

روش‌های حذف و کنترل رسوب واکس در صنایع نفت

علیرضا سلیمانی نظر*، سید نواب صالحی

گروه مهندسی شیمی - دانشگاه اصفهان

*asolaimany@eng.ui.ac.ir

n-salehi@eng.ui.ac.ir

چکیده

کریستالیزاسیون و رسوب ترکیبات واکسی منجر به بروز مشکلات زیادی در مراحل تولید، انتقال، ذخیره‌سازی و انجام فرایندهای مختلف مربوط به نفت خام و یا مشتقات آن می‌شود. شرکت‌های نفتی در سراسر دنیا به دلیل کاهش تولید، هزینه‌های مواد شیمیایی مورد نیاز، انسداد خطوط لوله و افزایش انرژی مصرفی ناشی از ایجاد رسوبات، سالانه میلیاردها دلار زیان می‌بینند. با کاهش ذخایر موجود و افزایش بهره‌برداری از مخازن نفت‌های سنگین و مخازن نفتی دور از ساحل، استفاده از روش‌های جدید و کارآمد برای رفع این مشکلات به یک ضرورت تبدیل شده است. در این مقاله به روش‌های مختلف و روزآمد کنترل و حذف رسوبات واکسی پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: رسوب واکس، نفت خام، کنترل و حذف رسوب

مقدمه

واکسی، بروز موقعیت‌های وخیم راه‌اندازی جریان پس از یک دوره توقف [۷] و پیچیده شدن فرایندهای مربوط به مشتقات نفتی نظیر سوخت‌های دیزل، روغن‌های روان‌کننده و سوخت‌های سنگین [۸]. اصلی‌ترین مشکل واکس رسوب و رشد لایه‌های کریستالی بر روی دیواره لوله‌های انتقال است [۹].

تولید نفت از میادین محتوی نفت واکسی بسیار پرهزینه است. هزینه‌های مربوط به عایق‌سازی در این میادین پنجاه درصد بیش از انواع متداول می‌باشد. به کارگیری مواد شیمیایی با غلظت ۱۰۰ppm به منظور جلوگیری از رسوب هزینه‌ای برابر با ۵ دلار به ازای هر بشکه در بر دارد. هزینه کنترل رسوب واکس در سال ۱۹۶۹ در کشور آمریکا معادل ۵ میلیون دلار و در سال ۱۹۹۵ برای صنایع نفت هند بالغ بر ۲۰ میلیون دلار بوده است. پاک‌سازی رسوب از خطوط انتقال نفت خصوصاً خطوط زیر دریا از لحاظ تکنیکی بسیار دشوار و پرهزینه

*نگارنده مقاله

واکس پارافینی قسمت عمده رسوبات جامد انواع نفت خام را تشکیل می‌دهد [۱]. واکس‌ها مخلوطی از هیدروکربن‌های بلند زنجیر هستند که در دماهای پایین‌تر از دمای ذوب (حلالیت) خود متبلور می‌شوند. بخش عمده واکس‌ها را پارافین‌های خطی تشکیل می‌دهند [۲]. هر چند هیدروکربن‌های پارافینی خواص احتراقی مناسبی دارند [۳] و به خاطر محتوای گوگرد اندک خود از نظر زیست محیطی جالب توجه هستند [۴] ولی با ایجاد رسوبات واکسی به ترکیباتی در درآفرین تبدیل می‌شوند. معضلات ناشی از تشکیل رسوبات واکسی همواره گریبانگیر صنعت نفت بوده است [۵]. موارد زیر تنها بخشی از این مشکلات را نشان می‌دهند: صدمه زدن به سازندهای مخازن نفتی، گرفتگی لوله‌های تولید و خطوط انتقال، ایجاد ته‌نشست و لجن نفتی در کف تانک‌های نفتی [۶]، افزایش ویسکوزیته و بالا رفتن توان لازم برای پمپاژ، امکان تشکیل ژل

است. به خاطر چنین ملاحظات سال هاست که شرکت های نفتی برای دست یافتن به تکنولوژی های جدید و اصلاح روش های موجود تلاش می کنند.

به منظور کنترل، کاهش و یا زدودن رسوب و اکس راه حل های مختلف زیر ابداع و به کار گرفته شده است: ۱- روش های مکانیکی ۲- روش های حرارتی ۳- روش های شیمیایی ۴- روش های الکترومغناطیسی ۵- روش های میکروبی ۶- روش های غیرمتداول. جهت به حداقل رساندن هزینه و تعداد دفعات پاکسازی لوله ها بسته به شرایط حاکم معمولاً از ترکیبی از چند روش مختلف استفاده می شود [۱۰]. استراتژی مؤثر و اقتصادی با تعیین نرخ رسوب، در نظر گرفتن ویژگی های موقعیت مورد بررسی، روش های قابل دسترس و تجارب قبلی اتخاذ می شود [۱۱].

۱- روش های مکانیکی: این روش ها یکی از قدیمی ترین شیوه های حذف رسوبات واکسی هستند که با وجود نوآوری ها و ابداعات جدید در روش های دیگر، حتی هم اکنون جزو پرکاربردترین روش ها محسوب می شوند. در روش های مکانیکی حذف رسوبات از لوله ها، واکس روبات های مناسب (غالباً یکی از انواع pig) در داخل لوله قرار گرفته و همراه با سیال حرکت می کنند. با عبور جریان سیال از فضای بین دیواره ی لوله و pig، و نیز تماس فیزیکی gpi، بخش عمده رسوبات جدا شده و زبری و مقاومت هیدرولیک جداره لوله کاهش می یابد [۱۲]. نهایتاً رسوبات جمع آوری شده از موقعیت پیش بینی شده خارج می شوند. گاهی برای بهبود کارایی، حلال ها و مواد شیمیایی مناسب نیز به جریان نفت افزوده می شوند [۱۳].

هم اکنون واکس روبات های متنوعی از انواع pig به شکل مرمی شکل ساده تا انواع مجهز به ابزارهای مختلف در دسترس استفاده قرار می گیرند. به طور معمول برای زدودن رسوبات خطوط انتقال و چاه ها، انواع مختلفی از ابزارهای تراشنده، پیستون های شناور و توپی های قابل انحلال به کار می روند [۱۴ و ۱۱].

عواملی نظیر هزینه نیروی انسانی، نیاز به تجهیزات خاص و در نظر گرفتن موقعیت های خاص برای وارد و خارج کردن واکس روبات سبب شده است که هزینه های روش های مکانیکی در اغلب موارد بیش از شیوه های شیمیایی و حرارتی باشد. با وجود همه تمهیدات روش های مکانیکی همواره با عدم قطعیت و حتی خطر توأم هستند [۱۵]. گاهی در اثر گم شدن قطعات مکانیکی، عملیات اضافی برای خارج کردن این وسایل صورت می گیرد [۱۴].

۲- روش های حرارتی: حفظ (عایق کاری) یا تنظیم (گرم کردن) دمای سیال در دماهای بالاتر از دمای ظهور واکس، اساس این روش ها را تشکیل می دهد. با انجام عایق کاری بدون نیاز به توقف عملیات از

نرخ تشکیل رسوبات (حد اقل در مسیرهای کوتاه) کاسته می شود [۱۶ و ۱۷]. افزایش فشار و ممانعت از انبساط و تبخیر گازها یکی دیگر از روش هایی هستند که به منظور جلوگیری از افت دما به کار می روند [۱۱]. با وجود هزینه گزاف و عدم امکان عایق کاری در داخل چاه های نفت و مقطعی بودن، کاربرد این روش ها همچنان گسترده است [۱۸].

یکی از متداول ترین روش های حذف رسوبات واکسی در خطوط لوله و چاه های نفتی استفاده از نفت داغ و یا آب داغ (همراه با پاک کننده ها) است. این سیالات با تأمین گرمای لازم سبب ذوب شدن رسوبات و حذف آن ها از سطوح می شوند. با وجود توسعه چشمگیر این روش ها مشکل اصلی آن ها همچنان لاینحل باقی مانده است. در اثر تماس این سیالات با رسوبات، ترکیبات سبک تر موجود در جامد خارج شده و رسوباتی سخت تر بر جامی ماند که علاوه بر صدمه زدن به سازند و کاهش تراوایی [۱۹]، زدودن آن ها مستلزم راه های پیچیده تر و گران تر خواهد بود و لذا نتایج حاصل از این روش ها تنها در کوتاه مدت مناسب هستند. آب به خاطر داشتن ظرفیت حرارتی بالا، در موقع تماس با سطوح مورد نظر دمای بالاتری دارد. حضور پاک کننده ها در آب به خروج ذرات واکس به صورت سوسپانسیون کمک می کند [۱۳]. نیاز به تجهیزات زیاد و احتمال تهدید سلامتی کارگران دیگر نقاط ضعف این روش ها هستند.

یکی از روش های عملی حذف رسوبات موجود در لوله های قرار گرفته در زیر دریا، استفاده از روش تبخیر ناگهانی است. برای تثبیت دمای تبخیر ناگهانی در طول مسیر خط لوله (خطوط لوله دو تایی)، عایق کاری و سوراخ های با سوراخ های دایمی کافی ضروری است. در حین عملیات احکام رسوبات زدودن شده به سمت پایین دست لوله (مخزن) پیشگیری می شود. سیستم های متعدد تبخیر ناگهانی زیر دریا در خطوط لوله هایی با طول بیش از ۱۰ کیلومتر طراحی شده اند. خطوط لوله های قابل انعطاف و چند لایه مجهز به گرم کن های الکتریکی راهکار دیگری برای پیشگیری و رفع مشکلات ناشی از رسوب در لوله های زیر دریا است [۲۰].

به منظور کمینه کردن اتلاف حرارتی، روش هایی برای تولید گرما به صورت در محل ابداع شده اند. بدین منظور مواد شیمیایی مورد نظر نظیر محلول نمک های نیترات آمونیوم و نیترات سدیم به نحوی تزریق می شوند که گرمای ناشی از واکنش آن ها، سبب ذوب رسوبات شود. تاکنون روش های متنوعی از سیستم های گرمای تولید کننده هیدروژن ایجاد شده است [۲۱ و ۲۲].

کابل های ترموالکتریک [۲۳] و فن آوری لوله های مجهز به کویل های حرارتی از روش های موفقی هستند که در چاه های تولید به کار

Pirated Key Pirated Key
Pirated Key Pirated Key

میکروارگانیزم‌ها به خاطر داشتن برخی ترکیبات پلی پپتیدی در ساختمان خود فرآیند کریستالیزاسیون را دچار تغییر کرده و قادر به پایداری در دماهای بسیار پایین هستند [۳۵].

این ترکیبات موادی جامد، نیمه جامد و یا مایع هستند. ساختمان ملکولی و حتی شکل ظاهری آن‌ها تا حدودی مشابه ترکیبات تشکیل دهنده واکس است. بهبود دهنده‌ها قبل از استفاده در حلال مناسب رقیق می‌شوند [۴]. وزن ملکولی متوسط ترکیبات تجاری موجود بین ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ است [۲۹]. غلظت ترکیبات اصلاح کننده واکس معمولاً در محدوده ۱۰۰۰-۲۵ ppm تنظیم می‌شود. در غلظت‌های بالاتر از این حد استفاده از حلال‌ها از نقطه نظر اقتصادی ارجح است [۱۸].

پارامترهای بسیاری نظیر دما، اثر ترکیبات آسفالتنی و ناخالصی‌ها [۳۶]، وجود مقادیر قابل توجه آلکان‌های سنگین، نرخ سرمایش، محتوای آب جریان و تاریخچه برشی بر کارایی ترکیبات بهبود دهنده مؤثر هستند. عموماً ترکیبات بهبود دهنده جریان در نزدیکی نقطه ریزش اثرگذار هستند و در دماهای بالاتر از نقطه ابری شدن بی‌اثر هستند [۴]. ترکیبات آسفالتنی ممکن است باعث تقویت و یاکاهش اثرات ترکیبات افزوده شده شوند [۳۷]. معمولاً وجود آب بر عملکرد این مواد تأثیر منفی دارد [۱۱]. به همین ترتیب نشان داده شده است که برش می‌تواند سبب تقویت [۳۸] و یاکاهش [۳۲] تأثیر بهبود دهنده‌ها شود. به نظر می‌رسد با افزایش غلظت آلکان‌های سنگین، بی‌نظمی کریستال‌های حاصل افزایش یافته و تأثیر بهبود دهنده‌ها بیشتر شود [۳۹]. با وجود پیچیدگی عوامل دخیل و در نظر گرفتن این مطلب که ساز و کارهای ترکیبات اصلاح کننده واکس تاکنون به طور دقیق شناخته نشده‌اند، سنتز مواد جدید و انتخاب افزودنی مناسب برای مقاصد مورد نظر همچنان بر مبنای آزمایش و خطا صورت می‌گیرد [۴۰]. نتایج زیادی این مطلب را تأیید کرده‌اند که یک بهبود دهنده مناسب در یک چاه نفتی ممکن است برای چاه‌های دیگری از همان میدان نفتی ناکارآمد باشد [۴۱] و یا مکانیزم تأثیر آن در دو نوع نمونه نفتی متفاوت باشد [۳۲]. شاید نامطلوب‌ترین ویژگی استفاده از این روش برای مقابله با مشکلات واکسی، وابستگی شدید عملکرد ماده انتخابی به نوع نفت است [۳۰].

برخی ترکیبات پلیمری اصلاح کننده واکس تجاری ساختارهای شانه‌ای شکل، دو قطعه‌ای و یا تصادفی دارند (جزئیات ساز و کار در ضمیمه آورده شده است). بیشتر این ترکیبات به نحوی طراحی می‌شوند که پس از قرار گرفتن در محیط نفتی خود گردهم‌آیی انجام دهند [۴۰]. در اثر پلیمریزاسیون (خود گردهم‌آیی) ترکیبات شانه‌ای شکل، ساختارهایی لایه-لایه و پاکسیسه‌ای به وجود می‌آید که بسته به

می‌روند. گرم‌کننده‌های خط جریان پیوستگی جریان نفت را در مسیر چاه تا محل جمع‌آوری تضمین می‌کنند. هر چند کاربرد کابل‌های ترموالکتریک و گرم‌کننده‌ها مستلزم صرف هزینه‌های بسیار است ولی هر از چندی به منظور حذف کامل رسوبات به کار می‌روند [۱۳ و ۲۳].

۳- روش‌های شیمیایی: انواع مختلفی از ترکیبات شیمیایی به منظور پیشگیری، حذف و یاکاهش اثرات نامطلوب ناشی از رسوبات واکسی به کار می‌روند. این مواد به دو گروه اصلی قابل تفکیک هستند: بازدارنده‌ها و حلال‌ها.

– بازدارنده‌ها: در دهه گذشته مطالعه و کاربرد بازدارنده‌های کم‌مصرف شامل بازدارنده‌های نرخ رشد و بازدارنده‌های تجمع واکس، گسترش چشمگیری یافته است [۲۴]. بازدارنده‌ها ترکیباتی پلیمری هستند که از یک بخش هیدروکربنی و یک قسمت قطبی تشکیل می‌شوند. بخش هیدروکربنی موجب اتصال بازدارنده و پارافین می‌شود و قسمت قطبی با تغییر مورفولوژی کریستال بر فرآیند کریستالیزاسیون تأثیر می‌گذارد [۲۵]. از لحاظ عملیاتی و اقتصادی غالباً استفاده از مواد بازدارنده مناسب‌ترین راه جلوگیری از کریستالیزاسیون واکس است [۹، ۲۶ و ۲۷].

در اثر جذب مواد بازدارنده بر سطوح کریستال‌های پارافینی و یا وارد شدن آن‌ها در ساختار کریستال واکس نرخ فرآیندهای تشکیل، رشد و یا رسوب ذرات واکس کاهش می‌یابد [۲۸]. بازدارنده‌های واکس شامل ترکیبات متنوع زیر هستند: ترکیبات اصلاح کننده واکس (یا ترکیبات بهبود دهنده جریان)، پخش کننده‌ها و ترکیبات پاک‌کننده (یا ترکیبات فعال سطحی).

– ترکیبات اصلاح کننده واکس: اصلاح کننده‌های واکس ترکیباتی پلیمری هستند که به منظور جلوگیری از تشکیل ژل واکسی (و توقف کامل جریان)، تضمین ایمنی عملیات، تعدیل ویسکوزیته و کاهش هزینه انتقال به کار گرفته می‌شوند [۲۹]. این مواد با دخالت در فرآیند کریستالیزاسیون واکس با مانع و یا کاستن از رشد (سینتیک) و یا تغییر ساز و کار رشد کریستال‌ها (ترمودینامیک) [۳، ۳۰ و ۳۱] سبب کاهش نقطه ریزش، کاهش ویسکوزیته، کاهش استحکام ژل و تنش تسلیم [۳۱] و کاهش CFPP می‌شوند. برخلاف برخی نظریه‌ها ترکیبات بهبود دهنده سبب تغییر رفتار جریان از غیر نیوتنی به نیوتنی نمی‌شوند [۳۲].

ترکیبات بهبود دهنده جریان، کریستال‌هایی به وجود می‌آورند که نسبت حجم به سطح آنها بزرگ است. بدین ترتیب توانایی کریستال‌های واکسی برای اتصال به هم و ایجاد یک شبکه کاهش می‌یابد [۳۳ و ۳۴]. اصلاح کننده‌های واکس به صورت طبیعی هم وجود دارند. مشاهدات نشان می‌دهند که بعضی از

هزینه تمام شده این ترکیبات کمتر از انواع استاندارد و متداول است [۴۳].

ترکیبات کاهنده نقطه ابری شدن: معمولاً کاهش نقطه ابری شدن ناچیز و در حد ۴۵ است. این مقدار در حدود یک سوم تا یک چهارم مقدار مربوط به ترکیبات کاهنده نقطه ریزش است.

ترکیبات ممانعت کننده از ته نشینی: کریستال هایی که در حضور ترکیبات اصلاح کننده تشکیل می شوند ریز و بسیار فشرده هستند و بنابراین تمایل زیادی به ته نشین شدن دارند. اگر با استفاده از یک ترکیب مناسب برای ممانعت از ته نشینی، اندازه ذرات به یک دهم کاهش یابد بنا به قانون استوکس نرخ رسوب به یک صدم کاهش می یابد. بدین ترتیب رسوباتی که در طول یک روز تجمع پیدا می کنند در حضور این ترکیبات در طول سه ماه ایجاد خواهند شد [۳]. برخی از مراجع، این ترکیبات را جزء پخش کننده ها به شمار می آورند [۴۴].

ترکیبات پخش کننده واکس: ساختمان این ترکیبات مشابه با مواد کاهنده ریزش است با این تفاوت که در ساختار آن ها گروه های قطبی اضافی نظیر آمیدهای اسیدهای چرب و الکل های اتوکسیله شده و مشتقات فنلی وجود دارد [۱۸].

پخش کننده ها به وسیله خنثی کردن نیروهای جاذبه نگه دارنده اجزاء پارافین و با اتصال به رسوبات و ممانعت از توده شدن آنها عمل می کنند، بدین ترتیب که یک سر مولکول جذب پارافین شده و به آن متصل می شود و انتهای دیگر آن در آب یا سیال نفتی قرار می گیرد در نتیجه پارافین ها در کل سیال پخش شده و به صورت ذرات معلق جریان پیدا می کنند. سولفات ها و مشتقات ترکیبات آلکیل فنل، کتن، ترپن، پلی آمیدها و نفتالین از جمله مواد پخش کننده هستند. ترکیبات پخش کننده حد واسط ترکیبات بهبود دهنده جریان و ترکیبات پاک کننده هستند. در ساختار این ترکیبات علاوه بر قسمت هیدروکربنی که برهم کنش ترکیبات پارافینی را میسر می کند (هسته زایی)، مجموعه ای از گروه های عاملی با قطبیت زیاد وجود دارد که علاوه بر جلوگیری از رشد کریستال ها [۴۵] خواص یک ترکیب فعال سطحی را به آنها می بخشد [۴۴]. با تغییر میزان ترشوندگی ذرات واکسی و دیواره های لوله ها، کریستال ها به صورت ذرات مجزا و پراکنده در سیال باقی می ماند و تمایل آن ها برای اتصال به سطوح کاهش می یابد [۶، ۱۱ و ۴۲]. قابلیت مشارکت در کریستالیزاسیون و نیز هسته زایی پخش کننده ها به اثبات رسیده است [۴۴]. به دلیل کاهش نیروهای پایدار کننده اجزاء واکس، این ترکیبات دارای قابلیت حذف رسوبات نیز هستند [۳۰].

هم اکنون تحقیقات گسترده ای برای تولید پخش کننده های چند منظوره (ترکیباتی که خواص یک ترکیب حل کننده و یک ترکیب

درجه پلیمریزاسیون ممکن است با تشکیل دادن پلیمرهای با وزن ملکولی بالا باعث تشدید و یا ممانعت از تشکیل رسوبات شوند. انواع متفاوتی از پلیمرهای شانه ای شکل وینیل استات فومرات به کار برده می شوند. طول شاخه های جانبی آلکیلی این پلیمرها بر اساس توزیع ترکیبات پارافینی نفت انتخاب می شوند. ترکیبات پلیمری دو تکه شامل یک بخش نیمه کریستالی و یک قسمت آمورف هستند. پلیمر کریستالی توسط لایه آمورف پوشیده می شود. نقش هسته ایجاد موقعیت هسته گذاری برای رسوب واکس است در حالی که کوپلیمر آمورف با ایجاد ممانعت فضایی از اتصال ترکیبات واکسی به پارافین های متصل به هسته جلوگیری می کند. از ترکیبات این گروه، پلیمرهای polyethylene-poly(ethylene-butene) به عنوان بهبود دهنده خواص دیزل کاربرد تجاری گسترده ای پیدا کرده اند. از جمله پلیمرهای تصادفی می توان به کوپلیمر ethylene vinyl acetate (EVA) اشاره نمود. EVA یکی از رایج ترین ترکیباتی است که تاکنون به منظور کاهش نقطه ریزش محصولات نفتی مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند که با افزایش نسبت نیروهای بین زنجیره ای به نیروهای درون زنجیره ای عملکرد آن بهبود می یابد [۴۰]. امروزه EVA در سه grade مختلف nu، ga و ss برای مقاصد متفاوت عرضه می شود [۳۶].

انواع متفاوتی از ترکیبات اصلاح کننده واکس برای اهداف گوناگون به کار برده می شوند. ترکیبات کاهنده ریزش، ترکیبات کاهنده نقطه ابری شدن و ترکیبات ممانعت کننده از ته نشینی از این دسته به شمار می روند.

ترکیبات کاهنده نقطه ریزش: استفاده از ترکیبات اصلاح کننده واکس برای کاهش نقطه ریزش سابقه ای طولانی دارد [۳]. این ترکیبات با تغییر خواص سطوح و کاهش رشد بلورها، تمایل ترکیبات واکسی به تشکیل شبکه ی سه بعدی را کاهش می دهند و بدین ترتیب موجب کاهش نقطه ریزش و ویسکوزیته می شوند [۴۲].

معمولاً بخش هیدروکربنی ترکیبات کاهنده ریزش از زنجیره های آلکان های خطی ۱۴ تا ۲۵ کربنی تشکیل شده است. ملکول مورد نظر به کمک این زنجیره ها، در تشکیل کریستال واکسی مشارکت می کند و یا بسته

به نوع هیدروکربن موقعیتی مناسب برای هسته زایی ایجاد می کند. با وارد شدن این ترکیبات در ساختار بلور یستالیزاسیون کندتر (و یا متوقف) می شود زیرا بخش های قطبی ملکول های کاهنده ریزش که غالباً شامل آکریلات یا استات هستند ادامه فرایند را دگرگون می کنند [۱۸]. انواع دیگری از این ترکیبات، مشتقات کلردار ترکیبات پلی آلکیل نفتالین هستند که در غلظت های بالاتری به کار می روند.



این گروه از ترکیبات بازدارنده هیدروکربن‌های آلی با وزن مولکولی متوسط هستند. ترکیبات آروماتیکی مانند تولوئن، زایلن و کروزن [۶ و ۴۸] و نیز آلکان‌هایی نظیر پنتان، بوتان و هیدروکربن‌های ترکیب شده با کلر نظیر تتراکلرید کربن، دی سولفید کربن، تری کلرواتیلن و متیل اتیل کتن [۳۰ و ۱۴] از حلال‌های متداول به شمار می‌روند. بسته به ترکیب نفت معمولاً ترکیبی از حلال‌های مختلف استفاده می‌شود [۳۰ و ۴۱]. با استفاده از حلال‌ها دمای ریزش، دمای ابری شدن، نرخ کریستالیزاسیون و ویسکوزیته کاهش می‌یابد. گاهی با افزایش غلظت حلال از اثر آن کاسته می‌شود.

به منظور جلوگیری از احتمال تهدید سلامتی کارگران و ممانعت از مسموم شدن کاتالیست‌های پالایشگاه‌ها و همچنین به خاطر فرارپذیری و قابلیت انفجار برخی حلال‌ها، کاربرد حلال‌هایی نظیر هیدروکربن‌های کلردار، دی سولفید کربن و ترپن کاهش یافته است [۱۴ و ۱۶]. در اثر کاهش دما و یا تولید بعضی گازها، ساختمان ملکولی برخی از حلال‌ها دچار آسیب می‌شود.

هر چند حلال‌های با محتوای آروماتیک بالا قبل از استفاده گرم می‌شوند [۱۱] با این حال می‌توان بدون نیاز به دمای بالا، برای مقابله با واکس‌های با نقطه ذوب زیاد از بیشتر حلال‌ها استفاده نمود [۱۶].

۴- روش‌های مغناطیسی: یکی از روش‌های نسبتاً جدید ممانعت از تشکیل کریستال‌های واکس روش‌های مغناطیسی هستند. تاکنون بیشترین کاربرد این روش در چاه‌های استخراج نفت با محتوای آب کمتر از ۵۰٪ بوده است. برای ایجاد میدان‌های مغناطیسی قوی (۲۰۰mT) تجهیزات لازم در اعماق ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ متری چاه نفت و یا حول مجرای سیال نصب می‌شوند. ملکول‌های پارافین فاقد گشتاور مغناطیسی هستند ولی با عبور از magnetizer دستخوش تغییر می‌شوند. در اثر نیروهای دافعه بین ذرات کلئیدی و جهت‌گیری ملکول‌ها در راستای جریان، حرکت ترکیبات پارافینی به سمت دیواره‌ها و نیز برهم‌کنش‌های تصادفی که می‌توانند سبب اتصال ملکول‌های واکس شوند به حداقل می‌رسند [۲۳ و ۲۶].

این روش راهکاری بسیار مؤثر در جلوگیری از ایجاد رسوبات واکسی است. صنعت نفت کشور چین با استفاده از این تکنولوژی در ۱۴۴۰ حلقه چاه نفت خود به نتایج درخشانی دست پیدا کرده است [۲۱ و ۲۳]. با اعمال این شیوه در یک خط انتقال ۱۷۰ مایلی در تگزاس میزان تشکیل رسوب به میزان ۹۵ درصد کاهش یافته است [۴۶].

ناشناخته ماندن سازوکار دقیق روش مغناطیسی (نیروهای دافعه، برهم‌کنش‌های تصادفی و...) و نیز پیچیدگی عوامل متعدد تأثیرگذار (ذرات هیدروکربنی، غلظت نمک، سرعت سیال، مشخصات هندسی و شدت میدان مغناطیسی) موانع توسعه و گسترش کاربرد

بازدارنده‌ی مناسب را به طور همزمان دارا هستند) در حال انجام است. در ساختمان اغلب این ترکیبات اتم‌های قطبی نیتروژن، گوگرد و یا اکسیژن وجود دارد. سولفانات‌ها، مشتقات آلکیل فنل، کتن، پلی‌آمیدها و نفتالین از ترکیبات پخش‌کننده متداول به شمار می‌روند. الکل‌ها یا فنل‌های آلکوکسیله به خاطر محدودیت‌های زیست محیطی مناسب تر هستند [۴۴ و ۴۸]. دلایلی همچون حجم بالای ماده مورد نیاز (و لذا هزینه زیاد)، نبود تجربه قبلی و نیاز به عملیات جداسازی ناشی از ایجاد امولسیون‌های پایدار کاربرد پخش‌کننده‌ها در خطوط لوله انتقال را با محدودیت مواجه کرده است [۴۶].

– پاک‌کننده‌ها: پاک‌کننده‌ها (ترکیبات فعال سطحی) گروهی از ترکیبات شوینده هستند که برای زدودن رسوبات واکس و هیدروکربن‌های سنگین از دهانه چاهها، خطوط انتقال نفت و تجهیزات فرآیندی استفاده می‌شوند. ساختار مولکولی پاک‌کننده‌ها از یک نیمه آب‌گریز (رادیکال هیدروکربنی) و یک نیمه آب‌دوست (غالباً ترکیباتی از فلزات قلیایی) تشکیل شده است. نیمه‌های آب‌دوست/گریز پاک‌کننده‌های مختلف بارهای الکتریکی متفاوتی دارند. ترکیبات، و به ترتیب جزء پاک‌کننده‌های آنیونی، کاتیونی، آمفوتریک و غیر یونی به شمار می‌روند. پاک‌کننده‌های غیر یونی دارای این مزیت هستند که با حضور نمک تحت تأثیر قرار نمی‌گیرند [۲۵].

ترکیباتی نظیر آلکیل-آریل سولفونات‌ها، لوریل الکل سولفات‌ها، سولفونات اتواکسیلات‌ها و سولفونات آروماتیک‌ها و فنل‌های اتوکسیله شده مثال‌هایی از پاک‌کننده‌های متداول هستند [۴ و ۴۵ و ۴۲]. ترکیبات پاک‌کننده، پارافین‌ها را به داخل ساختمان خود کشیده و کریستال‌ها را به صورت ذرات مجزا و پراکنده نگه می‌دارند [۴۲]. با کاهش نیروهای پایدارکننده از تجمع این هیدروکربن‌های سنگین و رسوب آنها ممانعت شده [۳۰] و تا حدی مشکل رسوب کنترل می‌شود.

از پاک‌کننده‌ها به عنوان ترکیبات کاهنده دمای کریستالیزاسیون، شکننده‌های امولسیون (در عملیات استخراج)، حلال‌های واکس (برای آزاد شدن رسوبات ورقه‌ای) و مواد از بین برنده امولسیون‌های معکوس استفاده می‌شود.

– حلال‌ها: 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 [۱۳]. حلال‌ها اجزاء سنگین نفت را در خود حل می‌کنند و سبب تأخیر در تشکیل رسوب می‌شوند و یا تشکیل آن را به میزان زیادی کاهش می‌دهند.

۵- روش های میکروبی: یکی دیگر از روش های نسبتاً جدید جهت کنترل رسوبات واکسی استفاده از روش های زیست فناوری است. افزایش محدودیت های زیست محیطی، هزینه های بالا و خطرات ناشی از روش های شیمیایی مرسوم از یک سو و سلامت، سهولت و سودآوری احتمالی حاصل از ترکیبات به دست آمده از فرآیندهای زیستی از سوی دیگر سبب شده است که روز به روز بر تعداد محققین و شرکت های نفتی علاقه مند به استفاده از این روش ها افزوده شود. میکروارگانیسم ها با دو مکانیسم تجزیه ی زیستی و تولید ترکیبات شیمیایی (انواع حلال ها و ترکیبات زیست فعال سطحی) با این رسوبات مقابله می کنند. در سال های گذشته انواع مختلفی از میکروب های خاص با ویژگی های مورد نظر جداسازی و شناسایی شده اند. میکروارگانیسم ها انواع مختلفی از ترکیبات زیست فعال سطحی را تولید می کنند که از لحاظ وزن ملکولی و ساختار شیمیایی بسیار متنوع هستند. نقش اصلی ترکیبات پاک کننده در شست و شوی، پایدار کردن امولسیون های تشکیل شده است در حالیکه ترکیبات با وزن ملکولی پایین در کاهش کشش سطحی مؤثر هستند [۴۹].

ترکیبات پاک کننده زیستی بسیار متنوع هستند و برخلاف رقبات سنتزی خود، غیرسمی و زیست تخریب پذیر هستند [۵۰]، با این وجود به خاطر نبودن نتایج تجربی کافی در مورد فرآیندهای مربوط به تولید و جداسازی محصول (های) به دست آمده، تولید ترکیبات زیست فعال سطحی به روش های بیولوژیک بسیار محدود است. امروزه تحقیقات زیادی در زمینه تولید ترکیبات زیست فعال سطحی با استفاده از مواد اولیه ی ارزان قیمت (نظیر ملاس) و نیز انتخاب سویه های مناسب و افزایش محصول دهی (به کمک مهندسی ژنتیک) در حال انجام است که دورنمای روشنی از به کارگیری پاک کننده های زیستی در آینده نزدیک را ترسیم می کند.

پژوهش های انجام شده موارد موفقی از به کارگیری روش های بیولوژیک برای مقابله با حذف و یا کنترل رسوبات واکسی را نشان می دهند: اولین طرح های پایلوت برای مقابله ی زیستی با رسوبات حاصل از فرآیندهای نفتی در اواسط دهه ی ۸۰ با موفقیت اجرا شد [۵۱].

نتایج تحقیقاتی نشان می دهد که استفاده از ترکیب زیست فعال سطحی امولسان، امکان انتقال نوعی نفت خام واکسی را در یک خط لوله طولانی فراهم می نماید، با استفاده از سویه ی به کار رفته و یسکوزیته نفت خام به کار گرفته شده از مقدار اولیه 20000 p به 1 p کاهش یافت [۵۲]. چند محقق با استفاده از ۲ تن محلول کشت میکروبی حاوی ترکیب زیست فعال سطحی موفق شدند رسوبات

تشکیل شده در ته یک مخزن بزرگ نگهدارنده نفت را زدوده و بخش قابل توجهی از هیدروکربن های نفتی تجمع یافته را بازیابی کنند و نهایتاً هزینه صرف شده (بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ هزار دلار به ازای هر مخزن) را از فروش هیدروکربن های نفتی بازیابی شده تأمین کنند [۵۳]. در یک تجربه تحقیقاتی از چند موقعیت آلوده به ترکیبات نفتی، چند سویه میکروبی با قابلیت تجزیه ترکیبات هیدروکربنی و تولید ترکیبات بیوشیمیایی مناسب (حلال ها و پاک کننده های زیستی) جداسازی شد. از به کار گرفته شدن این مخلوط میکروبی نتایج قابل توجهی در مقابله با رسوبات پارافینی حاصل شده است [۵۴]. در تحقیق دیگری مقابله با روش میکروبی منجر به کاهش ویسکوزیته به میزان ۳۴ درصد، کاهش کشش سطحی به میزان ۳۱ درصد کاهش قابل توجه ترکیبات سنگین و کاهش نقطه ریزش به میزان ۳۱ درصد [۵۵] در مخزن نفتی شد.

۶- روش های غیرمتداول:

۱- اختلاط با برش های سبک نفتی: با رقیق کردن جریان نفت واکسی با برش های نفتی مقدار کریستالیزاسیون کاهش می یابد. این روش به خاطر از دست رفتن هیدروکربن های با ارزش، کاهش ظرفیت خط و نیاز به جداسازی چندان مطلوب نیست [۱۰].

۲- روکش دادن: با ایجاد پوشش شیشه ای به ضخامت 1 mm در جداره داخلی لوله ها، ملکول های قطبی نشانه شده، از اتصال ملکول های غیر قطبی پارافین به سطوح جلوگیری می شود. گاهی برای کاهش هزینه ها مواد اپوکسی فنولیک به ضخامت 4 mm جایگزین شیشه می شوند [۲۳]. ترکیبات دیگری نظیر پلاستیک و سیلیکات نیز مورد استفاده قرار می گیرند [۱۴]. در یکی دیگر از روش های روکش دهی، مواد شیمیایی مناسب با غلظت های ناچیز در دوره های زمانی مشخص به جریان افزوده می شوند. این مواد لایه آب دوست بسیار نازکی بر روی سطوح (عموماً سطح فلزی لوله ها و میله های داخل چاه نفت) تشکیل می دهند که مانع از اتصال رسوبات به آن ها می شود [۵].

۳- انتقال نفت به کمک آب: در این روش نفت های خام واکسی به صورت امولسیون و یا همراه با لایه ای از آب که بین جداره لوله و نفت قرار گرفته است در مسیرهای طولانی منتقل می شوند [۱۰]. صنعت نفت اندونزی برای انتقال یکی از نمونه های نفت واکسی خود به مدت بیش از ۲۵ سال از این روش استفاده نمود [۴]. به نظر می رسد این روش ها در آینده نزدیک با استقبال زیادی مواجه شوند [۵۶].

نتیجه گیری

کریستالیزاسیون واکس سبب افزایش ویسکوزیته، ایجاد رسوب

متبلور شده و سبب افزایش تعداد هسته‌ها می‌شوند. این هسته‌ها ریز و شکننده هستند. کوپلیمرهای پلی اتیلن و وینیل استات و پلی اکریلات‌های با وزن مولکولی بالا در این گروه هستند. گروه دیگری از این افزودنی‌ها با کاهش دمای ابری شدن به میزان ۵-۳ موجب کند شدن سرعت تشکیل هسته‌ها (ولداکاهش رشد و رسوب دهی) یا کاهش اندازه‌ی آن‌ها می‌شوند. از این گروه می‌توان به پلیمرهای الفینی و مالئیکی و رزین‌های الکیل فنل اشاره نمود [۴۵].

(ب) دسته‌اول ترکیبات مؤثر بر مرحله رشد، از ایجاد ساختارهای لایه‌ای پیشگیری می‌کنند. در حضور این ترکیبات کریستال‌هایی غیریکنواخت حاصل می‌شود که تشکیل لایه‌های منظم و ایجاد شبکه کریستالی را به تأخیر می‌اندازند. این ترکیبات را به منظور تداوم جریان به نفت خام می‌افزایند. ترکیبات دسته دوم رشد کریستال‌ها را متوقف می‌کنند. کریستال‌های حاصله بسیار ریز (در حد چند میکرون) خواهند بود. عمدتاً برای جلوگیری از بسته شدن فیلترهای سوخت‌های دیزل از این گروه از ترکیبات استفاده می‌شود [۵۷].

(ج) سومین دسته موادی هستند که به صورت اجزاء کوچک بین توده‌های کریستال قرار می‌گیرند و از اشغال بخش‌های ایجاد شده توسط پارافین‌ها جلوگیری می‌کنند یا اینکه کلافی با انرژی سطحی بالاتر بوجود می‌آورند که با ایجاد اختلال در رشد بلورها، مانع از افزایش حجم آن‌ها می‌شوند. برخی پلیمرهای شانه‌ای شکل به سطوح اصلی رشد اتصال یافته و ساختارهای لایه‌ای کریستال را می‌شکنند [۵۸].

کاربردهای ترکیبات اصلاح‌کننده واکس: کوپلیمرهای اتیلن و وینیل استات، (کو) پلیمرهای آلکیل‌های بلند و دارای زنجیره‌های جانبی الکل‌های چرب و نیز پلیمرهای پلی‌آکریل اکریلات یا کوپلیمرهای محتوی مالئیک انیدرید استری شده مناسب‌ترین ترکیبات بهبوددهنده جریان برای نفت خام در دماهای پایین هستند. برای کاهش نقطه‌ی ریزش و CFPP سوخت‌های دیزل، کوپلیمرهای استرهای وینیل اتیلن (واستات) با غلظت ۲۵۰ppm به کار می‌روند. در مورد روغن‌های روان‌کننده دو گروه ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرد. دسته اول کوپلیمرهای آلکیل اکریلات (متاکریلات) هستند که با غلظت ۰.۲۵wt D در بخش فیلتراسیون عملیات واکس زدایی برای کاهش اندازه کریستال‌ها و افزایش تولید روغن افزوده می‌شوند. دسته دوم ترکیباتی نظیر کوپلیمرهای alkyl-polystyrene هستند که به منظور کاهش نقطه‌ریزش به پایین تر از ۳۰°C استفاده می‌شوند. نتایج مشاهده شده نشان می‌دهند که بهبوددهنده‌های ریز ملکول با اتصال نامناسب به سطوح معمولاً تأثیر چندانی ندارند،

روی سطوح، ایجاد تنش تسلیم بالا برای راه اندازی مجدد جریان یا حتی توقف کامل جریان می‌شود. روش‌هایی که به طور معمول برای حذف و یا کنترل مشکلات ناشی از واکس صورت می‌گیرند با ایجاد وقفه در عملیات، افت تولید، اتلاف نفت و آسیب پذیری تجهیزات همراه هستند. به خاطر این ملاحظات معمولاً روش مقابله مناسب پیش از طراحی انتخاب می‌شود.

با وجود هزینه‌های نسبتاً بالا و برخی پیامدهای نامطلوب روش حرارتی، این روش‌ها هنوز مورد توجه هستند. هر چند رسوب واکس اصولاً بخاطر کاهش دما رخ می‌دهد ولی علت اصلی این انتخاب وجود تجارب زیاد در این زمینه و ناکافی بودن اطلاعات و ناشناخته ماندن سازوکارهای روش‌های جدید است. وضعیت فعلی روش‌های مکانیکی هم بر همین سیاق است. در حال حاضر استفاده از روش‌های 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 رئولوژیکی (شامل تاریخچه برشی) و نیز خطرناک بودن و حساسیت آن‌ها جزء معایب بیشتر آن‌ها به شمار می‌روند. هم‌اینک آزمایش‌های سنجش متعددی مانند CFPP، Wax Dispersancy (filterability)، Pour Point، Cloud Point و Crystal Energy Profiles و... برای محک‌زدن تأثیر افزودنی‌های مختلف به کار می‌روند. با این وجود انتخاب مواد مناسب همچنان بر پایه آزمایش و خطا صورت می‌گیرد. تنها با شناخت سازوکار مواد شیمیایی، ساخت و یا انتخاب افزودنی مناسب به درستی انجام خواهد گرفت. به نظر می‌رسد در آینده نزدیک روش میکروبی به رقیبی بسیار جدی برای سایر روش‌ها تبدیل شود. با گسترش پژوهش‌ها در روش الکترومغناطیسی یکی از شیوه‌های موفق پیشگیری از رسوب واکس خواهد بود. نتایج تحقیقات آزمایشگاهی و صنعتی بسیاری که به منظور کمینه کردن هزینه‌ها و افزایش تولید انجام گرفته‌اند ما را متقاعد می‌سازند که راه حل منحصر به فردی برای حل مشکلات مربوط به کریستالیزاسیون واکس وجود ندارد. انتخاب بهترین روش (یا ترکیبی از روش‌ها) تنها با تحلیل تمامی عوامل مؤثر میسر است.

ضمیمه

سازوکار ترکیبات اصلاح‌کننده واکس: ترکیبات بهبوددهنده جریان با تغییر یک یا تعدادی از مراحل سه‌گانه کریستالیزاسیون (هسته‌زایی، رشد و یا توده شدن) فرآیند تبلور را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

(الف) گروهی از افزودنی‌ها قبل از اینکه ذرات واکس تشکیل شوند،

13-Becker, J.R., Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes, Penn Well Publishing Co., 1997.

14-UI-Hagh, F., A Study on paraffin deposition and removal characteristics of jacksonsburg-stringtown oil, M.Sc. thesis, West Virginia University, 1999.

15-Mendes, P., Braga, A., Azevedo, L., Correa, K., Resistive force of wax deposits during pigging operations, J. Ener. Resour. Tech. Vol. 121, Sep.1999.

16-Becker, P.E., Figueira, J.M., and Murphy, K.R., Surfactant prevents wax crystallization, solubilizes paraffin, Hart's Pet. Eng. Inter. , p.29-33, 1998.

17-Forsdyke, I.N., Flow assurance in multiphase environments, SPE 37237, p.267-275, 1997.

18-Wang, S.L., Flamberg, A., and Kikabhai, T., Select the optimum pour point depressant, Hydrocarbon Processing, p.59-62, Feb. 1999.

19-Mansure, A.J., Barker, K.M., Practical hot oiling and hot watering for paraffin control, SPE 25484, 1993.

20-Sarmaento, R.C., Ribbe, G.A.S., and Azevedo, of K.F.A., Wax blockage removal by inductive heating subsea pipelines, Heat Trans. Eng. Vol. 25, p.2-12, 2004.

21-Marques, L.C.C., Rocha, N.O., Machado, A.L.C., Neves, G. B. M., Vieira, L. C., Dittz, C. H., Study of paraffin crystallization process under the influence of magnetic fields and chemicals, SPE 38990, 1997.

22-Schulte, R., Final Report KKG Group Paraffin Removal, DOE/Rocky Moun. Oilfield Cen. DOE/RMOTC 020153, 2001.

23-Biao, W., Lijian, D., Paraffin characteristics of waxy crude Oils in China and the methods of paraffin removal and inhibition, SPE 29954, 1995.

24-Duffy, D.M., Moon, C., Rodger, P.M., Computer-assisted design of oil additives: hydrate and wax inhibitors, Molec. Phys. Vol. 102, p.203-210, Jan. 2004.

25-Machado, A.L.C., Lucas, E.F., Gonzalez, G., Poly (ethylene-co-vinyl acetate) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil, J. Pet. Sci. Eng. Vol.32, p.159-165, 2001.

26-Tung, N.P., Vuong, N.V., Long, B.Q.K., Vinh, N.Q

الیگومرهای ۸ تا ۱۰ مونومری در پیشگیری از تشکیل واکس بسیار مؤثرند و پلیمرهای سنگین ۳۰ تا ۴۰ مونومری موجب تشدید کریستالیزاسیون می شوند [۲۴].

منابع:

1-Yen ,T.F., Chilingarian, G.V., Asphaltenes and asphalts, Elsevier, 2000.

2-Misra, S., Baruah, S., Singh, K., Paraffin problems in crude oil production and transportation, SPE, Feb. 1, p.50-54, 1995.

3-Owen, K., Automotive Fuels Reference Book,SAE, 1995.

4-Sifferman, T.R., Flow properties of difficult to handle waxy crude oils, J. Pet. Tech., p.1042-1050 , 1979.

5-Parks, C.F., Chemical inhibitors combat paraffin deposition, Oil and Gas J. April 4, p.97-99, 1960.

6-Towler, B.F., Rebbapragada, S., Mitigation of paraffin wax deposition in cretaceous crude oils of wyoming, J. Pet. Sci. Eng. Vol. 45, p.11 - 19, 2004.

7-Henaut, I., Vincke, O., and Brucy, F., Waxy crude oil restart: mechanical properties of gelled oils, SPE 56771, 1999.

8-Denis, J., Durand, J.P., Modification of wax crystallization in petroleum products, Rev. Inst. Franc. du Petrole Vol. 46, p.637-648, 1991.

9-Hennessy, A., Neville, A., and Roberts, K.J., In-situ SAXS/WAXS and turbidity studies of the structure and composition of multihomologous n-alkane waxes crystallized in the absence and presence of flow improving additive species, Crystal Growth and Design Vol. 4, p.1062-1078, 2004.

10-Ford, P.E., Ells, J.W., and Russell, R.J., Pipelining high pour point crude: Part1, Oil and Gas J., p.88-91, 1965.

11-McClaflin, G.G., Whitfill, D.L., Control of paraffin deposition in production operations, J. Pet. Tech., p. 1965-1970, Nov. 1984.

12-Tiratsoo, J., Pipeline pigging technology, Gulf Professional Publishing, 1992.

- R.K., Richter, D., Fetters, L.J., Interaction of paraffin wax gels with ethylene/vinyl acetate Co-polymers, *Energy & Fuels* Vol. 19, p.138-144, 2005.
- 37-Garcia, M.C., Carbognani, L., Asphaltene-paraffin structural interactions, effect on crude oil stability, *Energy and Fuels*, p.1021-1027, 2001.
- 38-E1-Gamal, I.M., Combined effects of shear and flow improvers: the optimum solution for handling waxy crudes below pour point, *Colloids and Surfaces*, p.283-291, 1998.
- 39-Garcia, M.C., Carbognani, L., Orea, M., Urbina, A., The influence of alkane cass-type on crude oil wax crystallization and inhibitors efficiency, *J. Pet. Sci. Eng.* Vol. 25, p.99-105, 2000.
- 40-Ashbaugh, H.S., Radulescu, A., Prud'homme, R.K., Schwahn, D., Richter, D., and Fetters, L.J., Interaction of paraffin wax gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers, *Macromolecules* Vol. 35, p. 7044-7053, 2002.
- 41-Ferworn, K.A., Hammami, A., and Ellis, H., Control of wax deposition: an experimental investigation of crystal morphology and evaluation of various chemical solvents, *SPE* 37240, 1997.
- 42-Pedersen, K.S., Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils, *Energy and Fuels* Vol. 17, p.321-328, 2003.
- 43-Ambasta, B.K., *Chemistry for Engineers*, Laxmi Publications, 2005.
- 44-El-Gamal, I.M., Khidr, T.T. and Ghuiba, F.M., Nitrogen-based copolymers as wax dispersants for paraffinic gas oils, *Fuel* Vol. 77, p.375-385, 1998.
- 54-Dobbs, J.B., A unique method of paraffin control in production operations, *SPE* 55647, May 1999.
- 46-Zettlitzer, M., Successful field application of chemical flow improvers in pipeline transportation of highly paraffinic crude oil in Kazakhstan, *SPE* 65168, 2000.
- 47-Hummel, D.O., *Handbook of surfactant analysis*:
., Hung, P.V., Hue, V.T., Hoe, L.D., Studying the mechanism of magnetic field influence on paraffin crude oil viscosity and wax deposition reductions, *SPE* 68749, 2001.
- 27-Hennessy, A., Neville, A., Roberts, K.J., An examination of additive-mediated wax nucleation in oil pipeline environments, *J. Crystal Growth* 198/199, p. 830-837, 1999.
- 28-Paso, K.G., Fogler, H.S., Bulk stabilization in wax deposition systems, *Energy and Fuels* Vol. 18, p.1005-1013, 2004.
- 29-Parsad, R., *Waxy Crude Oils*, in McKetta, J.J., *Piping design handbook*, Marcel Dekker Inc., p.658-663, 1992.
- 30-Adewusi, V.A., An improved inhibition of paraffin deposition from waxy crudes, *Pet. Sci. Tech.* Vol. 16, p. 953-970, 1998.
- 31-Ashbaugh, H.S., Fetters, L.J., Adamson, D.H., Prudhomme, R.K., Flow improvement of waxy oils mediated by self aggregating partially crystallizable diblock copolymers, *J. Rheo.* Vol. 46, p.763-776, 2002.
- 32-Wardhaugh, L.T., Boger, D.V., Flow characteristics of waxy crude oils application to pipeline design, *AIChE J.*, p.871-885, June 1991.
- 33-Van Engelen, G.P., Kaul, C.L., Vos, B., Aranha, H.P., Study of flow improvers for transportation of bombay High crude oil through submarine pipelines, *J. Pet. Tech.*, p.2539-44, Dec. 1981.
- 34-Chanda, D., Sarmah, A., Borthakur, A., Rao, K.V., Subrahmanyam, B., Das, H.C., Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behavior of Indian waxy crude oil, *Fuel* Vol. 77, p.1163-1167, 1998.
- 35-Colussi, A.J., Hoffmann, M.R., Tang, Y., Dynamic inhibition of constrained crystallization by mesoscopic morphology Modifiers, *J. Surf. Coll.*, p.2405-2408, 2000.
- 36-Ashbaugh, H.S., Guo, X., Schwahn, D., Prud'homme,

- 54-Lazar,I., Voicu, A., Nicolescu, C., Mucenica, D., Dobrota, S., Petrisor, I.G., Stefanescu, M., Sandulescu, L.,The use of naturally occurring selectively isolated bacteria for inhibiting paraffin deposition, J. Petro.Sci. Eng. Vol. 22, p.161-169, 1999.
- 55- Feng, Q., Zhou, J., Ni, F., Chen, Z., Liu, R., Application of thermophilic microbes In waxy oil reservoirs at elevated temperature, SPE 71493, 2001.
- 56-Al-Roomi, Y., George, R., Elgibaly, A., Elkamel, A., Use of a novel surfactant for improving the transportability transportation of heavy viscous crude oils, J. Petro. Sci. Eng. Vol. 42, p.235-243, 2004.
- 57-Denis, J., Durand, J.P., Modification of wax crystallization in petroleum products, Rev. Inst. Franc. du Petrole Vol. 46, p.637-648, 1991.
- 58-Duffy, D.M., Rodger, P.M., Wax inhibition with poly (octadecyl acrylate), Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 4, p.328-334, 2002.
- chemical, physico-chemical and physical methods, Wiley, 2000.
- 48-Abdel-Waly, A.A., Techniques to control paraffin deposition in oil production pipes, J. of Eng. and Appl. Sci. V.46, p.571-585, June 1999.
- 49- Rosenberg, E., Ron, E.Z., High and low molecular mass microbial surfactants, Appl. Microbiol. Biotech., p.154-162, 1999.
- 50-Kosaric, N., Biosurfactants, in Rehm, H. J. and Reed., G., Biotechnology, 2nd ed., Vol.6, VCH, p. 659-717, 1996.
- 51-Bognolo, G., Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons, Colloids and Surfaces, p.41-52, 1999.
- 52-Banat, I.M., Makkar, R.S., Cameotra, S.S., Potential commercial applications of microbial surfactants, Appl. Microbiol. Biotech. Vol. 53, p.495-508, 2000.
- 53-Banat, I.M., Biosurfactant production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation , Bioresource Tech. Vol. 57, p.1-12, 1995.