 1985. p. 85-95.
20. Egieber N.O; Gray M.R.; Cyr N.; “ ¹³C-NHR Characterization of organic residues on spent hydroprocessing, hydrocracking and demetallization catalysts”, Applied Catalysis; v55, n1; Nov1, 1989; p81-91.
21. Gryglewicz S.; Rutkowski M., Steininger M., “Demetallization of heavy vaccum fraction”; Fuel processing Technology; v27; n3; May1991; p 229-286.
22. Rankel L.A.; “Hydroprocessing of heavy oil over CoMo/Carbon supported Catalysts”; Energy & Fuels, v7, n6, Nov- Dec1993; p933-942.
23. Rankel L.A.; “ Demetallation and hydrocracking of Arab heavy 650 °F resid over CoMo/ Carbon supported catalysts”; Preprints – Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society; v38, n2, Mar 1993; p398-400.
24. Lure, M.A.; Milova L.P.; Zaidman N.M.; Krotova V.N.; Matveev B.I.; Luzhnova M.A.; Lipovich V.G., “Demetallization of heavy petroleum residuum on Alumyna Cobalt- Molybdenum catalysts under hydrodesulfurization conditions. Kinetics and Catalysis; v26, n3, pt2, May- Jun; 1985; p567-570.
25. Wieckowska J.; “Demetallization of heavy oil. A mathematical model”; Applied Catalysis; v74; n2; Jul11, 1991; p163-172.
26. Fedorak Ph.M.; Semple K.M., Vazquez-Duhalt R.; Westlake D.W.S.; “Chroperoxidase–mediated modifications of petroporphyrins and asphaltenes”, Enzyme Microb. Technol.; v15; May, 1993; p.429-436.
27. Lin M.S.; premuzic E.T. ; Yablon J.H., Zhou W-M; “ Biochemical processing of heavy oils and residum”; Applied Biochemistry and Biotechnology; vol.57/58; 1996; p.659-664.
28. Premuzic E.T.; Lin M.S., Lian; H.; Zhon W.M.; Yablon J.; “The use of Chemical markers in the evaluation of Crude oil bioconversion products, technology, and economic analysis”, Fuel Processing Technology; v52; 1997; p207-223.
29. Premuzic E.T., Lin M.S.; “Induced biochemical conversions of heavy crude oils”, Journal of Petroleum science and Engineering v22; 1999; p.171-180.