

فلززدایی از نفت خام با تأکید بر راهبردهای زیست فناوری

راضیه برین، حسین صالحی زاده*

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی

پایان‌نگار: Salehi633@hotmail.com

چکیده

نفت خام مخلوطی از هیدروکربن‌ها شامل تنوعی از ترکیبات آلی و فلزات سنگین است. حضور برخی فلزات نظیر وانادیم و نیکل در نفت خام، بر فرایند پالایش اثر منفی دارد. کاتالیزگرهای مورد استفاده در فرایند شکست حرارتی، هیدروژن‌دار کردن، و هیدرو گوگردزدایی را مسموم می‌کند و بازدهی محصولات فرایند شکست حرارتی را کاهش می‌دهد. فلزات موجود در نفت خام سبب تولید کک، گازها و کاهش عمر کاتالیزگرها می‌شوند. فرایند اکسایش دی‌اکسید گوگرد به تری‌اکسید گوگرد توسط وانادیم، تسریع می‌شود و سبب خوردگی میکروبی و باران اسیدی می‌گردد. در میان روش‌های متنوعی که برای حذف فلزات از نفت خام وجود دارد، روش‌های شیمیایی نظیر استخراج با حلال‌ها و روش‌های کاتالیزگری و هیدروکاتالیزگری مؤثرتر می‌باشند، لیکن اغلب پُرخرج بوده و آلودگی زیست محیطی ایجاد می‌کنند. به همین دلیل استفاده از روش‌های زیستی مورد توجه قرار گرفته و در سال‌های اخیر به علت برتری این روش‌ها در مقایسه با روش‌های شیمیایی، مطالعات بسیاری در زمینه پالایش زیستی نفت انجام گرفته است. این مقاله به بررسی یافته‌ها و پیشرفت‌های اخیر در زمینه حذف فلزات از نفت خام با تکیه بر روش‌های زیستی می‌پردازد.

کلمات کلیدی: فلززدایی زیستی، متالوپورفیرین، نفت خام، نیکل، وانادیم

۱- مقدمه

فلزات نیکل و وانادیم موجود در نفت خام ایران و سایر مناطق جهان را نشان می‌دهد [۴]. فلزات در نفت خام به صورت نمک‌های معدنی و ترکیبات آلی فلزی یافت می‌شوند. اغلب ترکیبات فلزی معدنی به صورت سولفیدها و اکسیدهای غیر آلی و قابل حل در آب هستند. ترکیبات آلی فلزی به شکل کمپلکس‌های (آلی-فلزی)^۱ با پایداری حرارتی بالا هستند [۲]. ترکیبات آلی فلزی به صورت ترکیبات پورفیرینی و غیر پورفیرینی در نفت خام یافت می‌شوند. بخش قابل ملاحظه از نیکل و وانادیم به صورت آسفالتینی شامل آروماتیک‌های نیکل و وانادیم موجود در نفت خام می‌باشند و بقیه به شکل پیوندهای غیر فرار

نفت خام حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای فلزات شامل وانادیم، نیکل، آرسنیک، سدیم، پتاسیم، لیتیم، کلسیم، استرونیسم، مس، نقره، منگنز، سرب، روی، کبالت، تیتانیم، طلا و کروم و غیره است. گرچه در نفت خام فلزات متعددی وجود دارند، ولی عمده فلزات موجود نیکل و وانادیم است. فلز وانادیم حدود ۶۶ درصد کل فلزات موجود در انواع نفت خام را شامل می‌شود. بسته به منبع نفت خام، غلظت وانادیم از ۰/۱ تا ۱۲۰۰ ppm و غلظت نیکل از مقادیر خیلی ناچیز تا ۱۵۰ ppm متغیر است [۱،۲،۳] و این غلظت‌ها در بخش آسفالتینی نفت خام به واسطه حضور ترکیبات پیچیده (پورفیرین-فلز) بیشتر است. جدول (۱)، مقایسه ای میان میزان

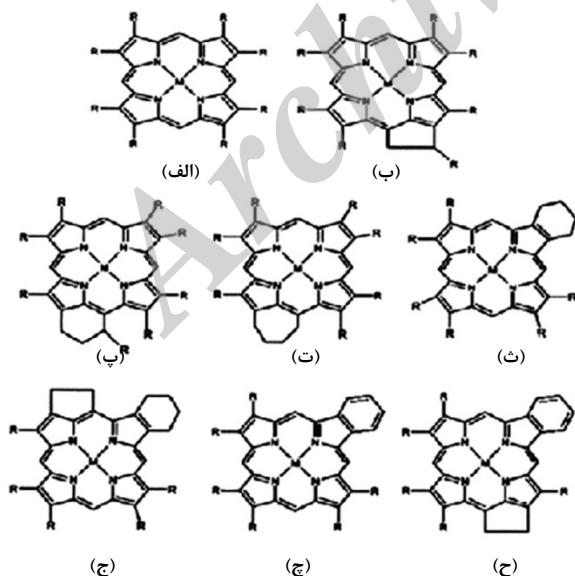
1. Organo Metallic

جدول ۱- میزان فلزات نیکل و وانادیم موجود در نفت خام ایران و سایر نقاط [۴]

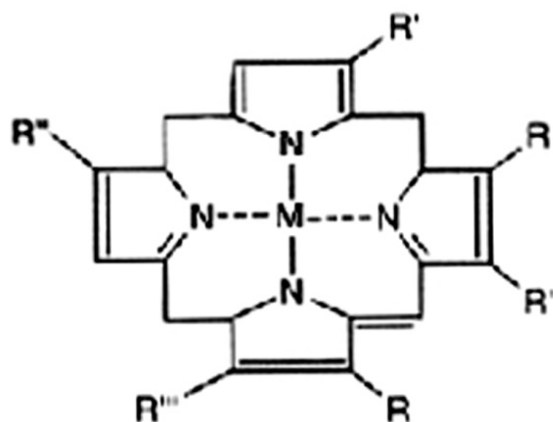
در آسفالتین (ppm)		در نفت خام (ppm)		نام منطقه
وانادیم	نیکل	وانادیم	نیکل	
-	-*	۲۷	۷/۵	اهواز
-	-	۱۹	۸	مارون شمالی
-	-	۲۸	۹	مارون جنوبی
۳۷۰۰	۳۵۰	۱۱۰۰	۱۰۳	بوسکان
۱۶۰۰	۳۶۰	۵۶۰	۱۱۸	سرونگرو
۳۶۰	۴۳۰	۴۹	۶۰	ویلمینگتن
۲۵۰	۹۶	۱۹	۹	خلیج پرودهو

* اطلاعات موجود نیست.

پورفیرین‌های فلزی، اولین ترکیبات جدا شده از نفت هستند که منشأ زیستی دارند. پنج دسته مهم از پورفیرین‌های موجود در نفت و قیر شامل اتیوپورفیرین‌ها (ETIO)، داکسوفیلو اریتروپورفیرین (DPEP)، تترا هیدرو بنزو (DPEP)، بنزو (ETIO) و بنزو رادو (DPEP) می‌باشند و از نظر خواص فیزیکی شباهت زیادی به هم دارند (شکل (۲)) [۱۵]. جدول (۲) ویژگی‌های پورفیرین‌های نیکل و وانادیم موجود در نفت خام را نشان می‌دهد [۷].



پورفیرینی^۱ یافت می‌شوند. کربوکسیلات‌ها و سولفونات‌ها نیز بر خلاف مقادیر ناچیز آنها نسبت به پورفیرین‌ها قادرند با وانادیم و نیکل، کمپلکس تشکیل دهند [۵]. ترکیبات آلی فلزی نیکل و وانادیم در نفت خام به صورت کمپلکس‌های پورفیرینی به فرمول $(C_{27}N_4 - C_{33}N_4)$ یافت می‌شوند (شکل (۱)). وزن مولکولی این نوع ترکیبات بین ۴۲۰ تا ۵۲۰ است. اغلب روی، تیتانیوم، کلسیم و منیزیم به صورت ترکیب با اسید نفتنیک و وانادیم، مس، نیکل و قسمتی از آهن به صورت ترکیبات پورفیرین در نفت خام به ویژه آسفالتین یافت می‌شوند [۱].



شکل ۱- مثالی از کمپلکس‌های پورفیرینی.

M: فلز نیکل، وانادیم [۶]

1. Porphyrinic

جدول ۲- ویژگی‌های پورفیرین وانادیوم و نیکل

موجود در نفت خام [۷]

نام پورفیرین	تعداد اتم کربن در پورفیرین‌های		درصد نسبی پورفیرین‌های	
	وانادیم	نیکل	وانادیم	نیکل
انتیوپورفیرین‌ها ETIO	(C ₂₆ -C ₄₀)	(C ₂₆ -C ₃₅)	۷۶/۳	۴۶/۳
داکسو فیلو اریتروپورفیرین	(C ₂₉ -C ₄₀)	(C ₂₈ -C ₃₈)	۱۳/۷	۲۴/۴
تتراهیدروبنزو	—	(C ₂₆ -C ₃₈)	—	۹/۳
بنزو	(C ₂₇ -C ₄₀)	(C ₂₉ -C ₃₆)	۱۰	۲/۹

۳- روش‌های حذف فلزات از نفت خام

در حال حاضر روش‌های متعددی برای کاهش فلزات از نفت خام وجود دارد که می‌توان آنها را به‌صورت روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی دسته‌بندی کرد. اغلب روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف فلزات، در شرایط دما و فشارهای بالا صورت می‌گیرد. بنابراین ساختار شیمیایی نفت خام می‌تواند تغییر کند. از طرفی جدا کردن مواد شیمیایی افزوده شده به نفت نیازمند فرایندهای پیچیده است و هزینه‌ها را افزایش می‌دهد. روش‌های زیستی کاهش ناخالصی‌ها از نفت خام در دما و فشارهای محیط انجام می‌شود، ساختار شیمیایی نفت خام دست نخورده می‌ماند و هزینه کمتری دارد. از این رو در حال حاضر تحقیقات برای ارائه روش‌های زیستی جهت حذف فلزات از نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی با جدیت ادامه دارد [۹].

۳-۱ روش فیزیکی حذف فلزات از نفت خام

مهمترین روش‌های فیزیکی حذف فلزات از نفت خام، تقطیر، روش‌های غشایی و استخراج با حلال می‌باشند. نتایج نشان داده‌اند، تقطیر اتمسفری ته مانده نفت خام کالیفرنیا در دمای °C ۳۵۸، ۹۸٪ متالوپتروپورفیرین را حذف می‌کند. فاز بخار شامل ۹۲٪ کمپلکس‌های فلزی است که متالوپتروپورفیرین‌ها هستند. پالایش با بخار^۱ در یک بستر ثابت کاتالیزی، همه متالوپتروپورفیرین‌ها را حذف می‌کند [۱]. در سال‌های اخیر فرایندهای غشایی که گر انرژی و محتوای آسفالتین و گوگرد و فلزات را کاهش می‌دهند مورد توجه قرار گرفته‌اند. کاتووی^۲ یک روش صاف کردن برای حذف آلوده‌کننده‌های با وزن مولکولی بالا و مواد غیر آلی از مایعات

۲- اثرات منفی حضور فلزات در نفت خام

اغلب ترکیبات نیکلی و وانادیمی موجود در نفت خام، در بخش ته مانده برج تقطیر تغلیظ می‌شوند. بنابراین، آسفالت زدایی ته مانده قبل از شکست کاتالیزی، فلزات موجود در نفت خام را همراه با آسفالتین‌ها تا ۹۵٪ حذف می‌کند [۱]. بخشی از پورفیرین‌های فلزی که در نفت آسفالت زدایی شده باقی می‌ماند هنوز دارای فلزات نیکل و وانادیم و فلزات دیگر است. فلزات نیکل و وانادیم اثرات منفی بر عملکرد فرایندهای تبدیل هیدروکربن مانند شکست کاتالیزی، واحد کاهش گر انرژی هیدروژنی، هیدروسولفوریزاسیون و نیتروژن زدایی دارند. هر دو فلز، کاتالیزورها را مسموم می‌کنند و بازدهی محصولات را با افزایش تولید کک و گازهای دیگر به‌صورت چشمگیری کاهش می‌دهند. از طرفی آلوده‌کننده‌های فلزی موجب تولید لجن و رسوبات در لوله‌های دیگ‌بخار و سوختن دیواره‌های محفظه می‌شوند [۲]. با توجه به استفاده از کاتالیزگر (Co-Mo) برای عمل گوگردزدایی، وجود فلزات نیکل و وانادیم بر عملکرد این کاتالیزگر اثر می‌گذارد و هزینه عملیاتی در این فرایند را افزایش می‌دهد، به‌طوری که با افزایش مقدار فلزات، افزایش هزینه بیشتر می‌گردد. بررسی‌های به عمل آمده بر روی پیوند وانادیم و نیکل پورفیرینی، با کاتالیزگرهای (γ-Al₂O₃), (NiO/Al₂O₃), (SiO₂-Al₃Mo₃/Al₂O₃), (Co-Mo/Al₂O₃), (Ni-Mo/Al₂O₃) به صورت اکسید و سولفید آنها و نیز تحقیقات بر روی واکنش‌های تجزیه آنها هنگام گرم کردن در نیتروژن و یا قرار دادن در معرض

1. Hydrotreatment
2. Kutowy

هیدروکربن مایع یا گازی از قبیل پروپان، بوتان یا ایزوبوتان بسیار مؤثرند و برای حذف فلزات از ته مانده خلأ به کار می‌روند. بنابراین، حذف آسفالتین با پنتان، میزان وانادیم ته مانده نفت را تا بیش از ۹۵٪ کاهش می‌دهد [۱۵]. نیکل و وانادیم در نفت سنگین به‌وسیله استخراج با حلال‌های بوتیرولاکتان، استونیتریل، فنول، فورفورال، پیرولیدون، دی متیل فرم آمید، مخلوط (آب-پیریدین)، اتیلن کربنات، پروپیلن کربنات، اتیلن تریتیوکربنات و دی متیل سولفوکسید حذف می‌شوند. استخراج ته مانده برج خلأ نفت سنگین عربستان (نقطه جوش °C ۶۷۷-۵۱۰) به نسبت وزنی ۱ به ۲ با (۱- بوتیرو لاکتان)، منجر به حذف ۹۷٪ وانادیم می‌شود [۱]. ترکیبات کلردارکننده قوی از قبیل Cl_2 ، $SOCl_2$ و یا نمک‌های غیر آلی مانند $FeCl_2$ ، $SrCl_2$ ، $ZnCl_2$ ، $TnCl_4$ ، $RuCl_3$ ، $CrCl_3$ و $CoCl_2$ یا محلول‌های آبی آنها برای حذف نیکل و وانادیم از نفت‌های سنگین به کار می‌روند. بیش از ۷۰٪ فلزات در دمای حدود ۴۰ تا ۳۰۰ °C حذف شده‌اند [۱۶]. نیکل و وانادیم از نفت سنگین و سایر خوراکی‌های هیدرو کربنی به‌وسیله فسفر قرمز حذف می‌شوند.

بنابراین با افزودن فسفر قرمز (۵/۰ تا ۵ درصد وزنی) به خوراک، در حضور هوا یا هیدروژن به مدت یک ساعت، فسفر با نیکل و وانادیم در دمای حدود °C ۲۰۴ و فشار ۶۸۹۴/۸ KPa به فرم ترکیبات غیر قابل امتزاج با نفت واکنش می‌دهد. نیکل و وانادیم به میزان صفر تا ۷۲٪ و ۶۰ تا ۱۰۰٪ به ترتیب حذف می‌شوند. ترکیبات فسفر، هم آلی و هم غیر آلی برای حذف وانادیم از نفت‌های سنگین و ته مانده‌ها در دمای بیش از °C ۳۷۰ مؤثرند. آزمایش‌های فلز زدایی با بیش از ۲۰۰ عامل شیمیایی (کی‌لیت‌ساز، متیل‌دارکننده، ماده شیمیایی دارای هالوژن، اکسیدهای غیر آلی، احیاکننده و ترکیبات شامل فسفر) برای نفت‌های خام سنگین انجام شده است. متأسفانه فعال ترین عوامل فلز زدایی مانند اکسیدهای غیر آلی واکنش‌های جانبی زیادی (از قبیل شکست کاتالیزی، بسپارش) تولید می‌کنند. قلع ذوب شده یا آلیاژهای قلع، فلزات سنگین در ته مانده نفت را جذب می‌کند بنابراین قلع ذوب شده در دمای °C ۵۰۰ در یک راکتور با ته مانده نفت شامل ۱۱۰ ppm وانادیم، ۳۳ ppm نیکل و ۵ ppm گوگرد موجب تولید ۸/۷٪ گاز، ۱۴/۸٪ کک، ۷۶/۵٪ ماده نفتی شامل ۷ ppm وانادیم و ۳ ppm نیکل می‌شود و محصول جانبی

هیدروکربنی آلیفاتیک به‌وسیله عبور از یک سامانه غشایی ارائه کرد. این روش به ویژه برای حذف نیتروژن، گوگرد، آلومینیم، کروم، مس، نیکل، وانادیم و آسفالتین از گازوئیل، روغن روان‌کننده، نفت خام، نفت سنگین یا قیر مناسب است [۱۰]. آلوده فراصاف کردن ته مانده خلأ را در دمای بالا (°C ۳۳۰) با استفاده از یک غشاء سرامیکی با متوسط قطر خلل و فرج ۱۰ nm شرح داده است. با استفاده از این روش، میزان آسفالتین از ۶/۳ درصد وزنی به ۴/۱ درصد و نیز میزان وانادیم از ۱۹۵ ppm به ۹۰ ppm رسیده است [۱۱]. اوسترهاپر، فرایندی مبتنی بر رقیق کردن نفت سنگین با یک حلال (مثلاً تولوئن) و فراصاف کردن مخلوط حاصل با غشاءهای انتخابی (سلولوز اصلاح شده و پلی وینیلیدین فلوراید) طرح کرده است. به عنوان مثال ته مانده خلأ نفت سنگین در عربستان با تولوئن به نسبت وزنی ۱ به ۱ مخلوط شده، میزان وانادیم و نیکل از ۱۸۰ و ۴۳ به ۲۵/۸ و ۷/۱ کاهش می‌یابد [۱۲]. روش استخراج با حلال و کاربرد وسیع آن، به دلیل اهمیت در زیر توضیح داده شده است.

۳-۱-۱ حذف فلزات به روش استخراج با حلال

یامادا^۳ روش استخراج به‌وسیله حرارت دادن نفت تا °C (۲۳۸-۱۷۷) و استفاده از یک حلال آلی و سانتریفوژ کردن را شرح داده است. بنابراین باقیمانده نفت شامل ۱۵۹ ppm وانادیم تا دمای °C (۲۱۶-۱۸۲) به مدت یک ساعت حرارت داده می‌شود و با هگزان رفلکس می‌دهد و سپس سانتریفوژ و عاری از وانادیم می‌شود. وقتی که مخلوط (نفت-هگزان) حرارت داده نشود دارای ۱۰۵ ppm وانادیم است [۱۳]. کاهش گرانیوی سینماتیکی و تغلیظ فلزات در نفت سنگین از طریق کاهش گرانیوی به‌وسیله اضافه کردن محلول آبی آمونیم به نفت بهبود می‌یابد. بنابراین کاهش گرانیوی نفت ملونز^۴ در °C ۲۳۲ و ۶۸۹۵ KPa برای ۲۶۰ ثانیه با وزن مساوی از آب، محصولی با گرانیوی ۴۱۰ cp می‌دهد. حذف نیکل، وانادیم و گوگرد در این مورد به ترتیب ۱۲٪، ۱۳٪ و ۵٪ است. استفاده از آب حاوی ۰/۷ درصد وزنی آمونیم به جای آب تنها، گرانیوی محصول را به ۱۸۰ cp می‌رساند و میزان حذف نیکل، وانادیم و گوگرد به ترتیب ۲۶٪، ۲۰٪ و ۱۴٪ است [۱۴]. روش‌های آسفالت‌زدایی با

1. Arod
2. Osterhuber
3. Yamada
4. Melones

5. Chelating

حذف وانادیم به وسیله سولفات منیزیم ارائه کرد. در این روش ته مانده نفت با اسید سولفوریک ۹۰ درصد وزنی به نسبت ۰/۰۰۵ گالن اسید به ازای هر گالن نفت تماس داده شد. میزان کل گوگرد از ۲/۶ درصد به ۰/۰۲ درصد وزنی کاهش یافت. سپس نفت گوگرد زدایی شده با محلول آبی ۲۰ درصد وزنی سولفات منیزیم برای حذف ترکیبات سدیم و وانادیم مخلوط گردید. میزان محلول مذکور تقریباً ۲ حجم به ازای ۱۰ حجم نفت است و میزان وانادیم از ۳۹۵ به ۲۴ ppm و سدیم از ۲۱ به ۲ ppm کاهش یافت [۱۹].

گرینی^۸ و پولینی^۹ فرایندی برای حذف فلزات نیکل و وانادیم از نفت به وسیله محلول بازی نظیر هیدروکسیدهای فلزی، کربنات‌ها، هیدروکسید آمونیم و گاز اکسیژن گزارش کرده‌اند [۲۰]. نیکل و وانادیم به روش تفکافت در دمای °C (۱۸۲-۲۸۸) در حضور ترکیب هیدروژن دار شامل حلقه‌های نیتروژن حذف می‌شوند. بنابراین در مخلوط ته مانده تقطیر در خلأ شامل ۲۸۸ ppm وانادیم و (۱،۲،۳،۴-تترا هیدرو کینولین)^{۱۰} به نسبت ۲۰ به ۶۰ گرم، پس از گرما گذاری، خشک نمودن و صاف کردن، ۸۳ درصد وانادیم حذف می‌شود [۱].

۲-۲-۳ حذف کاتالیزی فلزات نیکل و وانادیم از نفت خام

یک روش عمومی برای حذف ترکیبات (آلی-فلزی)، حذف آنها توسط بستر کاتالیزگرهای جاذب مانند (کالت-مولیبدات) و غیره است. در این روش از بستر کاتالیز متخلخل شامل منگنز، اکسید منگنز و سولفید منگنز بر پایه آلومین استفاده می‌شود. ترکیبات (آلی-فلزی) و (غیرآلی-فلزی) و نیز گوگرد دار نفت با این روش حذف می‌شوند. از این روش برای برش‌ها با نقطه جوش بالا به ویژه ته مانده برج تقطیر در خلأ و اتمسفری که دارای بیش از ۱ درصد وزنی گوگرد، 50 mgLit^{-1} نیکل و وانادیم می‌باشند، استفاده می‌شود. در این روش، خوراک به صورت جریان رو به بالا و یا رو به پائین از یک بستر ثابت کاتالیزی عبور داده می‌شود [۲۱]. شکل (۳) نمایی از فرایند حذف فلز از نفت به روش کاتالیزی را نشان می‌دهد. خوراک هیدروکربن سنگین مانند ته مانده برج تقطیر در خلأ که دارای مقادیر زیادی فلزات است، همراه با هیدروژن وارد راکتوری حاوی بوکسیت غنی شده می‌گردد [۲۲].

کک شامل ۱۷۷ ppm وانادیم است [۱]. در سال‌های اخیر رینولدز^۱ روش‌های متفاوتی را برای حذف فلزات از نفت به وسیله عوامل شیمیایی بررسی کرده است. مؤثرترین عوامل یافت شده اسید مالئیک در دی متیل فرم آمید، مونتموریلونیت^۲، در (۱-متیل نفتالین)، تری فلورو متان سولفونیک اسید^۳ در (۱-متیل نفتالین) و فلورو سولفونیک اسید^۴ در (۱-متیل نفتالین) می‌باشند [۱۷].

۲-۲-۳ روش‌های شیمیایی حذف نیکل و وانادیم از نفت خام

اغلب مهمترین روش‌های شیمیایی حذف نیکل و وانادیم شامل افزودن با اسید یا باز، اکسایش انتخابی، روش هیدروکاتالیزی و روش‌های کاتالیزی می‌باشد.

۱-۲-۳ حذف فلزات با افزودن اسید یا باز

تصفیه نفت با استفاده از اسید سولفوریک سالیان زیادی معمول بوده و منجر به حذف نیتروژن، گوگرد، فلزات و انواع مختلف هیدروکربن‌ها برای بهبود کیفیت محصولات می‌شود. اسید هیدروفلوئوریک به عنوان مؤثرترین اسید برای حذف فلزات شناخته شده است که با استفاده از آن فلزات تا ۹۰٪ حذف می‌شوند. اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک، اسید سولفونیک، اسید پلی فسفریک، اسید هیدروبرمیک و سایر اسیدها نیز بخصوص در حضور حلال‌های هیدروکربنی مؤثرند، البته این اسیدها سبب واکنش‌های جانبی زیاد و آلودگی محصول می‌شوند [۱]. ایدم^۵ روشی برای کاهش فلزات از نفت با استفاده از اسید فسفریک (H_3PO_4) را شرح داده است. در این روش پس از استفاده از اسید فسفریک و افزایش دما تا °C ۲۶۰ به مدت ۴۴ دقیقه محتوای آهن، نیکل و وانادیم از ۱۰۱، ۶۴ و ۶۳/۳ میلی گرم در لیتر به ترتیب به ۰/۰۶، ۱۴/۵ و ۹/۷ میلی گرم در لیتر رسید [۱۸]. با استفاده از کربن فعال که در تماس با اسید سولفوریک و اسید نیتریک قرار گرفته است نفت خام خلیج کوست^۶ را که شامل ۳۳ ppm نیکل و ۹۹ ppm وانادیم بود به مقدار نیکل حدود ۵ ppm و وانادیم (به‌طور تقریبی) ppm (۴-۵) رسانده‌اند [۱]. گاروود^۷ روشی را برای حذف گوگرد به وسیله اسید سولفوریک و

1. Reynolds
2. Monmorillonite
3. CF3SO3H
4. FSO3H
5. Eidem
6. Gulf Coast Crude Oil
7. Garwood

8. Greaney
9. Polini
10. 1,2,3,4-tetra Hydroquinoline

۴- سایر روش‌ها

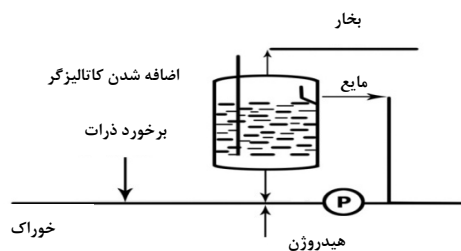
با وجود این که بیشتر روش‌های حذف فلزات از طریق استخراج با حلال و کاتالیزگر صورت می‌گیرد، لیکن روش‌های دیگری نیز به صورت پراکنده توسعه یافته است. برای مثال حذف فلزات تا ۹۰ درصد وزنی با استفاده از دی اکسید کربن زیر بحرانی و فوق بحرانی یکی از این روش‌ها است [۲۵]. حذف فلزات بر پایه ترکیب واکنش نور شیمیایی و به کار گیری استخراج (مایع- مایع) با استفاده از یک سامانه دو فاز (آب/ نفت) نیز گزارش شده است. با انجام واکنش نور شیمیایی، حذف ترکیبات پورفیرینی آزاد به‌طور کامل انجام می‌شود و حذف ترکیبات پورفیرینی پیوندی با مولکول آسفالتین، به سختی انجام می‌گردد. جهت آزاد کردن ترکیبات پورفیرینی از مولکول آسفالتین از یک حلال قطبی هیدروژن‌دهنده مانند (۲- پروپانول) استفاده می‌شود و با تبخیر این حلال، مولکول پورفیرینی آزاد می‌شود و در معرض واکنش قرار می‌گیرد که این روش نیز موفق بوده است [۲۶]. روش ابتکاری دیگر استفاده از تجزیه اوزون برای حذف فلزات در نفت می‌باشد [۲۷]. روش دیگر، روش الکترولیتی است، که در آن خوراک نفتی با محیط آبی الکترولیز تماس داده می‌شود. در این روش بیش از ۳۰ درصد وزنی کل نیکل و وانادیم حذف می‌شود [۲۰].

۵- روش‌های زیستی حذف فلزات نیکل و وانادیم از نفت خام

اغلب، روش حذف زیستی فلزات از نفت خام با استفاده از آنزیم‌ها و میکروپها انجام می‌شود. در روش آنزیمی از یک آنزیم به منظور تجزیه ترکیبات پورفیرینی و جداسازی فلز استفاده می‌شود، در حالی که در روش میکروبی، میکروارگانیسم‌ها ترکیبات فلزی را حذف می‌کنند.

۵-۱ استفاده از آنزیم‌ها در حذف فلزات نیکل و وانادیم از نفت

آنزیم‌ها، کاتالیزگرهای پروتئینی ساخته شده توسط سلول‌های زنده می‌باشند. کاتالیزگرهای زیستی به نفت وارد می‌شوند و جایگاه‌های ناجور اتم‌ها یا فلزات موجود در مولکول‌ها را شناسایی می‌کنند. این مکان‌ها به عنوان یک وسیله ارتباطی و آغازگر فعالیت زیست



شکل ۳- فرایند حذف فلز به روش کاتالیزی [۲۲]

در این روش، اغلب کاتالیزگرهای جاذب دارای ظرفیت کم بوده و برای جایگزین کردن کاتالیزگر توقف سامانه^۱ ضروری می‌باشد. از طرفی به منظور تجزیه پورفیرین‌های فلزی به شکل قابل جذب در کاتالیزگر، دمای عملیاتی بالای ۹۰۰ درجه فارنهایت مورد نیاز است. این دما نه تنها سبب مصرف انرژی حرارتی بالا می‌گردد، بلکه، باعث غیر فعال شدن کاتالیزگرها نیز می‌شود. بنابراین به منظور جلوگیری از تشکیل کک باید از گاز هیدروژن در فشارهای بالا استفاده شود که هزینه کلی فرایند را افزایش می‌دهد [۲۳].

۳-۲-۳ حذف فلزات با استفاده از فرایند هیدروکاتالیزی

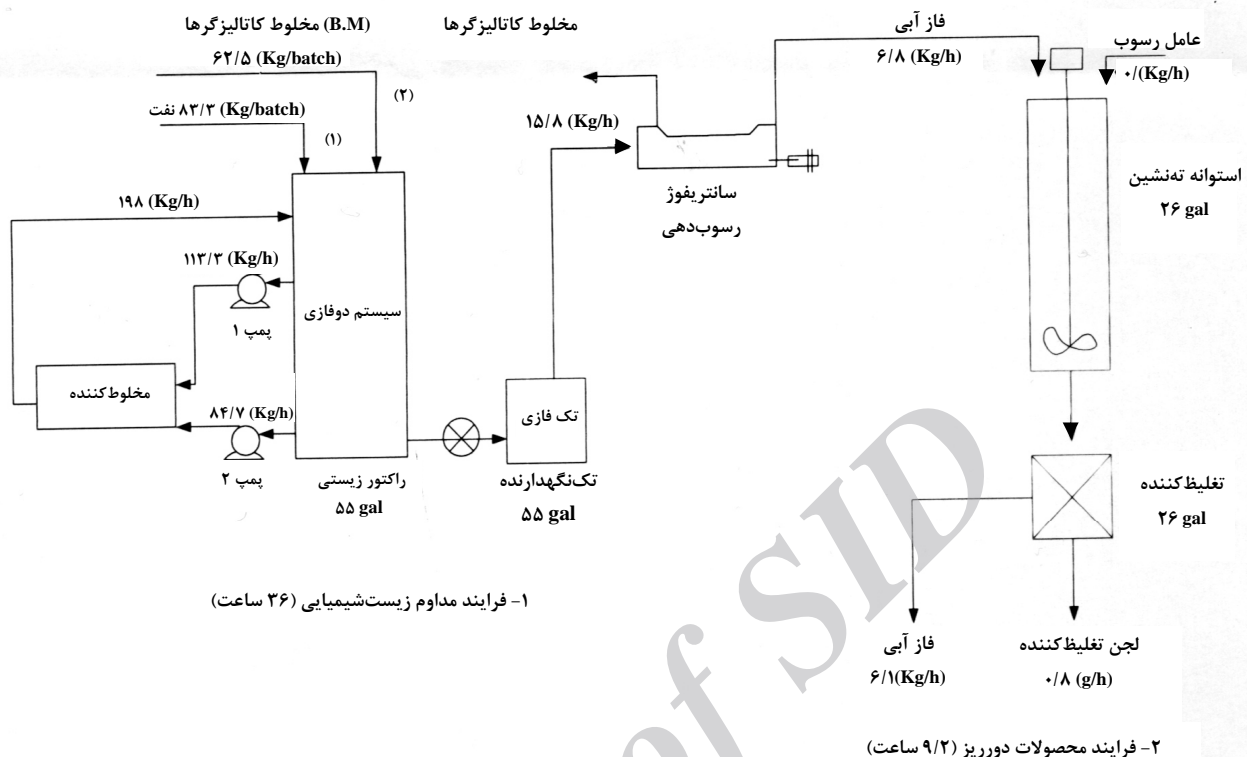
فرایند هیدروکاتالیزی^۲، نوعی فرایند هیدروژن‌دار کردن برای حذف ترکیبات شامل نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و فلزات از نفت است. در کاهش میزان فلزات در نفت به‌وسیله فرایند هیدروفلززدایی^۳، مولکول‌های شامل فلزات، اتم‌های خود را به‌وسیله واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن از دست می‌دهند. محصولات واکنش‌های هیدروفلززدایی در خلل و فرج‌های کاتالیزگر جمع می‌شوند که باعث تشکیل رسوبات و انسداد غیر قابل برگشت منافذ و غیر فعال‌سازی جایگاه‌های فعال کاتالیزگر و کاهش فعالیت آن می‌گردد. بنابراین واحدهای هیدروفرورش^۴ قبل از واحدهای فرایندی از قبیل شکست کاتالیزی به منظور آلوده نشدن کاتالیزگرهای گران به‌وسیله خوراک تصفیه نشده، نصب می‌شوند. یکی از عملی‌ترین و مؤثرترین روش‌ها برای فلز زدایی به ویژه برای نیکل و وانادیم استفاده از کاتالیزگرهای هیدرو فلز زدایی است. سیلیکات آلومینیم طبیعی فعال شده با اسیدسولفوریک برای حذف نیکل و وانادیم بهترین است [۲۴].

1. Shut Down
2. Catalytic Hydroprocessing
3. Hydrodemetallization
4. Hydroprocessing

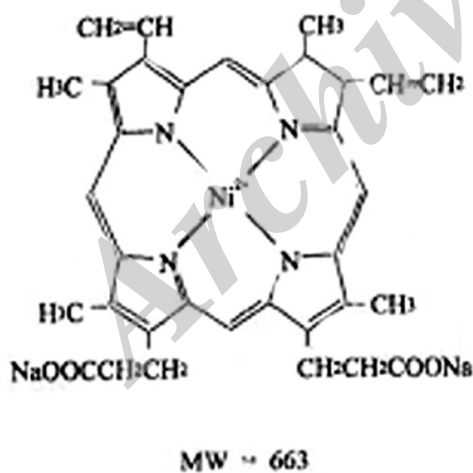
می‌دهند. فاز پیوسته امولسیون ممکن است فاز آبی یا فاز آلی باشد ولی فاز آلی در این فرایند ترجیح داده می‌شود. زیرا میزان آب ورودی به محیط واکنش حداقل خواهد بود. سپس محیط واکنش تحت شرایط خاصی برای یک دوره زمانی مناسب جهت تولید محصول آلی بدون فلز و کاتالیزگر زیستی در دامنه دمایی $^{\circ}\text{C}$ (۴۰-۵) و pH ۵ تا ۹ نگه داشته می‌شود. سپس واکنش تا تبدیل مناسب ترکیبات (آلی-فلزی) پیشرفت می‌کند. فلزات تشکیل شده به راحتی با شستشوی با نمک، تقطیر، تبادل یونی و یا کروماتوگرافی ستونی برداشت می‌شوند. اغلب فرایند در حالت ناپیوسته و یا نیمه پیوسته به تنهایی و یا ترکیبی از آنها برای پالایش زیستی و در یک مخزن باز یا بسته در حضور نور یا بدون نور انجام می‌شود [۳۰]. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که تصفیه زیستی علاوه بر امولسیون سازی و اسیدی کردن، موجب تغییرات کیفی می‌شود که با تبدیل زیست‌شیمیایی ترکیبات قطبی صورت می‌گیرد [۹]. همچنین واکنش‌های همزمان منجر به کاهش میزان فلزات می‌شوند. تغییرات کیفی و کمی توسط تصفیه زیستی به کاتالیزگر زیستی مصرفی بستگی دارد و به صورت تصادفی نیست و از الگوی متمایزی که توسط عوامل شیمیایی دنبال می‌شوند، پیروی می‌کند. کاتالیزگرهای زیستی به امولسیون (آب-نفت) وارد می‌شوند و در دمای $^{\circ}\text{C}$ (۶۰-۵۰) تحت شرایط آزمایشگاهی عمل می‌کنند. نمای از فرایند زیست‌شیمیایی سبک کردن نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی در شکل (۴) آورده شده است. این فرایند دارای دو قسمت اصلی است. قسمت اول، فرایند ناپیوسته زیست‌شیمیایی است که در آن نفت و کاتالیزگر زیستی با پمپ شدن به صورت همزمان در یک مخلوط‌کننده، امولسیون نفت در آب تشکیل می‌دهند. قسمت دوم در ارتباط با فرایندهای محصولات دور ریز می‌باشد. در اینجا فاز آبی از فاز نفت توسط سانتریفوژ جدا می‌شود. فاز آبی با رسوب دهی یا جذب فلزات از محصولات جانبی جدا می‌شود. در این آزمایش از یک عامل شیمیایی مانند کل غلظت گوگرد قبل و بعد از فرایند زیستی به منظور ارزیابی اقتصادی و فنی استفاده می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که میزان گوگرد (۲۰٪-۴۵٪)، نیتروژن (۱۵٪-۴۵٪) و فلزات (۶۰٪-۱۶٪) کاهش داشته و اجزای سنگین نفت به اجزای سبک تر تبدیل شده‌اند. شرایط بهینه استفاده شده به کاتالیزگر زیستی استفاده شده و ترکیب درصد نفت بستگی دارد [۳۱].

شیمیایی عمل می‌کنند که منجر به گسستگی پیوندهای ضعیف (برهمکنش‌های واندروالسی و پیوند هیدروژنی) می‌گردد و موجب می‌شود که مکان‌های دیگر (کمپلکس‌ها و پل‌های چند اتمی و دیگر مکان‌ها) در معرض قرار گیرند. ساز و کار پیشنهاد شده با آزمایش‌های (GC-MS) هیدروکربن‌ها، قبل و بعد از تصفیه زیستی، تأیید شده است. در این ساز و کار، مولکول‌ها به شکل محلول در فاز آبی، فاز حامل کاتالیزگر زیستی، تبدیل می‌شوند [۹]. تصفیه آنزیمی آسفالتین‌ها یک گزینه مورد توجه در حذف فلزات سنگین به منظور کاهش آلودگی فرایندهای شکست کاتالیزی و تصفیه هیدروژنی است. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهند که آنزیم‌ها قادر به تغییرات مولکول‌های آسفالتینی می‌باشند [۲۸]. تحقیقات نشان داده است که سیتوکروم C چندین مزیت به‌عنوان یک کاتالیزگر زیستی در مقایسه با پراکسیداز دارد. برخلاف فعالیت پائین کاتالیزگری آن، سیتوکروم C گروه هم پروستتیک^۱ دارد که با پیوند کووالانسی به پروتئین پیوند خورده است. این ویژگی برای کاتالیز در حضور حلال آلی حائز اهمیت است. بنابراین سیتوکروم C برخلاف پراکسیداز گروه هم خود را از دست نمی‌دهد. به علاوه سیتوکروم C در دامنه وسیعی از pH (از ۲ تا ۱۱) فعال است و گران قیمت نیست [۳، ۲۹]. در گزارش دیگر از آنزیم‌های هم اکسیژناژ^۲ (EC 1.14.99.3) و ردوکتاز مانند سیتوکروم C ردوکتاز^۳ (EC 1.6.99.3) از باسیلوس مگاتریوم^۴، کاتارانثاژ رزئوس^۵، اشیریشیا کلی^۶، سلول‌های حیوانی، سلول‌های گیاهی یا سلول‌های مخمر به منظور تجزیه پورفیرین‌ها به ویژه پورفیرین‌های فلزی استفاده شده است. فلزی که می‌تواند برداشت شود به صورت ترکیب (آلی-فلزی) نیکل، وانادیوم، کبالت، مس، آهن، منیزیم و روی است. در این روش، کاتالیزگرهای زیستی، مولکول‌های پورفیرین را تجزیه می‌کنند و فلز را آزاد می‌نمایند و ساختار کربنی حلقه حفظ می‌شود. کاتالیزگرها را به منظور سهولت بازیافت، تثبیت می‌کنند. کاتالیزگرهای زیستی در فاز آبی با نفت تماس داده می‌شوند. فاز آبی یا یک یا چندین حلال آلی مناسب قابل استخراج در آب می‌باشد. نفت و فاز آبی شامل کاتالیزگر زیستی مخلوط می‌شوند و فاز پایدار امولسیون و یا میکرو امولسیون تشکیل

1. Hemeprostetic
2. Heme oxygenase
3. Cytochrome C Reductase
4. Bacillus Megaterium
5. Catharanthus Roseum
6. Escherichia Coli



شکل ۴- فرایند زیست‌شیمیایی سبک کردن نفت [۳۱]



شکل ۵- ساختار مولکولی نیکل پروتوپورفیرین دی سدیم [۳۲]

تحقیقات نشان داده است که سویه (YA-1) بیشترین توانایی تجزیه NiPPDS را دارد. این باکتری یک باکتری گرم منفی میله‌ای هوازی می‌باشد که کاتالاز و اکسیداز مثبت بوده و قادر به مصرف گلوکوز می‌باشد. این سویه متعلق به خانواده

۲-۵ روش میکروبی حذف فلزات نیکل و وانادیم از نفت در این روش از میکروارگانیسم‌ها برای حذف فلزات از نفت استفاده می‌شود. تغییر کیفی نفت خام از طریق تجزیه زیستی شامل شکست انتخابی هیدروکربن‌ها توسط میکروارگانیسم‌هاست. میکروارگانیسم‌ها توسط آب حمل شده و وارد لایه‌های نفت می‌شوند و هیدروکربن‌های نرمال آلکان‌ها، ایزوپرنوئید آلکان‌ها، آلکان‌های حلقه‌ای کوچک و مواد حلقوی پیچیده را تجزیه می‌کنند. سرعت این برهمکنش‌ها بسیار زیاد است و باعث تولید محصولات متنوعی می‌شود [۱۹]. یک گروه از محققین ژاپنی موفق به جداسازی ۷ سویه از خاک‌ها و لجن‌های اطراف مخازن ذخیره نفت با توانش استفاده از ترکیب نیکل پروتوپورفیرین دی سدیم (NiPPDS) به عنوان مدلی از ترکیبات پروتوپورفیرینی نیکل دار از نفت خام شده‌اند. ساختمان مولکولی NiPPDS یک ترکیب آروماتیک شامل یک حلقه پورفیرینی می‌باشد که یون‌های نیکل در مغز آن به اتم‌های نیتروژن پیوند شده‌اند (شکل ۵)).

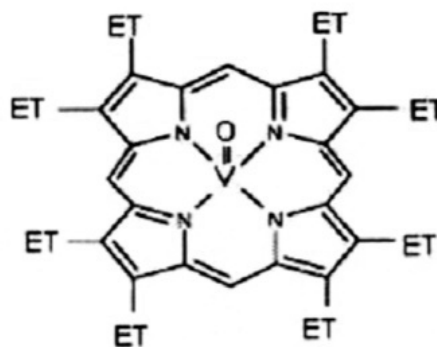
تحت شرایط بهینه در طی ۷ روز در دمای 30°C ترکیب وانادیم اکساید اکتا اتیل پورفیرین استخراج شده و غلظت آن توسط دستگاه طیف سنج و منحنی کالیبراسیون خوانده می‌شود. میزان غلظت کاهش یافته VOOEP توسط سوپه (MS-100) از خانواده آسپرژیلوس را ۵۵ درصد گزارش کردند. آنها همچنین به روش طراحی آزمایش تاگوچی، بهترین شرایط را به صورت $\text{pH}=5/5$ ، دمای 30°C و میزان غلظت ابتدایی VOOEP را 20 ppm تعیین کردند. کاهش VOOEP در محیط کشت بوسیله Ag^+ تسریع می‌شود و توسط Zn^{2+} و EDTA مهار می‌گردد. یون‌های Sn^{2+} و Pb^{2+} در $0/1\text{mM}$ اثر تقویت‌کنندگی^۵، و در 1 mM اثر بازدارندگی دارند [۳۳]. مشایخی و همکاران (۱۳۸۸) نیز در مورد جداسازی فلز وانادیم از نفت کار کردند و نشان دادند که سوپه‌های RIPI10، RIPI15، RIPI17، RIPI06 حذف بیش از ۴۰٪ از خود نشان می‌دهند. همچنین این سوپه‌ها قادرند به صورت کنسرسیون بیشترین میزان حذف فلز وانادیم را در حدود ۶۲٪ نشان دهند [۳۴].

۶- بحث و نتیجه‌گیری

نفت خام حاوی ناخالصی‌های فلزی بسیاری است. بخش بزرگی از این ناخالصی‌های فلزی به شکل ترکیبات پورفیرینی نیکل و وانادیم است که سبب مسمومیت کاتالیزورها و همچنین موجب کاهش بازدهی فرایند می‌شوند، حضور فلزات در نفت سبب ایجاد مسائل زیست محیطی قابل ملاحظه ای می‌شود. روش‌هایی که از گذشته تا کنون به منظور حذف این ترکیبات در پالایشگاه‌ها استفاده می‌شوند، روش‌های (فیزیکی- شیمیایی) بوده و اغلب به صورت استخراج با حلال و روش‌های کاتالیزی هستند. در چند دهه اخیر بعلا برتری روش‌های زیستی در مقایسه با روش‌های شیمیایی، مطالعات بسیاری در زمینه پالایش زیستی صورت گرفته است. در این مطالعات اغلب از آنزیم یا میکروارگانیسم به منظور تجزیه ترکیب فلزی استفاده می‌شود. در حال حاضر تحقیقات در مورد استفاده از روش‌های زیستی جهت کاهش فلزات از نفت خام در دما و فشارهای محیط با جدیت ادامه دارد زیرا این روش‌ها ملایم، زیست سازگار، ارزان می‌باشند و خواص شیمیایی نفت خام دست نخورده می‌ماند.

سودوموناز آزلاشیا^۱ است. این گروه با استفاده از روش طیف سنجی نوری نشان داد که گونه (YA-1) قادر به تجزیه ۷۷ درصد NiPPDS است، این سوپه قادر به تجزیه NiPPDS و وانادیم اکتا اتیل پورفیرین نیز می‌باشد، ولی وانادیم تترا فنیل پورفیرین را تجزیه نمی‌کند. تحقیقات بیشتر نشان داده است که این میکروارگانیسم‌ها با تراوش آنزیم پروتوپرفریناز سبب شکست حلقه پیچیده و رهایی فلز نیکل در محیط آبی می‌شود. بهترین pH برای فعالیت آنزیم ۷ و دمای بهینه در حدود 30°C مشاهده شده است. اضافه کردن مخلوط واکنش باعث تقویت فعالیت آنزیم پروتوپرفریناز می‌گردد، در حالی که اضافه کردن CdCl_2 ، ZnCl_2 سبب مهار شدن فعالیت آنزیم می‌شود. FeCl_2 ، $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، K_3EDTA ، $(1,10\text{-فنانترویلین})$ ^۲، (۲- مرکاپتواتانول)^۳ اثر بازدارندگی دارند [۳۲].

صالحی زاده و همکاران (۲۰۰۷) [۳۳] از وانادیم اکساید اکتا اتیل پورفیرین (VVOEP) به عنوان مدلی از ترکیبات پورفیرینی وانادیم دار استفاده کردند. آنها از خاک‌های آلوده به نفت خام به عنوان منبع جداسازی میکروارگانیسم برای پیدا کردن سوپه مناسب استفاده کردند. تنها یک گونه از قارچ متعلق به خانواده آسپرژیلوس جداسازی شد که توانائی مصرف و تجزیه ترکیب پروتوپورفیرین وانادیم موجود در نفت خام را دارا بود. رشد این قارچ در محیط کشت دلیل محکمی بر تجزیه و مصرف ترکیب‌های وانادیم اکساید اکتا اتیل پورفیرین به عنوان تنها منبع کربن در محیط کشت می‌باشد.



شکل ۶- ساختار مولکولی ترکیب وانادیم اکساید اکتاتیل پورفیرین VVOEP [۳۳]

4. Inhibited
5. Stimulatory

1. Pseudomonas Azelacia
2. 1,10 Phenanthroline
3. 2-mercaptoethanol

- [1] Farhat A.M., Abbas S., "A review of methods for the demetallization of residual fuel oils", *Fuel Process Tech*, 87, 573-584, (2006).
- [2] Cesar S., "Process for deasphalting and demetallizing crude petroleum or its fraction", *European patent No. 461694*, (1991).
- [3] Mogollon L., Rodriguez R., Larrota w., Ortiz C., Torres R., "Biocatalytic removal of nickel and vanadium from petroporphyrins and asphaltenes" , *Appl Biochem Biotech*, 70, 765-777, (1998).
- [4] Fish R.H., Komlenic J.J. & Wines B.K., "Characterization and coparsian of vanadyl and nickel compounds in heavy crude peteroleums and asphalten by revers - phase and size - exclusion liquid chromatography", *Anal Chem*, 56, 2452-2460, (1984).
- [5] Cesar A.S., " The solvent extraction approach to petroleum demetallization", *Fuel Sci Tech*, 9, 855-871. (1991).
- [6] Mohammad F.A., Perzanowski A., Bukhari A., Adan A.A., "Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian Crude ", *Energy Fuel*, 7, 179-184, (1993).
- [7] Jian R.L., Hai X., Guohe Q., Daoynng Y., "Characterization of petroporphyrins using Energy Fuels, 19, 517-524, (2005).
- [8] کهنساری س.، مشایخی م.، "فراایندهای بیولوژیک روش نوین جهت کاهش فلزات از محصولات نفتی"، *نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۳)*.
- [9] Premuzic E.T., Lin M.S., "Induced biochemical conversion of heavy crude oils", *Petrol Sci Eng*, 22, 171-180, (1999).
- [10] Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D., "Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic liquids", *US Patent No. 4814088*, (1989).
- [11] Arod J., Bartoli B., Bergez P., Biedermann J., Rossarie J., " Process for the treatment of hydrocarbon by high temperature ultrafiltration ", *US Patent No. 4411790*, (1983).
- [12] Osterhuber E., "Upgrading heavy oils by solvent dissolution and ultrafiltration", *US Patent No.4797200*, (1989).
- [13] Yamada Y., Matsomoto S., Kakiyama H., Honda H., *Japanese patent No. 54110206*, (1979).
- [14] Rollmann D.L., Walsh D.E., "Visbreaking process for demetallation and desulfurization of heavy oil" , *US Patent 42038030*, (1980).
- [15] Speight J.G., "The desulfurization of heavy oils and residue", *Marcel Dekker Inc, New York , USA* , (1981).
- [16] Young D.A., "Demetallization of petroleum feedstocks with zinc chloride and titanium tetrachloride catalysts", *US Patent No. 4148717*, (1979).
- [17] Reynolds J.G., "Removal of nickel and vanadium from heavy crude oils by exchange reactions" , *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 49, 79-80, (2004).
- [18] Eidem P.K., "Reducing the metals content of petroleum feedstocks, " *US Patent No. 4725382*, (1988).
- [19] Garwood E., "Onsite purification of problem petrolic liquid fuels", *US Patent No. 3664802*, (1972).
- [20] Greaney M.A., Polini P.J., "Demetalation of petroleum streams", *US Patent No. 6007705* , (1999).
- [21] Ward J.W., "Demetallization and desulfurization of petroleum feed stocks with manganese on alumina catalysts", *US Patent No. 4045331*, (1997).
- [22] Nongbri G., " Extending life of demetallization catalyst" , *US Patent No. 4217206*, (1980).
- [23] Young D.A., "Demetallization of petroleum feedstocks with zinc chloride and titanium tetrachloride catalysts", *US Patent No. 4418717*, (1979).
- [24] Wei J., "Modeling of catalytic hydrodemetalation", *Revue de Institut Francais du Petrole* 46, S29-S37, (1991).
- [25] Eckmann B., Vogelpohl A., "Deasphaltization and demetalling of heavy crude oils and distillation residues with CO2", *Chem Eng Tech*, 13, 258-264,(1990).
- [26] Shiraiishi Y., Miria T., Komassawa I., "Novel demetalation process for vanadyl and nickel porphyrins from petroleum residue by photo chemical reaction and liquid-liquidextraction", *Industrial and Engineering chemistry Research*, 39, 1345-1355, (2000).
- [27] Lunin V. V., Frantsuzov V.K., Likhterova N.M., "Desulfurization and demetalation of heavy petroleum fractions by ozonolysis and radiolysis" , *Neftekhimiya*, 42, 195-203, (2002).
- [28] Fedorak P.M., Semple K.M., Vazquez-Duhalt R., & Westlake D.W.S., "Chloroperoxidase-mediated modification of petroporphyrins and asphaltenes", *Enz Microb Tech*, 15, 429-437. (1993).
- [29] Vasquez-Duhalt R., "Cytochrome c as biocatalyst", *Mol Catal Enz*, 7, 241-249,(1998).
- [30] Xu G.W., Mitchel K.W., Monticello D.J., "Fuel product produced by demetalizing a fossil fuel with an enzyme", *US Patent No. 5726056*, (1998).
- [31] Premuzic E.T., Lin M.S., Lian H., Zhou W.M., Yablon J., "The use of chemical markers in the evaluation of crude oil bioconversion products", *technology and economic analysis, Fuel Process Tech*, 52, 207-223, (1997).
- [32] Dedeles G.R.,Abe A., Siato K., "Microbial demetallization of crude oil: Nickel protoporphyrin disodium as a model organo-metallic substrate ", *Biosci Bioeng*, 90, 515-521, (2000).
- [33] Salehizadeh H., Mousavi M., Hatamipour S., Kermanshahi K., "Microbial demetallization of crude oil using *Aspergillus* sp: vanadium oxide octaethyl pophyrin (VOOEP) as a model of metallic petroporphyrins" , *IJB*, 5, 226-231, (2007).
- [۳۴] مشایخی م.، عزیزی م.، سهیلی م.، جداسازی باکتری‌های متابولیزه کننده ترکیبات آلی دارای وانادیوم از محیط مدل نفتی، *ششمین همایش ملی بیوتکنولوژی جمهوری اسلامی ایران، مرداد (۱۳۸۸)*.