



Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

<http://chemeng.hust.edu.vn/jca/>

Nghiên cứu chiết các kim loại Fe, Ni, V và Ca khỏi cặn dầu chưng cất khí quyển bằng dung dịch axit citric/ dung môi iso propyl alcohol và xăng

Study on extracting the metals Fe, Ni, V and Ca in residue after atmosphere distillation from the acid citric solution/ iso-propyl alcohol solvent and gasoline

Vũ Duy Hùng^{1,2}, Trần Thị Như Mai¹, Đặng Thanh Tùng³, Nguyễn Xuân Hoàn³

¹Trường Đại học KHTN-ĐHQGHN

² Nhà máy lọc dầu Bình Sơn BSR

³ Viện Dầu Khí- Tập đoàn Dầu Khí Việt Nam

Email: hung.hus@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 19/12/2018

Accepted: 29/12/2018

Keywords:

Chelate acid citric/iso-propyl alcohol, FCC catalyst, extraction.

ABSTRACT

The metals Ni, V, Fe, Ca in crude oil usually present porphyrin-type compounds as the metal chelates or organic salt and naphthenate-type compounds as soaps. These metals affect severely to catalyst in RFCC unit. The report searched and evaluated the effects of extraction to the metals Fe, Ni, V and Ca removing from atmosphere residue at CDU of Dung Quat refinery by chelate citric acid/iso-propyl alcohol in solvent directly distilled gasoline. The chelate is not only friendly to environment and but also easily solve in water and soluble ability in oil. The chelate has pH = 6.5, with pH it is without corrosion to the equipment and can apply in the industry. The results from ICP show that the removal Fe, Ni, V and Ca being highly present with 100%, 86.5%, 99%, 69.7% respectively are higher than the efficiency of extraction in water solvent to 31.7%, 35.9%, 52.4%, 50.7% respectively.

1. Tổng quan

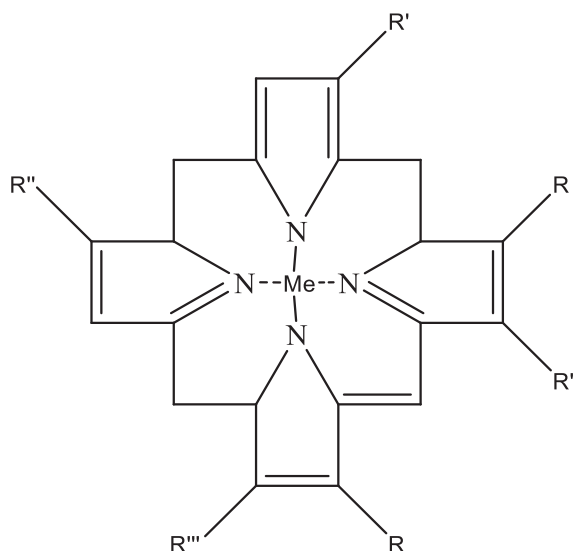
Nhà máy lọc dầu Dung Quất (Nhà máy lọc dầu Bình Sơn BSR) được xây dựng với cấu hình phù hợp với nguồn dầu thô được khai thác từ mỏ Bạch Hổ. Dầu thô Bạch Hổ được gọi là "dầu ngọt", là một trong những nguồn dầu thô tốt nhất thế giới vì chứa ít chất lưu huỳnh, nguy cơ ăn mòn bên trong đường ống/thiết bị là rất thấp [3]. Thế nhưng, sau hơn 30 năm khai thác thương mại, trữ lượng của mỏ Bạch Hổ giảm mạnh, mặc dù hiện

nay người ta áp dụng rất nhiều phương pháp để tăng khả năng khả thu hồi dầu như xử lý bằng axit, hỗn hợp axit hay dùng các polyme.... [4]. Vì thế, nếu không nâng cấp, mở rộng NMLD Dung Quất và không đi tìm nguồn nguyên liệu thay thế thì không khác gì đưa nhà máy vào "ngỗ cụt". Để cải thiện điều đó nhà máy có đưa vào phối trộn thêm một số loại dầu thô trong nước khác như Tê giác trắng, Sư tử đen, Rồng,... và các loại dầu nước ngoài khác như Alzeri, Kimanis, Champion, ESPO,...[4], việc phối trộn giúp nhà máy đạt được

thành phần dầu có hàm lượng hydrocarbon gần như dầu Bạch Hổ, cụ thể là cụ thể năm 2016, sản lượng dầu thô từ mỏ Bạch Hổ chỉ còn chiếm khoảng 58% nhu cầu sử dụng của NMLD Dung Quất. Trong 3-5 năm tới, BSR có thể yên tâm phát triển ổn định với nguồn nguyên liệu đầu vào như hiện nay [4]. Tuy nhiên tính chất về kim loại lại là một khía cạnh khác, nó có những tác động xấu đến hệ hóa phẩm xúc tác của nhà máy thì hoàn toàn khác, đặc biệt là đối với phân xưởng RFCC, nơi thành phần dầu nặng có thường được đặc trưng bởi hàm lượng kim loại và CCR cao, điều này làm giảm đáng kể tính chất của xúc tác và lượng sản phẩm trong quá trình chế biến. Các kim loại chủ yếu là Ni, V, Fe, Ca và Na trong dầu thô tồn tại dưới dạng muối hữu cơ của porphyrin, naphthen

ate hoặc hợp chất vô cơ [1]. Các muối kim loại này tích tụ trên bề mặt xúc tác trong quá trình cracking gây phá vỡ cấu trúc tinh thể, che phủ các lỗ xốp và tâm hoạt tính dẫn đến phá vỡ cấu trúc tinh thể hoặc là che khuất các lỗ xốp, điều này thể hiện qua hydro và cốc cao trong khi các sản phẩm có giá trị như xăng, nhiên liệu phản lực, diesel lại giảm đáng kể.[2]

Nguồn dầu thô Bạch Hổ làm nguyên liệu cho máy có tỷ lệ cặn bùn luôn ở mức cao. Đặc biệt trong thành phần cặn bùn có chứa hàm lượng kim loại khá cao như Fe 3000 – 3700ppm, Ca 600 – 700ppm, các kim loại này dễ gây ngộ độc cho xúc tác, tăng khả năng lắng đọng cốc tại FCC và có thể hình thành các hợp chất gây ăn mòn đường ống và thiết bị [1].



Hình 1. Cấu trúc của porphyrin với các kim loại chuyển tiếp [1,5].

Các nghiên cứu cũng cho thấy rằng, các kim loại Fe, Ni, V và Ca thường kết hợp với axit naphthanic dưới dạng muối hoặc dạng hợp chất cơ kim dưới dạng porphyrin [2]. Sự tích tụ các kim loại chuyển tiếp trên các hạt xúc tác có khả năng thúc đẩy các phản ứng dehydro hóa trong quá trình cracking. V và Ni tích tụ trên các hạt xúc tác có thể làm thay đổi cấu trúc xúc tác. Trong khi đó, Fe gây ảnh hưởng đến chu trình xúc tác, Fe nhanh chóng lắng đọng trên các hạt xúc tác, dẫn tới ngăn cản quá trình chuyển hóa hydrocarbon nặng vào trong xúc tác. Các khảo sát trên xúc tác cân bằng thực tế bị tích tụ Fe với hàm lượng khác nhau của Seiji Arakawa và các cộng sự cho thấy Fe tích tụ trên bề mặt tạo thành các nốt sần và làm giảm tỷ trọng ABD của xúc tác. Nhóm tác giả cũng giải thích việc giảm ABD liên quan

đến việc tăng từ tính của các hạt xúc tác khi hàm lượng sắt oxit Fe_3O_4 trên xúc tác tăng, đồng thời cho thấy việc mài mòn bề mặt để loại Fe tích tụ trên bề mặt giúp phục hồi hoạt tính xúc tác [1]. Qua đó, Fe được cho là tích tụ trên bề mặt và làm bít các lỗ xốp, làm giảm quá trình khuếch tán của nguyên liệu đến các tâm zeolit và giảm hiệu quả của quá trình cracking.

Comma và các cộng sự cũng tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của Fe và Ca lên hệ xúc tác FCC, nhóm tác giả đã đúc kết được một số kết luận sau: hàm lượng Fe cao có thể dẫn đến phá hủy hệ thống lỗ xốp của xúc tác, Fe thúc đẩy quá phản ứng dehydro hóa và tăng độ chọn lọc cốc, trong khi Ca làm giảm độ bền thủy nhiệt của xúc tác.

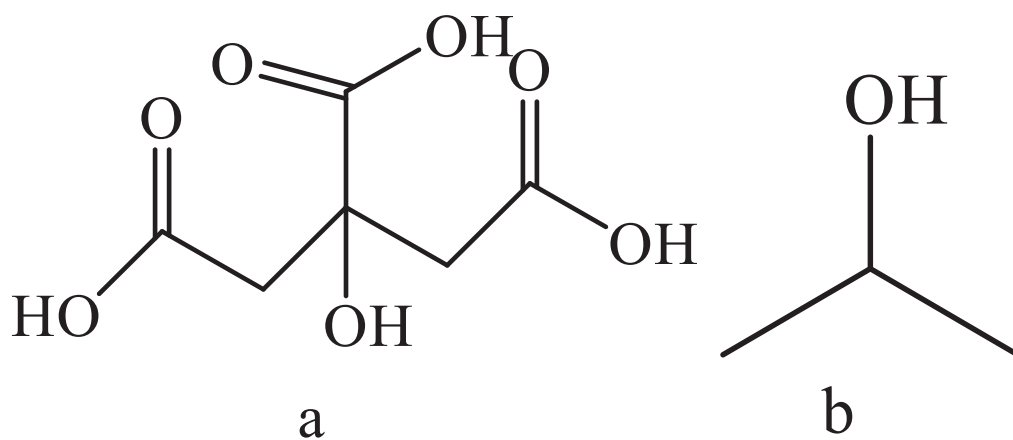
Từ những vấn đề trên, đã có một số nghiên cứu

để tách loại kim loại ra khỏi nguyên liệu để tránh những tác động xấu đến hệ xúc tác cũng như quá trình chế biến và tinh chế các sản phẩm. Penny K.Eidem và các cộng sự đã sử dụng dung dịch H_3PO_4 để chiết kim loại trong 2h ở nhiệt độ $260^\circ C$. Nghiên cứu của S.G.Kukes và các cộng sự cũng cho thấy khả năng tách hiệu quả V từ cặn nhưng kém hiệu quả đối Ni [6]. Welter và các cộng sự đã sử dụng sóng điện từ để tách kim loại nặng [13]. Hui Shang cũng sử dụng sóng ngắn để tách kim loại V và Ni ra khỏi dầu [7]. Tập đoàn Chevron Reaseacher dung tác nhân có khả năng tạo phức đa chức năng đa thành phần như EDTA, diethylenetriamine, axitpentaacetic, axit N-(hydroxyethyl) ethylene-diamido triacetic và các muối của chúng để chiết các kim loại nặng từ phần cặn dầu chưng cất chân không ở $pH = 4,5$ kết quả thu được tách Ca, Fe, Ni và V lần lượt là 99%, 35%, 4% và 3% [8]. Trong nước, PGS.TS Trần Thị Nhu Mai và các cộng sự đã nghiên cứu khả năng tách loại kim loại bằng dung dịch có nhóm hydroxyl như axit oxalic, axit citric,... kết quả cho thấy việc chiết bằng các dung dịch rất khả quan. [2]

Năm 2014, nhà cung cấp hóa chất Nalco đã áp dụng phương pháp tách như nhau, họ đưa chất phá nhũ EC2472C, sau đó sử dụng EC2600A để loại bỏ rắn, tuy nhiên khả năng của hóa phẩm này không hiệu quả, vì vậy Nalco đã chuyển qua sử dụng EC9239A đây là một dạng polyme mạch dài để loại bỏ kim loại theo cơ chế keo tụ các hạt rắn lơ lửng và lắng xuống đáy bằng trọng lực, tuy hóa phẩm tách kim loại khá tốt nhưng nó đã để lại vấn đề lớn là khả năng đóng cặn lớn khi đi

qua hệ thống van điều khiển (do sự tổn thất áp đột ngột), nhà cung cấp chuyển sang sử dụng N8186 đây là một dạng oligome với mạch ngắn hơn so với EC9239A, tuy nó giảm khả năng bị đóng cặn tại van điều khiển nhưng khả năng loại bỏ kim loại không cao đặc biệt là khi hàm lượng kim loại trong dầu cao và những dầu có tính chất xấu [15]. Hiện nay, nhà máy đã chuyển sang một loại hóa chất phá nhũ khác để kết hợp với EC9239A là Chimec 2448P từ công ty hóa chất Chimec, nhưng vẫn không cải thiện được khả năng chống đóng cặn ở các thiết bị, điều này là một mối nguy hiểm ẩn đối với nhà máy.

Trên cơ sở đó, nhóm tác giả lựa chọn phương pháp loại bỏ kim loại Fe, Ca, Ni, Ca bằng cách sử dụng các dung dịch tạo phức trên cơ sở axit hydroxyl và diacit trong cặn dầu, những hóa phẩm lựa chọn thân thiện với môi trường nhằm tránh ngộ độc thứ cấp khi chiết kim loại vì nó đi ra theo đường nước thải tại hệ thống thiết bị tách muối khi chiết các kim loại [1, 9]. Bởi vì, các chelat là hợp chất hữu cơ đa chức tương hợp với dầu nhưng lại tan tốt trong nước, có khả năng hoạt động bề mặt dạng anion và dạng không ion nên có thể đưa hệ hóa phẩm chelate vào ngày từ giai đoạn khử nước muối trong thiết bị desalter để giảm hàm lượng kim loại. Nghiên cứu thực hiện chiết kim loại bằng dung dịch có nhóm hydroxyl và carboxylic axitcitric $C(COOH)_3$ là một hidroxyaxit, trong phân tử chứa một nhóm hidroxy và ba nhóm axit và dung dịch chất hoạt động bề mặt iso propyl alcohol.



Hình 2. Cấu trúc phân tử của các chất trong hệ dung môi (a) axit citric (b) isopropyl alcohol

2. Thực nghiệm

2.1. Chuẩn bị dung dịch chiết và mẫu dầu

-Nguyên liệu cặn dầu sau chưng cất chân không của nhà máy lọc dầu Dung Quất, chính là nguyên liệu cho phân xưởng FCC 015-SC5A-401 lấy ngày 18/12/2017.

-Dung dịch axit citric monohydrate (8,2.10⁻⁵M) sản xuất tại Merk.

-Dung dịch isopropyl ancol.

-Xăng chưng cất.

2.2. Quy trình thực hiện tách loại kim loại bằng phương pháp chiết

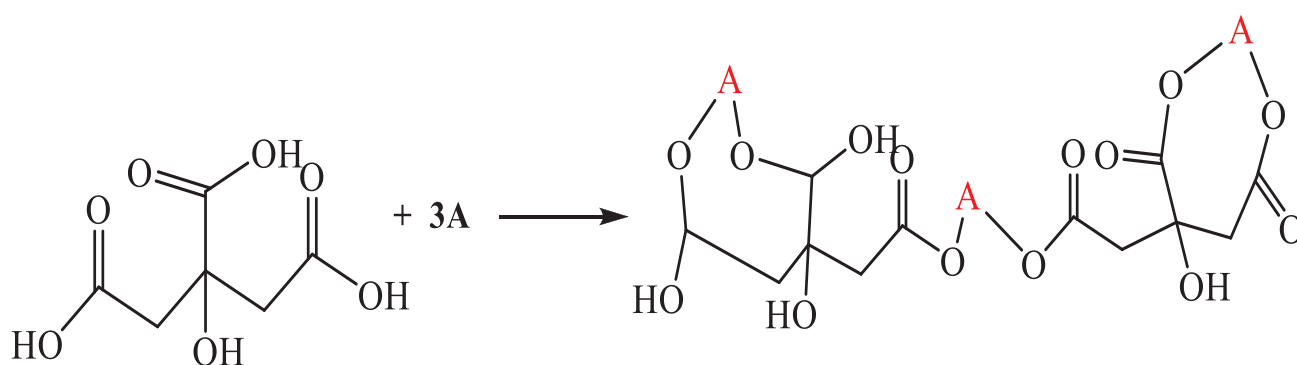
Cân 02 mẫu dầu, mỗi mẫu cân dầu cân chính xác khoảng 10g cho vào bình dầu khoảng 50ml, sau đó thêm 2ml dung dịch axit citric pha trong dung môi isopropyl ancol cùng với 5ml xăng chưng cất hoặc nước cất hai lần, lắp sinh hàn hồi lưu. Hỗn hợp được khuấy bằng con khuấy từ trong khoảng 2 tiếng với tốc độ khoảng 400 vòng/phút. Sau khi hoàn tất bước này, lọc gạn bỏ phần dung dịch, sau đó hỗn hợp được lọc rửa nhanh bằng nước cất hai lần để tránh hiện tượng kim loại hấp thụ ngược trở lại vào cặn dầu, thực hiện ba lần sau đó làm khô bằng silicagen, sau đó đem cặn dầu đi đo bằng phương pháp ICP.

2.3. Quy trình chiết tách kim loại

Quy trình dưới đây được thực hiện với dung dịch chiết là nước cất hai lần. Các hydroxyl axit là một nhóm các chất hóa học mà trong nó có chứa một số gốc cacboxylic đi kèm với một số gốc hydroxyl. Đây là những hợp chất có thể đóng vai trò như các hợp chất hoạt động bề mặt không ion và các chất hoạt động bề mặt anion. Do các nhóm hydroxyl và cacboxylic vẫn còn các cặp điện tử chưa tham gia liên kết. Các cặp điện tử này có khả năng tạo chelate với Ni, Fe, V và Ca. Axit citric có ba nhóm axit cacboxylic và một nhóm hydroxyl, nên có khả năng tạo phức với các kim loại nặng như Fe, Ca, V và Ni.

Các kim loại Fe, Ni, V và Ca tích tụ trên bề mặt xúc tác làm thay đổi tích chất hoạt động xúc tác trong quá trình Cracking dẫn đến xúc tác bị giảm hoạt tính và độ chọn lọc kém. Mặt khác nếu không xử lý, các kim loại nặng trong cặn dầu còn là mối nguy hại lớn đối với môi trường nếu chúng được mang đi chôn lấp mà không qua xử lý [1, 2, 10,11].

Chiết các kim loại ra khỏi cặn dầu chưng cất chân không được nhiều tác giả quan tâm. Trong nghiên cứu này xử dụng axit citric trong dung môi iso-propyl alcohol chiết bằng nước và bằng xăng đã qua chưng cất để đánh giá kết quả tách kim loại ra khỏi cặn dầu chưng cất chân không. Phản ứng của axit citric với kim loại được thể hiện như bên dưới.

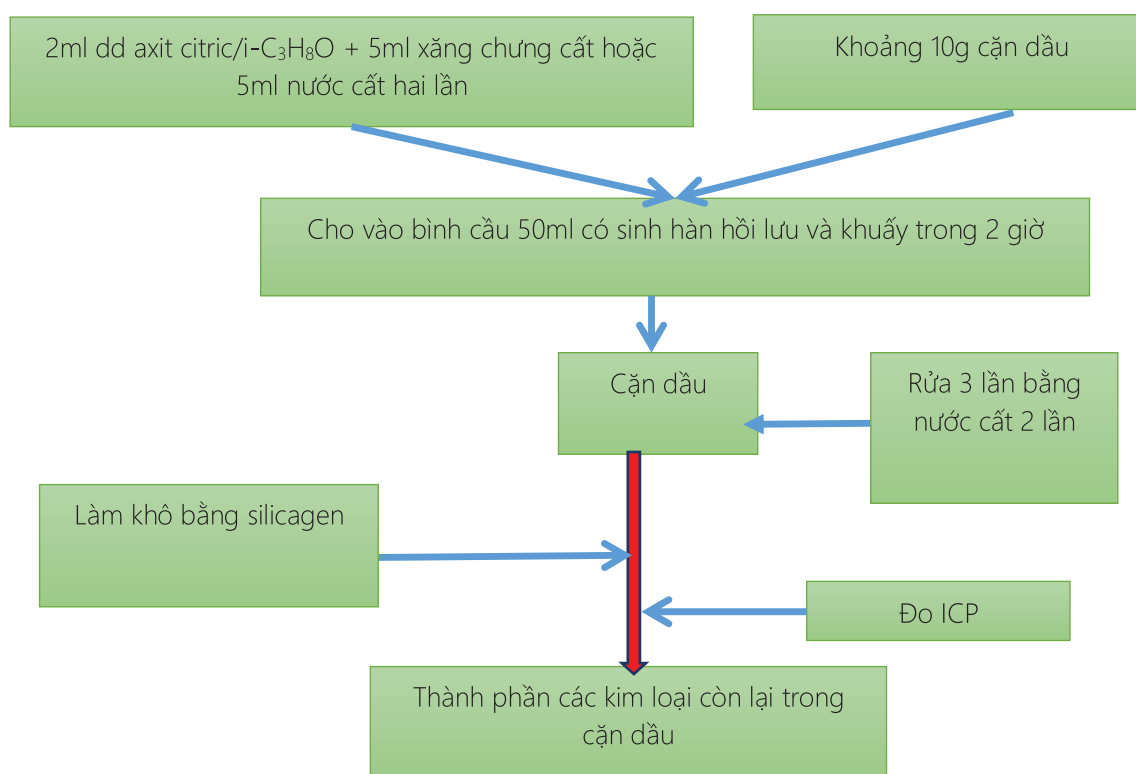


Hình 3. Phản ứng của axit citric với các kim loại chuyển tiếp

Axit citric có ba nhóm cacboxyl và một nhóm hydroxyl. Axit citric là một axit tự nhiên mà có thể tạo thành khu phức hợp multidentate như hình trên, hòa tan với các kim loại khác nhau, và nó đã cho tách loại các kim loại

nặng ra khỏi cặn dầu.

Ngoài ra, axit citric là axit hữu cơ yếu với $pK_{a1}=3,15$; $pK_{a2}=4,77$; $pK_{a3}=6,40$. Nó có thể loại bỏ các kim loại gây ô nhiễm như Ni, Fe, Ca [12].



Hình 4. Sơ đồ chiết kim loại bằng hệ hóa phẩm trong dung môi

3. Kết quả và thảo luận.

3.1. Đánh giá khả năng chiết các kim loại ra khỏi cặn dầu bằng dung dịch axit citric/isopropyl alcohol và nước cất hai lần.

Từ bảng trên ta thấy khả năng tách loại của hệ dịch chiết đối với V và Ca là cao nhất lần lượt là 50,7% và 52,4%, và khả năng tách đối với Fe và Ni thấp hơn lần lượt là 31,7% và 35,9%.

3.2. Đánh giá khả năng chiết các kim loại ra khỏi cặn dầu bằng dung dịch axit citric/isopropyl alcohol và xăng chưng cất.

Từ bảng trên ta thấy khả năng tách chiết hiệu quả của hệ dịch chiết là đáng kể với 100% lượng sắt được chiết ra, tiếp đó là V và Ni lần lượt là 99,2% và 86,5%, cuối cùng là Ca chỉ với 69,8%.

3.3. So sánh khả năng tách giữa hệ dịch chiết trong hai dung môi nước cất và xăng chưng cất.

Thành phần của kim loại trong mẫu chiết bằng nước cất khi sử dụng axit citric làm tác nhân chelate và bằng xăng chưng cất thấy rằng:

Kết quả cho thấy hệ dịch chiết này cho hiệu quả chiết cao hơn khi chiết bằng dung dịch axit citric pha trong nước cất hai lần. Hệ dịch chiết dung dịch axit citric/iso propyl alcohol pha trong xăng chưng cất cho hiệu quả chiết Fe, Ni, Ca và V rất cao. Kết quả từ ICP chỉ ra sự loại bỏ Fe, Ni, V và Ca lần lượt là 100%, 86,5%, 99,2%, 69,8% cao hơn rất nhiều khi so sánh với kết quả chiết trong dung môi nước hàm lượng Fe, Ni, Ca và V được chiết ra là 31,7%, 35,9%, 52,4%, 50,7%.

Thành phần	Fe (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ca (ppm)
Mẫu cặn dầu ban đầu	4.26	9.12	0.475	27.05
Chiết với nước cất hai lần	2.91	5.85	0.234	12.87
% xử lý	31.7	35.9	50.7	52.4

Bảng 1. Thành phần kim loại còn lại trong cặn dầu sau khi được tách bằng axit citric pha trong dung môi iso-propyl alcohol và nước cất hai lần

Thành phần	Fe (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ca (ppm)
Mẫu cặn dầu ban đầu	4.26	9.12	0.475	27.05
Chiết với xăng chưng cất	0	1.234	0.004	8.182
% xử lý	100	86.5	99.2	69.8

Bảng 2. Thành phần kim loại còn lại trong cặn dầu sau khi được tách bằng axit citric pha trong dung môi iso-propyl alcohol và nước cất hai lần

Thành phần	Fe (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ca (ppm)
Chiết với nước cất hai lần	1.35	3.27	0.173	14.2
Chiết với xăng chưng cất	4.26	7.89	0.473	18.67
Tăng hơn	2.91	4.62	0.298	4.69

Bảng 3. So sánh hàm lượng Fe, Ni, Ca và V được tách ra của hệ dịch chiết dung dịch acid citric pha trong nước cất hai lần và xăng chưng cất

Kết quả cho thấy thành phần của kim loại trong mẫu chiết bằng xăng đã qua chưng cất khi sử dụng axit citric làm tác nhân chelate cao hơn nước cất hai lần ra khỏi cặn dầu chưng cất chân không. Do dung xăng chưng cất sẽ chung chuyển hòa tan dung môi iso-propyl alcohol vừa hòa tan acid citric nhưng đồng thời hòa tan cả cặn dầu tạo hỗn hợp đồng nhất nên tính tương tác giữa các chất mạnh còn đối với dịch chiết là nước cất không thể hòa tan được dầu do đó tính tương tác sẽ kém hơn. Tính phân cực tăng dần như sau:

Cặn dầu < Xăng < iso propanol < axit citric < nước

Nó đã góp phần vào việc trung chuyển dung môi vào sâu trong cặn dầu, nên đem lại hiệu quả cho việc tách chiết kim loại.

Ngoài ra trong nghiên cứu này, chúng tôi đã pha axit citric/iso-propanol: xăng chưng cất = 2:5. Khảo sát cho thấy khi sử dụng hệ dung dịch chiết với tỷ lệ axit citric/iso-propanol: xăng = 1:3 thì cho kết quả pH = 6.15. Và khi tỷ lệ trên là 1:5 thì cho kết quả pH=6.5

Như vậy việc sử dụng hệ dung môi này mang lại được hiệu quả chiết kim loại trong cặn dầu sau chân không và giải quyết được bài toán về độ pH với các thiết bị trong phân xưởng của quá trình tách chiết kim loại.

4. Kết luận

-Đã nghiên cứu tổng quan và đánh giá sự có mặt của kim loại Fe, Ni, V và Ca trong cặn dầu sau chưng cất

chân không và ảnh hưởng của chúng đến hiệu quả hoạt động của quá trình cracking. Tổng quan về các hệ chelate chứa hydroxit, axit cacboxylic, và ở các giai đoạn desalter, ở giai đoạn cặn sau chưng cất chân không.

-Đã nghiên cứu và đánh giá hiệu quả chiết các kim loại Fe, Ni, V và Ca khỏi cặn dầu sau chưng cất chân không của nhà máy lọc dầu Dung Quất RFCC FEED 15 SC5A-401 bằng hệ dung dịch axit citric/iso propyl alcohol pha trong xăng chưng cất trực tiếp và nước cất hai lần. Hệ chiết thân thiện với môi trường, dễ tan trong nước và có khả năng tan trong dầu.

-Hệ dịch chiết dung dịch axit citric/iso propyl alcohol pha trong xăng chưng cất có pH= 6.5, với pH này không gây ăn mòn hệ thiết bị và có khả năng ứng dụng công nghiệp. Kết quả từ ICP cho thấy sự loại bỏ Fe, Ni, V và Ca rất cao lần lượt là 100%, 86,5%, 99%, 69,7% cao hơn rất nhiều khi so sánh với kết quả chiết trong dung môi nước hàm lượng Fe, Ni, Ca và V được chiết ra là 31.7%, 35.9%, 52.4%, 50.7%.

Tài liệu tham khảo

1. Lê Phúc Nguyên, Nguyễn Hoài Thu, Trần Văn Trí, Ngô Thúy Phượng, Nguyễn Hữu Lương "Ảnh hưởng của tạp chất kim loại trong dầu thô đến tính chất, hoạt tính của xúc tác FCC và giải pháp nhằm

- duy trì độ Ổn định của phân xưởng FCC", tạp chí dầu khí số 2/2018, trang 44 – 53.
2. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Văn Mạnh, Giang Thị Phương Ly, Nguyễn Thị Minh Thư, Vũ Duy Hùng và các cộng sự, "Nghiên cứu khả năng tách kim loại Fe, Ni, V, Ni và Na gây ngộ độc xúc tác FCC ngay từ giai đoạn khử muối", tạp chí dầu khí số 8/2016, trang 43 – 50.
 3. Thanh Hiếu, "Vì sao BSR cần nhập dầu thô từ Azerbaijan mà không phải từ nơi khác?" trên <http://www.pvn.vn/Pages/detail.aspx?NewsID=b143c3e3-09e0-49f0-b255-cfe04c33d792>, 2018.
 4. Tổ truyền thông BSR, "Hóa giải bài toán nguyên liệu cho Lọc dầu Dung Quất, trên <https://bsr.com.vn/vi/hoa-giai-bai-toan-nguyen-lieu-cho-loc-dau-dung-quat.htm>, 2018
 5. Mohammad Farhat Ali, Saneed Abbas. "A review of methods for the demetallization of residual fuel oils". Fuel Processing Technology. 2006, 87(7), p 573 – 584.
 6. S.G.Kukes, A.W.Aldag. "Chemical demetallation of heavy oils". Preprints – American chemical society, Division of Petroleum Chemistry. 1985; 30(1), p 119 – 129.
 7. Hui Shang, Yu Liu, Jin Chun Shi, Quan Shi, Wen – Hui Zhang. "Microwave assisted nickel and vanadium removal from crude oil". Fuel Processing Technology. 2016, 142, p 250 – 257.
 8. Chevron Research Co. "Demetalation of heavy hydrocarbon oils". Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 63 61, 087, US Appl 901344, 28. Assigned to Chevron Research Co., US, 1986.
 9. Garima Chauhan, K.K. Pant, K.D.P. Nigam. "Conceptual mechanism and kinetic studies of chelating agent assisted metal extraction process from spent catalyst". Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015, 27, p 373 – 383.
 10. Xin Pu, Jin-ning Luan, Li Shi. "Reuse of spent FCC catalyst for removing trace olefins from aromatics". Bulletin of the Korean Chemical Society. 2012, 33 (8): p 2642 - 2646.
 11. Se in cho, Kwang Seop Jung, Seong Ihl Woo. "Regeneration of spent RFCC catalyst irreversibly deactivated by Ni, Fe and V in heavy oil". Applied Catalysis B: Environment. 2001, 33(3), p 249 -261.
 12. Michal Zabiszak, Martyna Nowak, Katarzyna Tanas – Goslinska, Malgorzata T. Kaczmarek. "Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems". Journal of Inorganic Biochemistry 182 (2018), 37 -47.
 13. K. Welter, E. Salarza, Y. Balladores, O.P. Márquez. "Electrochemical removal of metals from crude oil samples". Fuel Processing Technology, 2009, 90 (2), p 212 – 221.
 14. Nalco Champion, An Ecolab company. "How demulsifier and reverse emulsion breaker to work in desalter", trong báo cáo về việc thử nghiệm hóa chất tại BSR.
 15. P.K. Eidem. "Reducing the metals content of petroleum feedstock". US Patent No. 4752382 Assignee: Chevron Research Company, San Francisco, California, Jun 21,