

key words

Crude oil

Wax

SiO₂ Nanoparticles

Crystallization

Wax Appearance Temperature (WAT)

Effect of SiO₂ nanoparticles on wax formation, morphology, and rheological behavior in crude oil: An experimental study

Sajjad Vakili¹, Saber Mohammadi^{2*}

¹ Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology (AUT), Tehran, Iran

^{2*} Petroleum Engineering Department, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Abstract

Research subject: Oil extracted from the underground oil reservoirs contains heavy hydrocarbons such as waxes, asphalts, and resins that can appear as solids in compounds. Changes in factors such as temperature, pressure, etc. cause the formation of solid paraffin wax deposits in these compounds. The wax precipitate formed mainly contains paraffins, naphthenes, and to a lesser extent aromatics. The formation of these sediments can block the underground pores, reduce their permeability, and cause premature depreciation of the facility. The issue of wax sediment formation and the factors affecting it have been discussed by researchers for many years and different methods have been studied to control it. In this project, by examining SiO₂ nanoparticle, as chemical inhibitor, acceptable results were obtained in reducing the wax appearance temperature (WAT).

Research approach: First, using differential scanning calorimetry, a temperature of 25 °C was obtained for the crude oil cloud point. Then, by adding nanoparticles at different concentrations, this temperature was significantly reduced for different amounts of nanoparticles. Polarized optical microscopy was also used to examine the structure change of wax crystals. To investigate the flow behavior of crude oil, the apparent viscosity parameter was used at different shear rates. Then, changes in depositions resulting from the addition of nanoparticles were studied using wax deposition of oil samples by two analyses of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (FESEM) coupled with EDAX.

Main results: At concentrations of 250, 500 and 1000 ppm, these nanoparticles reduced the WAT of the crude oil sample to 15, 19.5 and 14.5 °C, respectively. Microscopy also showed the change in the structure of wax crystals to a disk after the addition of nanoparticles. In this regard, according to X-ray diffraction analysis, it was found that the nanoparticles had no chemical interaction with wax molecules, confirming the calorimetric results. The change in the layered structure of the wax precipitate to a fine-grained structure by adding nanoparticles was also a result of microscopy.

*To whom correspondence should be addressed:

mohammadi.sab@gmail.com

بررسی اثر نانوذرات SiO_2 بر تشکیل واکس، مورفولوژی و رفتار جریان در نفت

خام: مطالعه آزمایشگاهی

سجاد وکیلی^۱، صابر محمدی^{۲*}

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
^۲ پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: نفت موجود در مخازن هیدروکربنی زیرزمینی شامل هیدروکربن‌های سنگین از جمله واکس‌ها، مواد آسفالتنی و رزین‌ها است که می‌توانند به صورت جامد در ترکیبات ظاهر شوند. تغییر عواملی مانند دما، فشار و غیره سبب تشکیل رسوب واکس پارافینی جامد در سیال نفتی می‌شود. رسوب واکس تشکیل شده به طور عمده شامل پارافین‌ها، نفتن‌ها و به مقدار کمی آروماتیک‌ها است. تشکیل این رسوب‌ها باعث گرفتگی لوله‌ها، افزایش مقاومت در برابر جریان و استهلاک زودرس تأسیسات می‌شود. مسئله تشکیل رسوب واکس و عوامل مؤثر بر آن، سال‌های متمادی مورد بحث پژوهشگران بوده و روش‌های متفاوتی جهت کنترل آن بررسی شده است. در این پژوهش، با بررسی نانوذره SiO_2 به عنوان بازدارنده شیمیایی در کاهش دمای تشکیل اولین بلور واکس (WAT)، نتایج قابل قبولی به دست آمد.

روش تحقیق: ابتدا با استفاده از آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای نقطه ابری شدن نفت خام به دست آمد. سپس با افزودن نانوذره SiO_2 در غلظت‌های مختلف، این دما برای مقادیر متفاوت نانوذره به میزان قابل توجهی کاهش یافت. آزمون میکروسکوپی نوری قطبی (CPM) نیز جهت بررسی تغییر ساختار کریستال‌های واکس مورد استفاده قرار گرفت. جهت بررسی رفتار جریانی نفت خام نیز از بررسی پارامتر گرانیروی ظاهری در نرخ‌های برشی ۰/۱، ۰/۰۱ و ۱ rpm در دماهای بالاتر و پایین‌تر دمای WAT استفاده شد. سپس با استخراج رسوب واکس نمونه‌های نفتی توسط دو آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویایی (FESEM) به همراه افزونه EDAX به مطالعه تغییرات حاصل از افزودن نانوذره در رسوبات پرداخته شد.

نتایج اصلی: این نانوذره در غلظت‌های ۲۵۰ ppm، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ دمای WAT نمونه نفت خام را به ترتیب تا دمای ۱۵، ۱۹/۵ و ۱۴/۵ درجه سانتی‌گراد کاهش داده است. آزمون میکروسکوپی نوری قطبی (CPM) نیز تغییر ساختار بلورهای واکس را به خوبی نشان می‌دهد. طبق آزمون گرانیروی، به طور کلی تأثیر نانوذره SiO_2 قابل قبول بود. طبق آزمون پراش پرتو ایکس مشخص شد که نانوذرات هیچ برهم‌کنش شیمیایی با مولکول‌های واکس نداشته‌اند و تأییدی بر نتایج به دست آمده در آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی بود. تغییر ساختار رسوب واکس از ساختار لایه‌ای در غیاب نانوذرات به ساختاری دارای ریزدانه‌ها در حضور نانوذرات نیز از نتایج حاصل از میکروسکوپی الکترونی پویایی بود.

کلمات کلیدی

نفت خام

واکس

نانوذرات سیلیکا

بلورینگی

دمای تشکیل اولین بلور واکس

*مسئول مکاتبات:

mohammadi.sab@gmail.com

۱ مقدمه

صنعت نفت به عنوان یکی از مهم ترین صنایع در اقتصاد جهان تأثیرگذار است. صنعت نفت شامل بخش های اکتشاف، استخراج، پالایش، انتقال و بازاریابی محصولات نفتی است. وجود نفت برای بسیاری از صنایع حیاتی بوده، دنیای صنعتی برای بقای خود به آن وابسته است، بدین ترتیب نفت اهمیت ویژه ای برای بسیاری از کشورها دارد [۱ و ۲]. نفت خام ترکیبی از تعداد زیادی هیدروکربن است که تاکنون فقط تعداد محدودی از آن ها به خوبی شناخته شده اند. محتوای نفت بین ۸۳ تا ۸۷ درصد کربن و بین ۱۰ تا ۱۴ درصد هیدروژن است. علاوه بر این ها مقادیر کمی نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و همچنین فلزاتی مانند نیکل و وانادیم در ترکیبات نفت خام مشاهده می شود [۳]. این سامانه هیدروکربنی در اصل حاوی پارافین ها (نرمال پارافین ها) و پارافین های شاخه دار، نفتن (سیلکوپارافین ها)، آسفالتین، رزین، آروماتیک ها و سایر ترکیبات سبک و سنگین هستند [۴]. اولین بخش عمده نفت خام، پارافین ها هستند که آلکان نیز نامیده می شوند. پارافین، ترکیب هیدروکربنی سیر شده ای است که در آن تمامی اتم های کربن موجود در مولکول با پیوندهای ساده به یکدیگر متصلند. فرمول کلی پارافین ها $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ است. فاز واکس عمدتاً شامل پارافین های C_{25} - C_{40} است [۵ و ۶].

در شرایط دما و فشار بالا، ترکیبات پارافینی (نرمال آلکان ها و آلکان های پارافینی) حلالیت بالایی در مخلوط نفت خام دارند اما با تولید نفت و کاهش دما و فشار، حلالیت این هیدروکربن ها کاهش پیدا می کند. هنگامی که دمای نفت به نقطه ابری شدن نزدیک می شود، این ترکیبات، بلورهای جامدی را در مخلوط نفت خام ایجاد می کنند. واکس نفتی توسط فرایند تبلور یا بلورینگی ایجاد رسوب می کند [۶]. در حین فرایند تولید و انتقال نفت خام، کیفیت نفت تغییر می کند و میزان اجزای سنگین آن افزایش می یابد. همچنین، در حالی که فشار مخزن کاهش می یابد، تولید نفت کمتر می شود و بنابراین سرعت جریان پایین می آید. این عمل باعث افزایش گرادیان دما در مجرای چاه می شود و در نتیجه تجمع هیدروکربنی افزایش می یابد و البته کاهش تولید، منجر به کاهش سرعت جریان نفت می شود که منجر به افزایش زمان ماند نفت در خطوط لوله و تشکیل رسوب بیشتر می شود. این عوامل می توانند تشدید کننده تشکیل رسوب واکس باشند [۷ و ۸]. عوامل متعددی می توانند در فرایند رسوب واکس در خط لوله یا مخازن نگه داری، از جمله میزان آسفالتین و رزین، رژیم جریان، جنس و نوع لوله، دمای دیواره لوله، ترکیبات نفت خام، دمای نفت خام، دمای محیط، سرعت جریان نفت خام،

زمان ماندگاری، فشار و غیره تأثیرگذار باشند [۶]. سازوکارهای احتمالی رسوب واکس تحت عناوین زیر مطرح شده اند [۹]:

۱- نفوذ مولکولی، ۲- حرکت براونی، ۳- گرانشی و ۴- پراکندگی برشی.

سازوکار نفوذ مولکولی به عنوان سازوکار اصلی در رسوب واکس مطرح شده است. نشست بلورهای واکس ناشی از جاذبه، در شرایط جریان قابل صرف نظر است. نشست ناشی از اثر جاذبه، بیشتر در شرایط ساکن مانند تانک های ذخیره حائز اهمیت است [۷]. تبلور و تشکیل رسوب واکس در طی عملیات انتقال و تولید نفت خام سبب به وجود آمدن مسائل و مشکلات فراوانی می شود. این مسائل و مشکلات سبب هدر رفتن میلیون ها دلار می شود که این هزینه ها شامل هزینه های مربوط به مواد شیمیایی، کاهش تولید، استفاده کمتر از ظرفیت هر واحد، کانالیزه شدن جریان خطوط لوله نفتی، تخریب و از کار افتادن تجهیزات، نیروی محرکه اضافی لازم و متوقف کردن عملیات یک واحد است. بنابراین کنترل درست شرایط تشکیل واکس و رسوب آن در صنایع نفتی یکی از اولویت های است که باید در تعریف طرح و توسعه میداین مورد نظر قرار بگیرد [۱۰ و ۱۱]. مشکلات ناشی از رسوب واکس، مقرون به صرفه بودن فرایند را کاهش می دهد. از این رو، محققان راه حل های مختلفی برای کاهش این مشکل ابداع کرده اند. به طور کلی، واکس پارافینی را می توان با دو روش حذف کرد: روش های فیزیکی و شیمیایی. روش های حرارتی، روش های مکانیکی، روش های مغناطیسی، روش های میکروبی و غیره همه از روش های فیزیکی حذف واکس هستند. جهت به حداقل رساندن هزینه و تعداد دفعات پاک سازی لوله ها (توپک رانی) بسته به شرایط حاکم معمولاً از ترکیبی از چند روش مختلف استفاده می شود. روش های فیزیکی به دلیل هزینه زیاد و اتلاف وقت مناسب نیستند. علاوه بر این، استفاده از روش مکانیکی به دلیل گیر افتادن ابزار در چاه نفت یا خط لوله و همچنین متوقف کردن یا ایجاد اختلال در تولید نفت، مناسب نیست. با وجود هزینه های نسبتاً بالا و برخی پیامدهای نامطلوب روش های حرارتی، این روش ها هنوز مورد توجه هستند. بنابراین استفاده از روش های شیمیایی دارای مزیت بیشتری بوده و همچنین در دهه های گذشته توجه عملیاتی بیشتری را به خود جلب کرده است. در حال حاضر استفاده از روش های شیمیایی به خاطر سهولت و هزینه نسبتاً پایین در حال گسترش است. با این حال وابستگی شدید تأثیر این مواد به نوع نفت و شرایط فیزیکی و رئولوژی و نیز خطرات محیط زیستی جزء معایب بیشتر آن ها به شمار می روند. تنها با شناخت سازوکار مواد شیمیایی، ساخت یا انتخاب افزودنی مناسب به درستی انجام

جدید برای بهبود خصوصیات رئولوژیکی نفت خام ایجاد کند و همچنین باعث کاهش میزان رسوبات واکسی شود. نانوذرات از خواص خوبی مانند سطح فعال بالا و توانایی جذب زیاد برخوردار هستند [۱۴ و ۱۵].

سونگ و همکاران [۱۶] اثر نانوذرات SiO₂ را بر بلورینگی واکس و رفتار رئولوژیکی نفت خام که حاوی مقادیر مختلف آسفالتین و رزین بود را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که این بازدارنده‌ی نانو هیبریدی به عنوان مرکز هسته‌زایی عمل می‌کند و منجر به افزایش تعداد بلورهای واکس اما کاهش اندازه آن‌ها می‌شود. همچنین با افزایش میزان آسفالتین و رزین، دمای رسوب واکس نیز کاهش می‌یابد. محققان معتقدند که PPD نانو هیبریدی از تجمع آسفالتین جلوگیری می‌کند و باعث کمتر شدن بلورهای واکس می‌شود که منجر به افزایش ناچیز اندازه ذرات می‌شود [۱۶].

در مطالعه دیگر نورمن و همکاران [۱۷] اثر نانوذره SiO₂ پوشیده شده با پلی اوکتادسیل‌اکریلات را روی دمای ابری شدن و ویژگی‌های رئولوژی نفت خام را بررسی کردند. با استفاده از آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی و تصویربرداری میکروسکوپی، آن‌ها مشاهده کردند که نانوذرات کاملاً پوشیده از پلی اوکتادسیل اکریلات می‌توانند قدرت ژل را به میزان قابل توجهی کاهش دهند در حالی که PPD های نانو هیبریدی با روکش کم تأثیر زیادی روی استحکام ژل نمی‌گذارد. آن‌ها همچنین متوجه شدند که نانوذرات با پوشش کامل PPD، دمای تشکیل واکس را اندکی کاهش داده است، اما پوشش بیش از ۱۰۰٪ از این نانوذرات باعث کاهش معنی‌داری از نقطه ابری شدن نمی‌شود [۱۷]. بنابراین، این تحقیق با هدف تأثیر نانوذرات بر تبلور واکس و رفتار جریان نفت انجام می‌شود. برای این منظور، از نانوذره SiO₂ در این مطالعه استفاده شده است. استفاده از این نانوذره صرفاً به خاطر مقرون به صرفه بودن نیست بلکه سازگاری خوب آن با محیط نیز حائز اهمیت است. دمای تشکیل اولین بلور واکس (WAT)،

خواهد گرفت. به طور کلی، روش شیمیایی شامل دو حالت است: حلال‌ها و بازدارنده‌ها [۱۲]. با توجه به مقدار قابل توجه حلال مورد نیاز این روش غالباً پرهزینه‌ترین گزینه موجود است. بنابراین با وجود عملکرد بسیار مطلوب تنها در موقعیت‌های خاص به کار می‌روند. حلال‌ها اجزای سنگین نفت را در خود حل می‌کنند و سبب تأخیر در تشکیل رسوب می‌شوند یا تشکیل آن را به میزان زیادی کاهش می‌دهند. این گروه از ترکیبات بازدارنده هیدروکربن‌های آلی با وزن مولکولی متوسط هستند. ترکیبات آروماتیکی مانند تولون، زایلن و کروزن و نیز آلکان‌هایی نظیر پنتان، بوتان و هیدروکربن‌های ترکیب شده با کلر نظیر تتراکلرید کربن، دی‌سولفید کربن، تری‌کلرواتیلن و متیل اتیل کتون از حلال‌های متداول به شمار می‌روند [۱۳ و ۱۴]. در دهه گذشته مطالعه و کاربرد بازدارنده‌ها عموماً گسترش چشمگیری یافته است. بازدارنده‌ها معمولاً ترکیباتی پلیمری هستند که از بخش هیدروکربنی و یک قسمت قطبی تشکیل می‌شود. بخش هیدروکربنی موجب اتصال بازدارنده و پارافین می‌شود و قسمت قطبی با تغییر مورفولوژی بلور بر فرایند بلورینگی تأثیر می‌گذارد. از لحاظ عملیاتی و اقتصادی غالباً استفاده از مواد بازدارنده یکی از راه‌های مناسب جلوگیری از بلورینگی واکس است. از نظر عملیاتی و اقتصادی، استفاده از بازدارنده‌ها اغلب یکی از بهترین راه‌ها برای جلوگیری از تبلور واکس است. با توسعه فناوری نانو، از نانوذرات نیز در سال‌های اخیر به عنوان بازدارنده‌های شیمیایی در کاهش دمای WAT و بهبود دهنده جریان نفت استفاده شده است. با این حال، مطالعات کمی برای بررسی تأثیر نانوذرات بر میزان رسوب واکس انجام شده است. با افزودن نانوذرات به ترکیبات کاهنده، نقطه ریزش، خواص و مورفولوژی بلورهای واکس را می‌توان اصلاح کرد و ویژگی‌های جریان را بهبود بخشید. به نظر می‌رسد استفاده از نانوذرات در صنایع نفتی، به ویژه در مناطقی که دارای مشکل رسوب واکس هستند، می‌تواند روشی

جدول ۱ نتایج جداسازی اتمسفری نفت خام
Table 1 Results of crude oil Atmospheric separation

°API	Gas density	GOR (SCF/STB)	T (°F)
32.9	0.8670	1045.6	75.5

جدول ۲ نتایج آزمون سارا نفت خام
Table 2 Results of Sara crude oil test

Asphaltenes (mass %)	Resins (mass %)	Aromatics (mass %)	Saturates (mass %)
1.7	7.0	23.1	68.2

مورفولوژی بلور و رفتارهای رئولوژیکی نفت با استفاده از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC)، میکروسکوپ قطبی (POM) و گرانشنج اندازه گیری شد.

۲ بخش تجربی

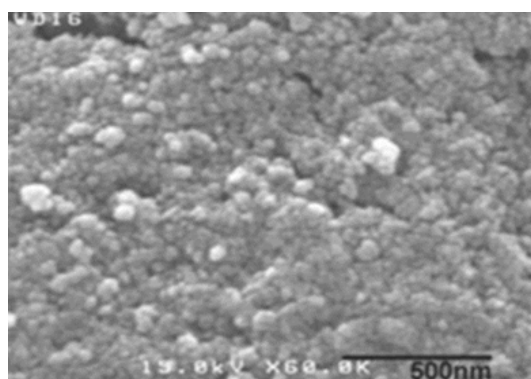
۱-۲ مواد

به منظور انجام آزمایش ها از نفت ناپایدار واقع در

می شود تا از ورود مواد لجن احتمالی جلوگیری به عمل آید. سپس عمل صافش توسط کاغذ صافی تکرار می شود تا از عدم وجود هرگونه مواد مضر در نفت خام اطمینان حاصل شود. در مرحله بعد، نانوذرات SiO_2 به طور جداگانه با نفت خام در غلظت های مختلف ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm مخلوط می شوند. نمونه تهیه شده توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۷۰۰ rpm به مدت ۲ ساعت هم زده می شود و سپس در دما ۳۰ درجه

جدول ۳ مشخصات نانوذره SiO_2
Table 3 characteristics of SiO_2 nanoparticles

Specification	Unit	SiO_2
BET specific surface area, ABET	(m^2/g)	73.705
Average particle size, dave	(nm)	30.72
Average pore diameter, dBET	(nm)	20.78
Total pore volume of pores	(cm^3/g)	0.3829



شکل ۱ تصویر میکروسکوپی نانوذره SiO_2
Figure 1 Microscopic image of SiO_2 nanoparticles

جنوب غربی ایران استفاده شده است. خواص کلی سیال نفتی در جدول ۱ و جدول ۲ نشان داده شده است. نانوذره SiO_2 در مرکز نانو پژوهشگاه صنعت نفت تهران سنتز شده است. خواص کلی این نانوذره در جدول ۳ و تصاویر میکروسکوپی آن ها نیز در شکل ۱ آمده است.

سانتی گراد به مدت ۱ ساعت در حمام فراصوت قرار می گیرد تا یک محلول با پراکندگی پایدار تشکیل شود. در نهایت نمونه به منظور استفاده در آزمون ها به دست می آید.

۲-۳ دستگاه ها

۲-۳-۱ آزمون گرماسنجی پویشی

از آزمون DSC حرارتی برای بررسی اثر نانوذرات SiO_2 بر دمای تشکیل اولین بلور واکس (WAT) در

جدول ۴ غلظت های مختلف نانوذره SiO_2
Table 4 Different concentrations of SiO_2 nanoparticles

Nanoparticle	Value (ppm)		
SiO_2	250	500	1000

۲-۲ آماده سازی نمونه

ابتدا نفت خام با صافی استوانه ای ۰/۵ میکرون صاف

FESEM TESCAN MIRA3 انجام می‌شود.

۲-۳-۵ پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) رسوبات واکس توسط پراش‌سنج پرتو ایکس XRD Rigaku Ultima IV با تابش ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) Cu LFF به‌دست می‌آید. ابتدا واکس‌های موجود در نمونه‌های نفتی توسط BP ASTM 237 استخراج و پس از خشک‌شدن در دستگاه قرار می‌گیرند. الگوهای پراکندگی در محدوده زوایای مربوط به 2θ از ۱۰ تا ۸۰۰ ثبت می‌شوند.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی

همان‌طور که در قسمت ۲-۳-۱ گفته شد در این آزمون، ماده نمونه که در این پژوهش منظور نفت خام خالی (بدون نانوذره) و نمونه‌های نفتی حاوی نانوذرات SiO_2 در سه غلظت ۵۰۰، ۲۵۰ و ۱۰۰۰ ppm هرکدام به‌طور جداگانه در ظرف نمونه در درون دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی قرار می‌گیرند. هرکدام از ظرف‌های ماده نمونه و ماده مرجع به ترموکوپل و گرم‌کن‌های جداگانه‌ای مجهز است. دمای هر دو نمونه باید یکسان نگهداشته شود. انرژی‌ای که صرف یکسان نگه‌داشتن دمای نمونه و دمای مرجع می‌شود به‌دلیل تفاوت در ظرفیت گرمایی ماده نمونه و ماده مرجع متفاوت است و تفاوت این میزان انرژی بر حسب دما رسم می‌شود. هدف ما از این آزمون تشخیص دمای تشکیل اولین بلور (WAT) است بنابراین نمونه‌های نفتی تحت فرایند خنک‌سازی قرار می‌گیرند. در حین سردشدن، در نزدیکی دمای تشکیل اولین بلور واکس (WAT)، تغییر آنتالپی محسوسی در نمودار دیده می‌شود که نشان‌دهنده تغییر در ظرفیت گرمایی نمونه‌ها است. بدین معنی که نمونه‌های نفتی در آستانه تغییر فاز از فاز مایع به فاز جامد هستند. برای نمونه‌های نفتی، با توجه به ساختار شیمیایی نفت خام که دارای بخش آمورفی هستند، تغییر فاز در نمودارهای مربوط فقط به‌صورت یک شکست در نمودار دیده می‌شود؛ درحالی‌که برای مواد با درصد بلورینگی بالا، ناحیه‌هایی به شکل قله و دره نیز باید در حین تغییر فاز دیده شوند. از آنجایی که هدف ما از مطالعه نانوذرات SiO_2 تأثیر این نانوذرات روی بلورینگی و جریان‌پذیری نفت خام است؛ بنابراین آزمون DSC را مبنای کار قرار داده‌ایم. دمای ظهور اولین بلور (WAT)، دمایی است که در آن اولین بلور دیده می‌شود و پارامتری کلیدی برای ادامه بلورینگی واکس تا رسیدن به فاز جامد خواهد بود. بنابراین اولین دمایی که در آن نمودار دچار انحراف شود را به‌عنوان (WAT) در نظر می‌گیریم. شکل ۲ نمودار شار گرمایی - دما برای نمونه

نمونه‌های نفت خام استفاده می‌شود. آزمون DSC بر روی دستگاه گرماسنج Perkin Elmer 8000 انجام می‌شود. کالیبراسیون دستگاه با استفاده از استانداردهای ایندیوم انجام می‌شود. هر نمونه (بین ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم) ابتدا در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۱۲۰ دقیقه حرارت داده می‌شود و سپس در محدوده دمایی ۹۰ تا ۱۰- درجه سانتی‌گراد با سرعت ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه خنک می‌شود.

۲-۳-۲ میکروسکوپی نوری قطبی

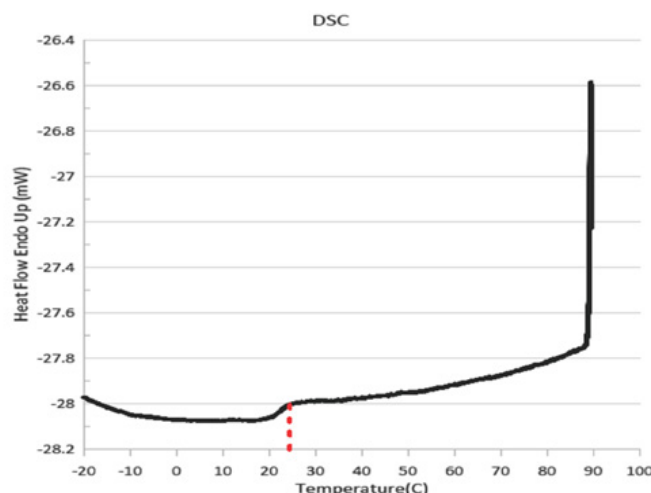
میکروسکوپی نوری قطبی برای تشخیص اولین بلور تشکیل‌شده و به دست آوردن دمای تشکیل اولین بلور استفاده می‌شود. علاوه بر این، CPM امکان نظارت بر رشد بلور واکس و ساختار و مورفولوژی آن‌ها را فراهم می‌کند. بنابراین در این کار از میکروسکوپ قطبی (OLYMPUS BX51) با دوربین ۵ پیکسلی برای ارزیابی WAT و همچنین به دست آوردن شکل و اندازه بلورها استفاده شده است. نمونه‌ها ابتدا به مدت ۶۰ دقیقه تا دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شوند و تا ۵- درجه سانتی‌گراد با سرعت ۰/۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه خنک می‌شوند. در نهایت تصاویر ساختار بلورهای واکس برای مطالعات مذکور تحلیل شده است.

۲-۳-۲ گرانوسنج

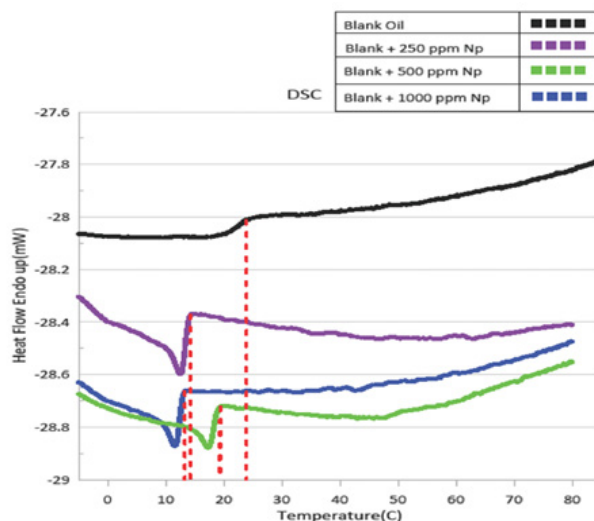
به‌منظور آزمون تغییرات رفتار رئولوژیکی نمونه نفت خام با دما، از گرانوسنج Physica MCR301 استفاده شده است. برای این منظور ابتدا نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰۰۰ دور در دقیقه توسط همزن گرم می‌شوند تا تمام بلورهای واکس تشکیل‌شده حل شده و در نهایت روی گرانوسنج بارگذاری می‌شوند تا آزمایش شروع شود. گرانیروی هر نمونه در دماهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد و در تنش‌های برشی مختلف ۰/۰۱، ۰/۱۰ و ۱/۰۰ دور در دقیقه به دست می‌آید.

۲-۳-۲ میکروسکوپی الکترونی پویشی

از FESEM برای مطالعه ساختار و مورفولوژی بلورهای واکس و برهم‌کنش آن‌ها با نانوذرات استفاده می‌شود. برای این منظور ابتدا واکس موجود در نمونه‌های نفتی توسط استاندارد BP ASTM 237 استخراج می‌شود و در مرحله بعد واکس‌های پارافینی را در کوره خشک می‌کنند تا به ساختار مواد آسیبی نرسد. سپس نمونه‌ها در دستگاه قرار می‌گیرند تا توسط میکروسکوپ FESEM آزمایش شوند. آشکارساز EDAX برای درک بهتر حضور نانوذرات در واکس پارافینی و همچنین توزیع و غلظت آن‌ها استفاده می‌شود. هنگامی که FESEM با آشکارساز EDAX متصل می‌شود، پرتو ایکس می‌تواند به‌عنوان سیگنالی خاص برای تولید اطلاعات شیمیایی استفاده شود. این روش تصویربرداری توسط میکروسکوپ



شکل ۲ نمودار گرماسنجی پویشی تفاضلی نفت خام بدون نانوذره
Figure 2 DSC cooling curve of untreated crude oil



شکل ۳ نمودار گرماسنجی پویشی نفت خام بدون افزودنی و نفت خام حاوی نانوذره SiO_2 (سیاه) نفت خام بدون افزودنی، (آبی) ۱۰۰۰، (سبز) ۵۰۰، (بنفش) ۲۵۰

Figure 3 DSC cooling curves of crude oil with different concentrations of 250 (purple), 500 (green) and 1000 (blue) ppm nanoparticle

غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm به ترتیب برابر با ۱۵، ۱۹/۵ و ۱۴/۵ می‌باشد. بدین ترتیب نانوذره SiO_2 در مقایسه با نفت خام بدون افزودنی توانسته است میزان WAT را به ترتیب ۱۰، ۵/۵ و ۱۰/۵ درجه سانتی‌گراد کاهش دهد.

به‌طور کلی از نتایج بالا مشاهده می‌شود که همواره با افزایش غلظت نانوذرات، میزان WAT کاهش نمی‌یابد بلکه غلظت بهینه‌ای وجود دارد که با فاصله گرفتن از آن غلظت، میزان WAT افزایش می‌یابد. برای نانوذره SiO_2 غلظت ۱۰۰۰ ppm با پایین آوردن دمای WAT تا دمای ۱۴/۵ درجه سانتی‌گراد، بهترین عملکرد را داشته است البته با توجه به هزینه‌های

نفت خام بدون نانوذره را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه نفت خام بدون نانوذره دمای تشکیل اولین بلور واکس ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. نشانگر قرمز رنگ برای تشخیص بهتر دما به کار رفته است.

بعد از اضافه کردن نانوذره SiO_2 به نفت خام و انجام آزمون DSC نتایج قابل توجهی نسبت به کاهش دمای تشکیل اولین بلور واکس (WAX) به دست آمد که در شکل ۳ قابل مشاهده است.

همان‌طور که از نمودار ۳ مشخص است نانوذره SiO_2 تأثیر بسزایی بر کاهش WAT نفت خام داشته است. میزان WAT در نمونه‌های نفتی حاوی نانوذره SiO_2 برای

نتایج آزمون میکروسکوپی نوری قطبی برای غلظت‌های بهینه نانوذرات نیز تأییدکننده نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی است. یعنی دماهای به‌دست آمده در این دو آزمون تقریباً یکسان بوده‌اند؛ هرچند نتایج به‌دست آمده از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی به دلیل دخالت نداشتن نیروی انسانی (اپراتور) در حین آزمایش و در نتیجه آزمایش، قابل استنادتر است. نتیجه دیگری که می‌توان از آزمون میکروسکوپی نوری قطبی گرفت، تغییر در ساختار و مورفولوژی بلورهای واکس است. بدین منظور فرایند خنک‌سازی

تولید، غلظت ۲۵۰ ppm با کاهش دمای WAT تا دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب می‌شود.

سه سازوکار متفاوت برای تأثیر نانوذرات اضافه‌شده به نفت خام به‌منظور کاهش دمای ابری‌شدن (WAT) وجود دارد: ۱- اگر اندازه نانوذرات از هسته‌های بلوری ایجاد شده بزرگ‌تر باشد، نانوذرات با توجه به سطح به حجم بالا و تخلخل مناسب شروع به جذب فیزیکی هسته‌های بسیار کوچک بلورهای واکس می‌کنند. با جذب هسته‌های پارافینی به نانوذرات، این هسته‌ها

جدول ۳ مساحت سطح، قطر حفرات و حجم حفرات کاتالیزورها با مقادیر مختلف بارگذاری منگنز
Table 3 Surface area, pore diameter and pore volume of catalysts with different amounts of manganese loading

	WAT (°C)	Value (ppm)
Crude Oil- SiO_2	15	250
	19.5	500
	14.5	1000

نمونه‌های نفتی تا دمای صفر درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد تا تصاویر گویاتری از بلورهای واکس نفتی در حضور و عدم حضور نانوذرات در نفت به‌دست آید.

همان‌طور که از تصاویر شکل ۵ قابل مشاهده است، در حالت بدون نانوذرات (شکل ۵ a)، تعدادی بلورهای دیسک‌مانند و سنگدانه‌های بزرگ واکسی میله‌مانند وجود دارد که به‌راحتی قادر به تشکیل ساختارهای شبکه‌ای و در نتیجه ساختار فیزیکی ژل‌مانند هستند. بعد از اضافه کردن نانوذرات، بلورهای واکس در ساختارهای فشرده‌تر به ذرات کروی تبدیل می‌شوند و تعداد آن‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. درواقع نانوذرات با افزایش تعداد هسته‌های بلوری اما در اندازه‌های کوچک‌تر، بلورهای واکس را اصلاح کرده‌اند و مانع از تشکیل تجمعات بزرگ‌تر از بلورهای واکس شده‌اند. تغییر مورفولوژی بلورهای واکس از دیسک‌مانند به کروی می‌تواند به کاهش تجمع بلورهای واکس کمک کند و در نهایت باعث کاهش نقطه WAT شود.

۳-۳ نتایج آزمون گرانیروی

گرانیروی، ویژگی مهمی در تجزیه و تحلیل رسوب واکس است که می‌تواند نقش مهمی در توانایی جریان نفت خام داشته باشد. در این آزمون به بررسی تأثیر نانوذرات بر روی گرانیروی نفت خام در سرعت‌های برشی متفاوت و دماهای متفاوت پرداخته شده است.

شکل ۶ سه پارامتر گرانیروی، دما و سرعت برشی را در کنار یکدیگر در ۳ نرخ برشی متفاوت ۰/۱، ۰/۱، ۰/۱ و ۱ نشان می‌دهد. هدف از نرخ برش پایین، مطالعه نفت خام در حالت نزدیک به سکون و در نرخ برشی

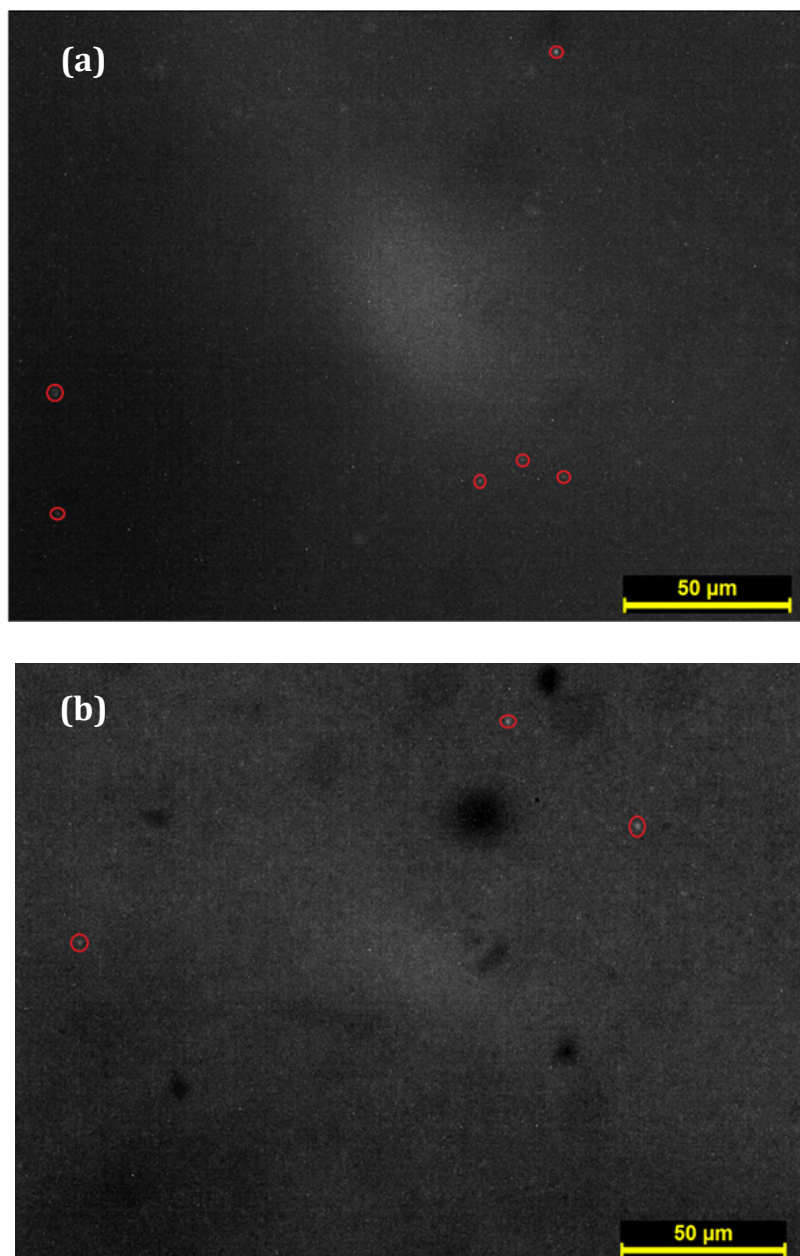
غیرفعال شده و توانایی رشد آن‌ها گرفته می‌شود. درواقع بدین صورت که هسته‌ها در بین حفرات سطح نانوذرات به دام می‌افتند بنابراین هسته‌های کم‌تری برای فرایند رشد بلوری در دسترس خواهد بود.

۲- اگر اندازه نانوذرات از اندازه هسته‌های بلوری کوچک‌تر باشد، نانوذرات بدون اینکه هسته‌های بلوری را جذب کنند، اطراف هسته را احاطه می‌کنند و مانع از جذب هسته‌های بلوری به یکدیگر می‌شوند. در نتیجه تشکیل هسته‌های بزرگ‌تر جلوگیری می‌شود و فرایند رشد بلوری (طبق نظریه تجمع aggregation) متوقف می‌شود. در این حالت نانوذرات در واقع به‌عنوان عامل تثبیت‌کننده عمل می‌کنند.

۳- اگر اندازه نانوذرات و هسته‌های پارافینی تشکیل شده تقریباً یکسان باشد، نانوذرات به‌عنوان مراکز هسته‌زایی عمل می‌کنند و باعث می‌شوند در یک غلظت یکسان از پارافین، تعداد هسته‌های بیش‌تر اما در اندازه‌های کوچک‌تری ایجاد شود تا از تشکیل هسته‌های بزرگ‌تر جلوگیری کرده و به نوعی از شروع فرایند رشد بلوری تحت نظریه رشد همگن یا همان نفوذ مولکولی جلوگیری می‌کنند.

۳-۲ نتایج آزمون میکروسکوپی نوری قطبی

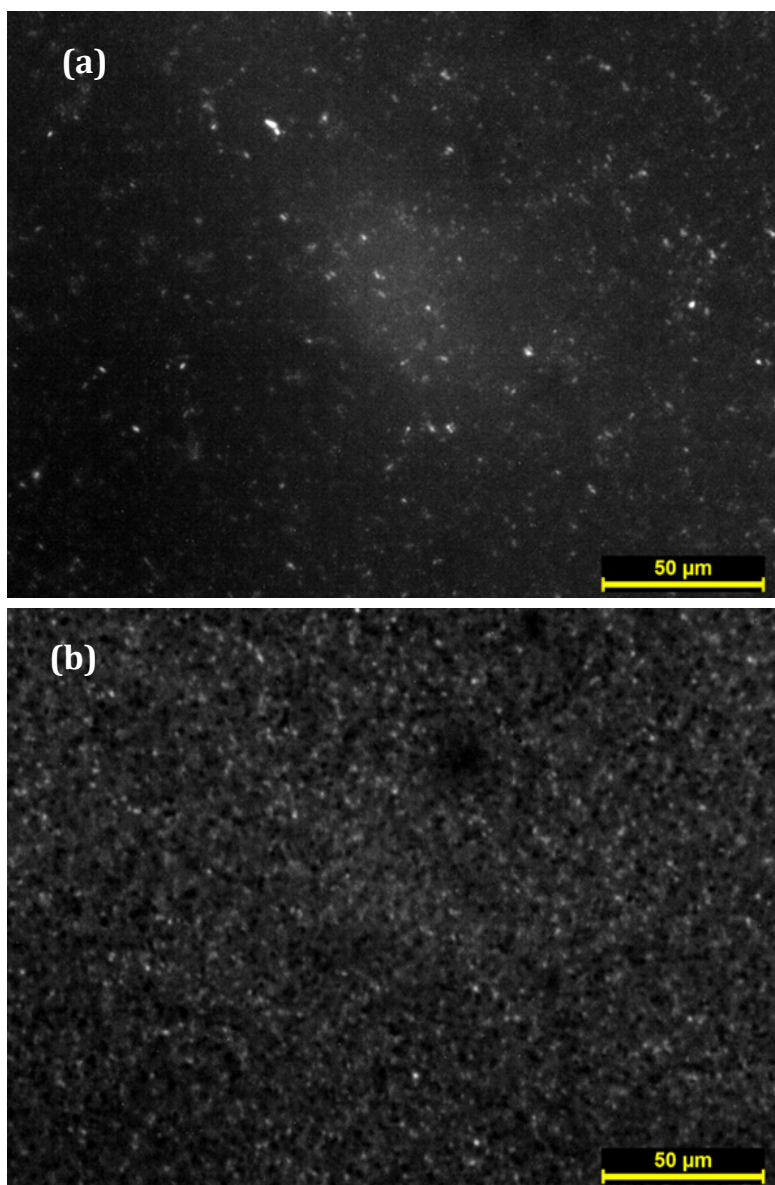
در این آزمون ابتدا به‌منظور تأیید نتایج به‌دست آمده از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی انجام می‌شود. بنابراین تصاویر ۴ توسط میکروسکوپ نوری قطبی در نقطه پیدایش اولین بلور واکس در غلظت‌های بهینه نانوذرات SiO_2 ثبت شده است. بدین منظور برخی از هسته‌های اولیه توسط نشانگر قرمز مشخص شده است.



شکل ۴ نتایج آزمون میکروسکوپی نوری قطبی نانوذرات در غلظت بهینه در نقطه WAT (a) نفت خالی (b) نفت + SiO_2
Figure 4 CPM images of crude oil at WAT: (a) Blank oil (b) oil+ SiO_2

غیرنیوتنی تغییر می‌دهد. نمودارهای a، b، c و d در شکل ۶ به ترتیب گرانیروی نمونه نفت خام بدون نانوذرات و نمونه‌های نفت حاوی نانوذرات را در دمای ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. به‌طور کلی، در همه دماها و سرعت برشی‌های متفاوت، نانوذرات SiO_2 تأثیر منفی بر گرانیروی داشته‌اند. اثرات تغییرات دما قابل توجه نیست و تنها تفاوت در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد است که در واقع دمای پایین‌تر از WAT نمونه‌ها است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که اثر دما بیشتر از اثر افزودن ذرات نانو در دمای زیر WAT است و با کاهش دما گرانیروی افزایش می‌یابد. در دماهای بالاتر از WAT، تأثیر دما و اثر افزودن نانوذرات به نفت خام در یک

متوسط و زیاد برای مطالعه نفت خام در خطوط انتقال نفت است. افزایش دما، به نوبه خود، گرانیروی مایعات (نفت خام) را کاهش می‌دهد، که باعث تغییرات در خصوصیات رئولوژیکی نفت خام می‌شود. هنگامی که دمای نفت خام به زیر دمای تشکیل اولین بلور واکس (WAT) می‌رسد، بلورهای واکس شروع به تعامل با یکدیگر می‌کنند و شبکه سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند که در نهایت منجر به پیوند اجزای سبک‌تر نفت خام می‌شود. این موضوع به نوبه خود منجر به به‌دام انداختن نفت می‌شود و بنابراین گرانیروی نفت خام و افت فشار در خطوط انتقال را افزایش می‌دهد. بدیهی است که فرایند سرد شدن، تأثیر منفی بر میزان جریان نفت خام دارد و رفتار رئولوژیکی آن را به رفتار



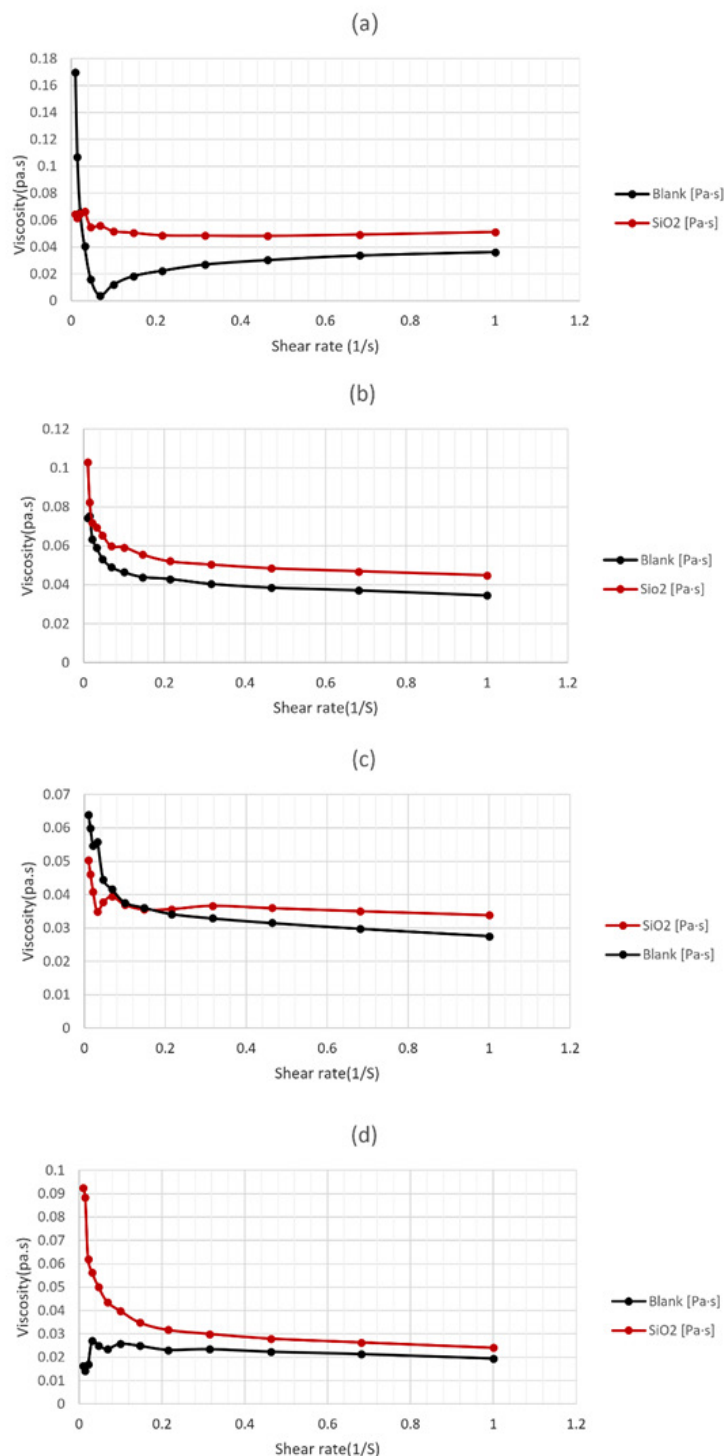
شکل ۵ نتایج آزمون میکروسکوپی نوری نانوذرات در غلظت بهینه در دمای صفر درجه سانتی‌گراد (a) نفت خالی (b) نفت+ SiO_2
Figure 5 CPM images of crude oil at temperature of 0 °C: (a) Blank oil (b) oil+ SiO_2

است. زاویه هر قله می‌تواند نشان‌دهنده فاصله صفحات -باشد و شدت هر قله می‌تواند به نوع، تعداد و ترتیب اتم‌ها در همان صفحه مربوط باشد. همان‌طور که از نمودار پرتو X مشاهده می‌شود ساختار آمورف رسوب واکس نفت خام نمایه غالب و قابل مشاهده است. قله در زاویه $21/4^\circ$ نشان‌دهنده صفحه بلوری (110) در واکس نفتی خالی است [۱۸] که در تمامی نمونه‌های دیگر حاوی نانوذرات دیده می‌شود و نانوذرات SiO_2 نتوانسته‌اند باعث تغییر در ساختار شیمیایی رسوب واکس نفت خام بشوند. همچنین قله پهن $41/08^\circ$ عیناً در نمونه‌های واکس حاوی نانوذرات تکرار شده است. این می‌تواند به این معنی باشد که پیوند شیمیایی بین نانوذرات و واکس برای تولید الگوی دیگری ایجاد نشده است [۱۸]. با این وجود تغییرات شدت پراش در

راستا هستند و گرانشی را کاهش می‌دهند. در مورد تغییر نرخ برشی می‌توان گفت که در نرخ‌های برشی بالاتر از $0/1$ ، نمودار گرانشی - سرعت برشی برای همه نمونه‌ها تقریباً خط ثابت است. این مسئله را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که افزودن نانوذرات در خطوط انتقال نفت خام با سرعت برشی بالاتر از $0/1$ نمی‌تواند تغییرات قابل توجهی در گرانشی داشته باشد. در حالی که از سرعت برشی $0/1$ به سمت سرعت برشی‌های پایین‌تر، تغییرات گرانشی کاملاً محسوس است. به‌عنوان نتیجه کلی، به‌طور میانگین، تأثیر نانوذرات بر گرانشی، کمتر از اثر دما و سرعت برشی است.

۳-۴ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

در نمودار XRD، هر قله نشان‌دهنده یک صفحه بلوری



شکل ۶ نتایج آزمون گرانی-سرعت برشی در دماهای مختلف (a) 10 °C، (b) 15 °C، (c) 20 °C، و (d) 30 °C
Figure 6 Apparent viscosity of waxy oils versus shear stress at different shear rate: (a) 10 °C, (b) 15 °C, (c) 20 °C, and (d) 30 °C

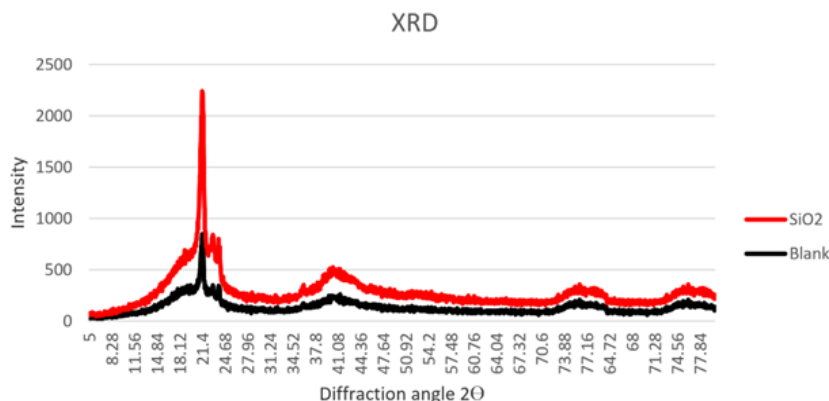
خام بدون مواد افزودنی و با مواد افزودنی (نانوذرات) را نشان می‌دهد.

۳-۵ نتایج آزمون میکروسکوپی الکترونی پوشی

با استفاده از این آزمون می‌توان نتایج به‌دست آمده در آزمون XRD را تأیید کرد زیرا تحلیل EDAX (نقشه‌برداری) علاوه بر تشخیص عناصر شیمیایی

تنها قله ساختار کاملاً محسوس است و این می‌تواند وجود نانوذرات در واکس را نشان دهد، بنابراین پرتوهای پراکنده‌شده توسط اتم‌های نانوذرات SiO_2 و رسوب واکس اثر متقابل با یکدیگر دارند و شدت اوج را در همان صفحه را افزایش داده‌اند.

شکل ۷ نمودار XRD رسوبات واکس حاصل از نفت

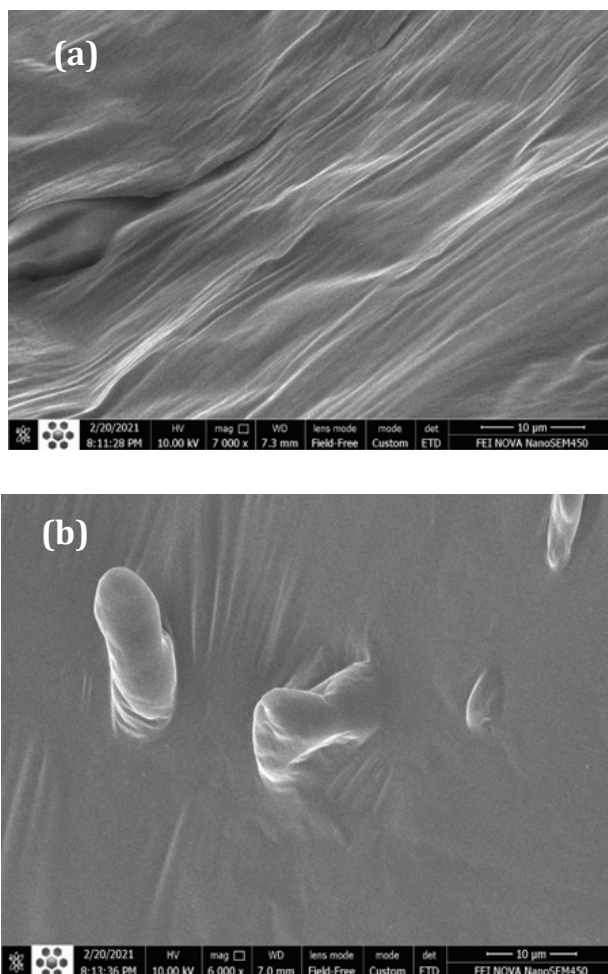


شکل ۷ آزمون پراش پرتو ایکس رسوب واکس نمونه های نفتی
Figure 7 XRD patterns of wax deposits for untreated crude oil and treated crude oil with nanoparticles.

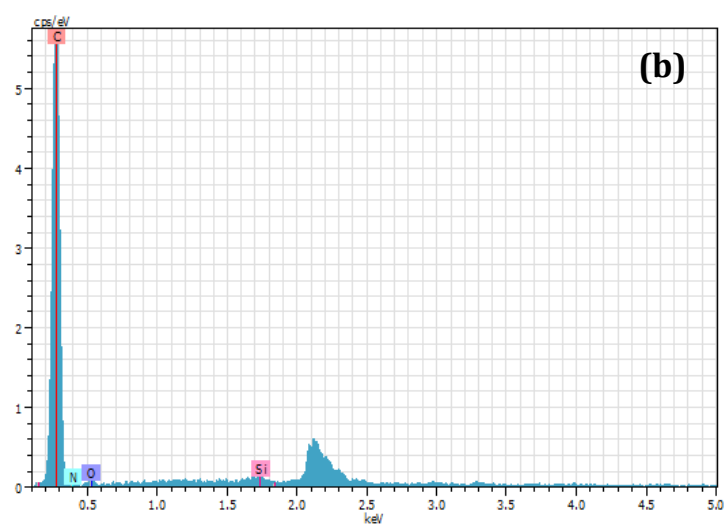
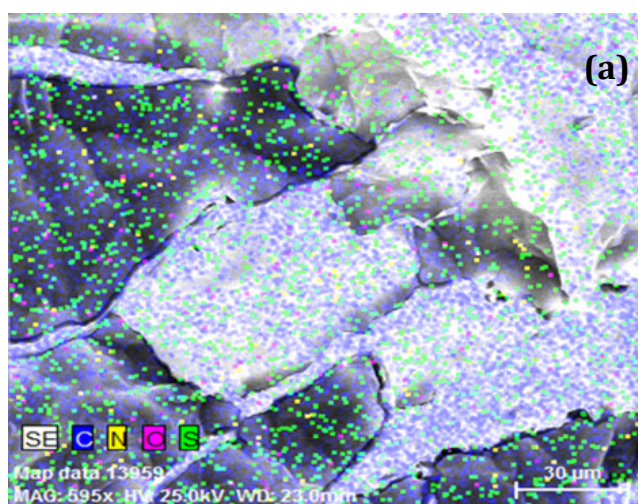
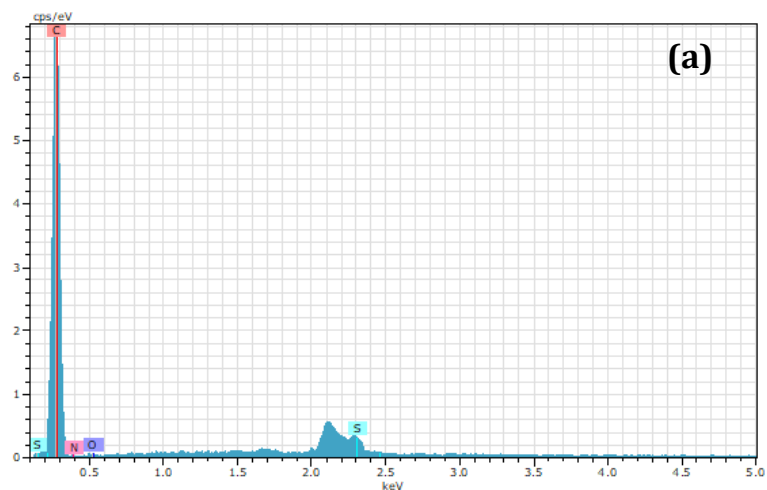
بدون نانوذرات و نمونه های حاوی نانوذرات را نشان می دهد. به دلیل گرم شدن بیش از حد رسوب توسط تفنگ الکترونی و احتمال ذوب شدن آن، بزرگ نمایی بیش تر نمونه های واکس امکان نداشت. شکل (a) ۸ تصویر واکس پارافینی خالی (بدون افزودنی) را نشان می دهد که همان طور که مشخص است فقط یک

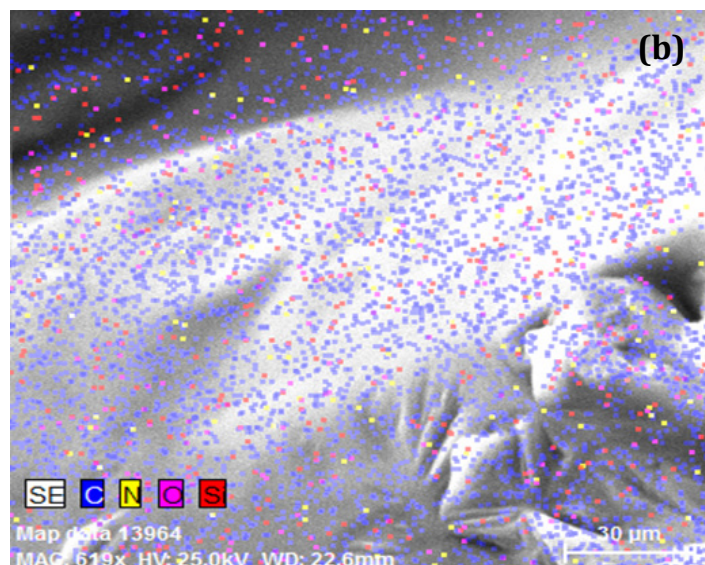
موجود در رسوب واکس، توزیع و پراکندگی عناصر موجود در نمونه ها را نیز نشان می دهد. بنابراین، دلیل خوبی برای توجیه تأثیر نانوذرات در کاهش WAT است، زیرا وجود نانوذرات در رسوب واکس به همین معنی است.

شکل ۸ تصاویر FESEM رسوب واکس نمونه نفتی



شکل ۸ تصاویر FESEM رسوب واکس نمونه نفتی بدون نانوذرات و حاوی نانوذرات (a) نفت خالی و (b) نفت + SiO_2
Figure 8 FESEM images of wax deposits: (a) untreated crude oil, (b) treated crude oil with SiO_2 nanoparticles





شکل ۹ تصاویر EDAX و Mapping رسوب واکس نمونه ی نفتی بدون نانوذرات و نمونه های حاوی نانوذرات (a) نفت خالی و (b) نفت + SiO_2
Figure 9 EDAX image with mapping of wax deposits: (a) for untreated crude oil without nanoparticles, (b) for treated crude oil with SiO_2

۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ به نمونه نفت خام نتایج قابل قبولی به دست آمد. این نانوذره در غلظت های ۲۵۰ ppm، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ دمای WAT نمونه نفت خام را به ترتیب تا دمای ۱۵، ۱۹/۵ و ۱۴/۵ درجه سانتی گراد کاهش داده است. از میان موارد بالا، غلظت ۱۰۰۰ ppm از نانوذره SiO_2 بالاترین بازده را در کاهش دمای WAT داشته است البته با توجه به هزینه های تولید، می توان غلظت ۲۵۰ ppm با ۰/۵ درجه سانتی گراد اختلاف با غلظت ۱۰۰۰ ppm به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفت. دلیل کاهش دمای WAT نفت خام در حضور نانوذرات به تقابل نانوذرات و هسته های بلوری واکس با توجه به تفاوت اندازه آن ها بر می گردد. طبق آزمون میکروسکوپی نوری قطبی نتایج به دست آمده در مورد WAT نمونه های نفتی تأیید شد و همچنین ساختار دیسک مانند بلورهای واکس بعد از افزودن نانوذرات به سمت ساختارهای کروی مانند سوق داده شد و این عملکرد می تواند نتیجه هسته زایی نانوذرات برای بلورهای واکس باشد که باعث کاهش سایز بلورهای واکس می شوند. در آزمون گرانش سنجی به طور کلی، در همه دماها و سرعت برشی های متفاوت، نانوذرات SiO_2 تأثیر منفی بر گرانشی نداشته اند. اثرات تغییرات دما قابل توجه نیست و تنها تفاوت در دمای ۱۰ درجه سانتی گراد است که در واقع دمای پایین تر از WAT نمونه ها است. به عنوان نتیجه کلی، به طور میانگین، تأثیر نانوذرات بر گرانشی کمتر از اثر دما و سرعت برشی است. نتایج به دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس رسوب واکس نمونه های نفتی حاکی از آن است که پیوند شیمیایی بین نانوذرات و مولکول های واکس رخ نداده است زیرا باعث تغییر در صفحات بلوری واکس نشده است بلکه تنها در شدت قله تأثیر داشته است که

ساختار لایه ای-توده ای است. با اضافه شدن نانوذرات به آن طبق شکل (b) ۸، سطح صاف و لایه ای واکس با برخی ریزدانه ها و ذرات به وضوح قابل مشاهده است که می تواند از تعامل فیزیکی نانوذرات با واکس اطمینان حاصل کند. بنابراین تجزیه و تحلیل آزمون FESEM واکس پارافینی ۸ (b) ادغام نانوذرات SiO_2 را در ماتریس پارافین نشان می دهد.

برای درک بهتر پراکندگی نانوذرات افزودنی در واکس از آزمون EDAX و Mapping استفاده شده است.

شکل ۹ (a) تصویر Mapping نمونه واکسی از نمونه نفت خالی (بدون حضور نانوذرات) را با آزمون EDAX نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، ترکیبات اصلی نفت خام (C، O، N و S) را هر یک با رنگ جداگانه نمایش داده است. شکل ۹ (b) تصویر Mapping از رسوب واکس همان نمونه نفت در حضور نانوذرات SiO_2 را نشان می دهد. نقاط قرمز نشان دهنده وجود نانوذرات SiO_2 در رسوب واکس است. این بدان معنی است که علاوه بر عناصر شیمیایی (C، N، O، S)، عنصر شیمیایی Si نیز وجود دارد که نشان دهنده نانوذرات SiO_2 است. دلیل وجود برخی عناصر غیرمرتبط خطای انسانی مربوط به اپراتور دستگاه یا شرایط حین استخراج واکس از نفت خام است.

۴ نتیجه گیری

طبق آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی، دمای WAT نفت خام بدون افزودنی ۲۵ درجه سانتی گراد به دست آمد. هرچند که نتیجه به دست آمده از آزمون میکروسکوپی نوری قطبی نیز تأییدی بر همین مسئله بود. با افزودن نانوذرات SiO_2 در ۳ غلظت ppm

شدن نانوذرات به آن سطح صاف و لایه‌ای واکس با برخی ریزدانه‌ها و ذرات به وضوح قابل مشاهده است که می‌توان از تعامل فیزیکی نانوذرات با واکس اطمینان حاصل کرد.

این می‌تواند بیانگر تقابل صرفاً فیزیکی بین نانوذرات و بلورهایی باشد که باعث کاهش دمای WAT نفت خام شده است. طبق آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی نیز مشخص است که رسوب واکس بدون نانوذرات دارای فقط یک ساختار لایه‌ای-توده‌ای است. با اضافه

مراجع

- [1] Basher N.A. and Abdulkhabeer A., Synthesis of Novel Demulsifier Nano-Materials and Their Application in the Oil Industry, *Materials Today: Proceeding*, 49, 2842–2850, 2022.
- [2] Guevara Z., Sebastian A., and Dumon F.C., Economy-Wide Impact of Conventional Development Policies in Oil-Exporting Developing Countries: The Case of Mexico, *Energy Policy*, 161, 112679, 2022.
- [3] Speight J.G., Asphaltenes and the Structure of Petroleum, in: *Petroleum Chemistry And Refining*, 117–134, 2020.
- [4] Das D.D., Cannella W.J., McEnally C.S., Mueller C.J., and Pfefferle L.D., Two-Dimensional Soot Volume Fraction Measurements in Flames Doped with Large Hydrocarbons, *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, 871–879, 2017.
- [5] Zhao H., Xu J., Li T., Wang T., Wei X., Xu Y., Li L., and Guo X., Effect of Heteroaromatic Pendants in Comb Copolymers on Paraffin Crystallization and Cold Flow Ability of Crude Oil, *Energy & Fuels*, 30, 5398–5403, 2016.
- [6] Theyab M.A., Wax Deposition Process: Mechanisms, Affecting Factors and Mitigation Methods, *Open Access Journal of Science*, 2, 112–118, 2018.
- [7] Lee H.S., Computational and Rheological Study of Wax Deposition and Gelation in Subsea Pipelines, University of Michigan, Ph.D. Dissertation, 2008.
- [8] Dantas Neto A.A., Gomes E.A.S., Barros Neto E.L., Dantas T.N.C., and Moura C.P.A.M., Determination of Wax Appearance Temperature (Wat) in Paraffin/Solvent Systems by Photoelectric Signal and Viscosimetry, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 3, 149–157, 2009.
- [9] Amiri-Ramsheh B., Safaei-Farouji M., Larestani A., Zabihi T., and Hemmati-Sarapardeh A., Modeling of Wax Disappearance Temperature (WDT) Using Soft Computing Approaches: Tree-Based Models and Hybrid Models, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109774, 2022.
- [10] Wei L., Li D., Liu C., He Z., and Ge Y., Study of Wax Deposition Pattern of High Wax-Bearing Crude Oil Based on Cold Finger Experiment, *Processes*, 10, 103, 2022.
- [11] Li W., Zhang H., Li H., and Wang W., A Promising Flow Assurance Application of Superparamagnetic Nanoparticle Heating for Wax Removal in Offshore Pipeline and Production Tubing: Mechanism and Simulation, *SPE Journal*, 27, 1597–1606, 2022.
- [12] Al-Yaari M., Paraffin Wax Deposition: Mitigation & Removal Techniques, Paper presented at the SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium, Dhahran, Saudi Arabia, March 2011.
- [13] Behbahani T.J., Dahaghin A., and Kashefi K., Effect of Solvent on Rheological Behavior of Iranian Waxy Crude Oil, *Petroleum Science and Technology*, 29, 933–941, 2011.
- [14] Afdhol M.K., Abdurrahman M., Hidayat F., Chong F.K., and Mohd Zaid H.F., Review of Solvents Based on Biomass for Mitigation of Wax Paraffin in Indonesian Oilfield, *Applied Sciences*, 9, 5499, 2019.
- [15] Yang F., Paso K., Norrman J., Li C., Oschmann H., and Sjöblom J., Hydrophilic Nanoparticles Facilitate Wax Inhibition, *Energy & Fuels*, 29, 1368–1374, 2015.
- [16] Song X., Yin H., Feng Y., Zhang S., and Wang Y., Effect of SiO_2 Nanoparticles on Wax Crystallization and Flow Behavior of Model Crude Oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 6563–6568, 2016.
- [17] Norrman J., Solberg A., Sjöblom J., and Paso K., Nanoparticles for Waxy Crudes: Effect of Polymer Coverage and the Effect on Wax Crystallization, *Energy & Fuels*, 30, 5108–5114, 2016.
- [18] Rao Z.H. and Zhang G.Q., Thermal Properties of Paraffin Wax-Based Composites Containing Graphite, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33, 587–593, 2011.