

بررسی آسفالتن‌های نفت خام

یوسفعلی قربانی^{۱*}، هادی قنبرنژاد^۲، وحیده اکبر^۳، وحید صمیمی^۴، محمدرضا شجاع^۵
^۱ پژوهنده ارشد، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
^۲ پژوهنده یک، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
^۳ مسئول پروژه، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
^۴ دریافت: ۹۱/۰۹/۰۴ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۷

چکیده

آسفالتن به عنوان سنگین‌ترین جزء سیال نفت خام شناخته می‌شود و تاثیر زیادی بر روی رفتار مقاومتی سیال نفتی می‌گذارد، در نتیجه در سال‌های اخیر مشخص نمودن ماهیت آسفالتن در نفت، هدف مطالعات بسیاری از محققین بوده است. گروهی از محققین معتقدند که آسفالتن به صورت یک ساختار کلوئیدی در نفت می‌باشد که توسط عوامل پایدارکننده به صورت معلق در آمده است. آسفالتن‌ها به وسیله نرمال آلکان‌ها جداسازی شده و ساختار آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این خصوص روش‌های مختلفی بررسی شده است از جمله روش IP143 که توسط موسسه استاندارد نفت به عنوان یک روش کارآمد در جداسازی آسفالتن معرفی شده است. در این مقاله سعی بر این است که با بررسی ساختار و نحوه جداسازی آسفالتن‌ها کلیه اطلاعات مورد نیاز در این زمینه گردآوری شده و به عنوان مرجعی در دسترس قرار گیرد.

کلمات کلیدی: ساختار آسفالتن، تعریف آسفالتن، جداسازی آسفالتن، ماهیت آسفالتن، جرم مولکولی آسفالتن

مقدمه

کاتازنیز^۲ (بلوغ و تحول) وارد نفت خام شده‌اند. البته برخلاف رزین‌ها، آسفالتن‌ها حاوی گونه‌هایی بسیار قطبی می‌باشند که تمایل دارند با یکدیگر تجمع پیدا کنند، در نتیجه بر هم کنش آسفالتن‌ها با محیط پیرامونشان بسیار پیچیده است. برای مثال رسوب یا ته نشینی آسفالتن در دهانه چاه‌ها، خطوط انتقال و تاسیسات سطحی می‌تواند بسیار نامطلوب باشد زیرا جریان

نفت خام در دمای محیط و فشار یک اتمسفر از سه جزء اصلی تشکیل شده است: (۱) روغن‌ها (که شامل ترکیبات اشباع و آروماتیک می‌باشند)، (۲) رزین‌ها و (۳) آسفالتن‌ها. گمان می‌رود که آسفالتن‌ها و رزین‌ها از اجزای تغییر یافته شیمیایی حل شده از سنگ منشاء در دوره کروژن^۱ باشند که طی دوره

*Ghorbaniy@ripi.ir

1. Kerogen

2. Catagenesis



شکل ۱: بسته شدن یک لوله توسط آسفالتن‌ها

دارند که به صورت نانوتوده تجمع پیدا کنند، که این امر می‌تواند منجر به تشکیل خوشه‌های بزرگتر و در نتیجه ذرات معلق و در نهایت ایجاد رسوب گردد. ارتباط بین ساختار مولکولی و تجمع آسفالتن‌ها تاکنون به خوبی مشخص نشده است [۴ و ۱]. نقش رزین‌ها در پایداری آسفالتن‌ها مدت زمان بسیاری مورد بحث بوده و به تدریج منجر به حصول نظرات و دیدگاه‌های یکسان‌تری شده است [۵]. این مقاله بر اساس تحقیقات انجام شده بر روی آسفالتن‌ها در دهه گذشته استوار می‌باشد که بر جداسازی، توصیف، ساختار و نقش رزین‌ها بر آسفالتن‌ها تمرکز دارند.

تعریف آسفالتن

واژه آسفالتن برای اولین بار در سال ۱۸۳۷، توسط بوسینگ گولت^۲ بیان گردید، وی آسفالتن را به عنوان باقیمانده حاصل از تقطیر قیر طبیعی، نامحلول در الکل و محلول در ترپنتین^۴ [۶] تعریف نمود. امروزه آسفالتن‌ها به عنوان سنگین‌ترین اجزاء سیال نفت خام شناخته می‌شوند که در آلکان‌های خطی سبک مانند نرمال پنتان^۵ یا نرمال هپتان^۶ نا محلول و در حلال‌های آروماتیک مانند تولوئن محلول هستند. تعریف آسفالتن‌ها بر اساس نوع حلالیت، طیف وسیعی از مولکول‌ها با ساختارهای متفاوت را شامل می‌شوند. این طیف وسیع از مولکول‌ها،

سیال را محدود نموده و میزان تولید نفت از چاه را کاهش می‌دهد (شکل ۱ را ببینید).

عوامل اصلی تاثیرگذار بر ازدیاد ترسیب آسفالتن عبارتند از: فشار، دما و تغییرات نسبت ترکیبات نفت خام به علت تزریق گاز، جدا شدن فازها و مخلوط شدن جریان سیالات. بر خلاف تصور، غالباً ترسیب آسفالتن در نفت خام‌های سبک که دارای مقدار نسبتاً کمی از آسفالتن‌ها می‌باشند، رخ می‌دهد. این امر به دلیل آن است که نفت‌های سبک دارای مقادیر زیادی از آلکان‌های سبک (ترکیبات اشباع) می‌باشند که حلالیت آسفالتن‌ها در آن‌ها محدود می‌باشد. نفت‌های سنگین که معمولاً غنی از آسفالتن‌ها می‌باشند دارای مقادیر زیادی از ترکیبات واسطه هستند که این ترکیبات حلال‌های خوبی برای آسفالتن‌ها به حساب می‌آیند، با این حال پالایش نفت‌های سنگین در عملیات پایین دستی، به دلیل استفاده از دما و فشار زیاد با چالش‌های بسیاری همراه است، زیرا می‌تواند منجر به تشکیل کک، ایجاد خطا حین عملیات و غیر فعال شدن کاتالیست طی فرآورش یا احیای آن گردد. در سازندهای زیر سطحی، جذب آسفالتن‌ها روی سنگ‌های معدنی می‌تواند منجر به تغییرات ترشدگی^۱ و صدمه به سازند گردد. تقریباً، آسفالتن‌ها تمام جنبه‌های استفاده از نفت خام را تحت تاثیر قرار می‌دهند ولی علی‌رغم اهمیت بسزای آن‌ها، به خوبی شناخته نشده‌اند.

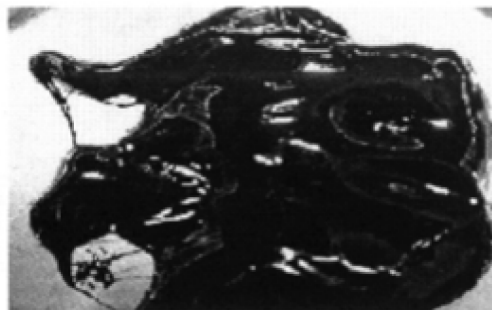
خوشبختانه در حال حاضر، این وضعیت تغییر قابل توجه‌ای یافته است. توانایی توصیف دانش آسفالتن‌ها که در مقیاس‌های مولکولی متفاوت بدست آمده‌اند به صورت یک شکل منسجم و منفرد، نیازمند برقراری ارتباط صحیح بین ساختار و عملکرد آن‌ها می‌باشد که جزء حیاتی دانش پترولئومیک^۲ (تلاش برای درک ترکیبات اصلی نفت خام) تلقی می‌گردد [۱] به عنوان مثال، اخیراً مشخص شده است که وزن مولکولی آسفالتن‌ها، نسبتاً کم و تقریباً برابر ۸۰۰ gr/mol است [۳ و ۲]. تغییرات ترکیب سیال حاوی آسفالتن‌ها مستقیماً بر حالت پیوستگی آن‌ها تاثیر دارد. در شرایط نامطلوب مولکول‌های آسفالتن تمایل

1. Wettability
2. Petroleomics
3. Boussinggoult

4. turpentine
5. nC₅
6. nC₇



Asphaltenes



Resins

شکل ۲: آسفالتن‌ها و رزین‌های جدا شده از نفت خام [۷]

۲- روش^۲ ASTM D3279، آسفالتن‌ها از باقیمانده‌های نفت خام با $n-C_7$ ، بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن و حرارت دادن تحت سیستم رفلاکس، رسوب داده شده و در نهایت فیلتر می‌شوند. ۳- روش^۴ ASTM D893 آسفالتن‌ها از روغن‌های روان کننده با $n-C_7$ بوسیله سانتریفیوژ رسوب داده می‌شوند. ۴- روش آنالیز سینکرو^۵ [۸]، نفت خام‌های سنگین ابتدا با بنزن مخلوط شده و سپس رسوب گذاری آسفالتن‌ها توسط $n-C_5$ ، بعد از گذشت ۲ ساعت، در تاریکی ته نشین می‌شود.

برای هر روش جداسازی شرایطی مانند نوع نرمال آلکان، زمان تماس، دما، اندازه خلل و فرج فیلتر و روش شستشو بایستی مشخص گردند. با در نظر گرفتن این مطلب که نفت خام‌ها از زنجیره‌ای مشتمل بر چندین هزار مولکول تشکیل شده‌اند، تعیین مرز مشخص بین آسفالتن‌ها، رزین‌ها و روغن‌ها (که شامل ترکیبات اشباع و آروماتیک می‌باشند) بسیار دشوار و پیچیده است. تفاوت‌های موجود در هر روش، می‌تواند منجر به تهیه برش‌های متفاوتی از آسفالتن‌ها گردد. برای مثال اگر از nC_7 به جای nC_5 برای ترسیب و جداسازی آسفالتن استفاده شود، برش‌های C_5-C_7 که توسط nC_5 از آسفالتن‌ها جدا شده، دارای ترکیباتی خواهند بود که در جداسازی آسفالتن‌ها توسط nC_7 جزء رزین‌ها در نظر گرفته می‌شدند.

نمایشی از برش‌های آسفالتن‌ها با استفاده از وزن مولکولی و

شامل آروماتیک‌های چند هسته‌ای^۱ با نسبت‌های متفاوت از اجزاء آلیفاتیک و آلیسیکلیک (نفتن‌ها) و مقادیر کمی از هترو اتم‌ها (نظیر اکسیژن، نیتروژن و گوگرد) و فلزات سنگین (نظیر وانادیم، نیکل که در ساختمان پورفیرین‌ها موجود هستند) را شامل می‌شود. رزین‌های سنگین و واکس‌ها ممکن است با آسفالتن‌ها ایجاد هم‌رسوبی نمایند که مقدار آن بسته به روش جداسازی، متغیر است. شکل ۲ آسفالتن‌های جدا شده از نفت خام را بر اساس روش ASTM D2007 [۷] نشان می‌دهد. آسفالتن‌ها و رزین‌ها در رنگ و بافت (الگوی ساختاری) با هم متفاوتند. آسفالتن‌ها سیاه‌رنگ، شفاف و جامدهایی شکننده‌اند، در حالیکه رزین‌ها قهوه‌ای تیره، شفاف و صمغی شکل می‌باشند.

جداسازی آسفالتن

تاکنون روش‌های متعددی برای جداسازی آسفالتن‌ها تدوین شده است که عموماً شامل رسوب دادن آسفالتن‌ها بوسیله مقدار زیادی از نرمال آلکان‌ها (معمولاً ۴۰ حجم از نرمال آلکان به ازای یک حجم نفت خام) می‌باشد. ۱- در روش تدوین شده توسط موسسه استاندارد نفت^۲ آسفالتن‌ها از نفت خام واکس دار، بوسیله نرمال هپتان جدا می‌شوند، سپس فاز رسوب داده شده برای مدت یک ساعت با هپتان داغ تحت رفلاکس شسته می‌شود تا حذف واکس‌ها بطور کامل انجام پذیرد.

1. polynuclear aromatics (PNA)

2. (IP143) IP 143/84, 1988

3. ASTM D 3279-07, 2007

4. ASTM D893-05, 2010

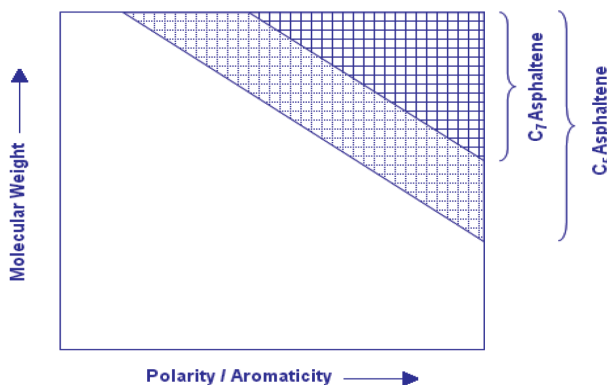
5. Syncrude

از مواد جامد را نشان می‌دهد. واژه "جامد" در اینجا به مواد ریز معدنی، رس و غیره اشاره دارد. آسفالتن‌های استخراج شده از قیر طبیعی^۱ به احتمال زیاد حاوی مواد جامد می‌باشند که در این حالت، مواد جامد را می‌توان از طریق سانتریفیوژ یک محلول ۵ درصد وزنی در تولوئن و در ۳۰۰۰۰ g به مدت ۳ ساعت [۷، ۱۱ و ۱۲] و یا با استفاده از یک فیلتر ۰/۰۲ میکرومتر جدا نمود.

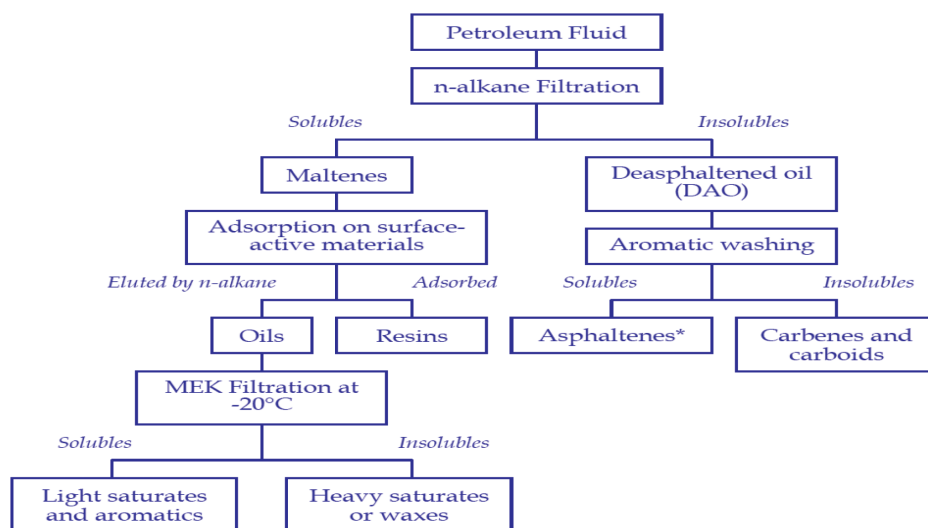
روش‌های تجزیه‌ای دیگری مانند کروماتوگرافی لایه نازک با آشکارساز یونیزاسیون شعله^۲ [۱۳] به طور وسیعی در صنایع نفت استفاده می‌شوند. این روش‌های جداسازی مبتنی بر حلالت می‌باشند که بررسی ترکیب اجزای نفت خام بر پایه قطبیت را ممکن می‌سازند. با این وجود، بسته به نوع حلال استفاده شده برای جداسازی، مقادیر متفاوتی از ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتن^۳ حاصل می‌شود. مسایل مربوط به استانداردهای جداسازی برش‌های نفتی ضرورت یکسان‌سازی و بهبود روش‌های جداسازی برای آسفالتن‌ها و رزین‌ها در میزگرد کنفرانس پتروفاز^۴ در سال ۲۰۰۹ مورد بحث و بررسی قرار

قطبیت/آروماتیسیته در شکل ۳ نشان داده شده است [۹]. در این شکل، شیب خطوط متناسب با ترکیب برش‌های آسفالتن تغییر می‌کند و بر این نکته تاکید دارد که هر چه وزن مولکولی آسفالتن کمتر باشد قطبیت اجزاء آسفالتن افزایش می‌یابد [۱۰].

شکل ۴ برش‌های اصلی استخراج شده از یک سیال نفتی عاری



شکل ۳: نمایشی از برش‌های آسفالتن‌ها با استفاده از وزن مولکولی و قطبیت / میزان آروماتیسیته



شکل ۴: شمای عمومی تفکیک سیال‌های نفتی برای نفت‌های واکس‌دار، واکس‌های سنگین به وسیله شستشو با آلکان داغ از آسفالتن‌ها خارج می‌شوند (IP143/84, 1988)

1. Bitumen

2. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detector (TLC-FID)

3. Saturated-Aromatic-Resine-Asphaltene (SARA)

4. Petrophase

توده‌های به هم پیوسته بزرگتر و نادیم بیشتر نسبت به نیکل دارند [۱۶]. مزیت جداسازی به روش نانو فیلتراسیون این است که آسفالتن‌ها بر اساس اندازه جدا می‌شوند نه بر اساس حلالیت، بنابراین برش‌های حاصل از نانو فیلتراسیون نسبت به آسفالتن‌های حاصل از رسوب‌گیری با آلکان‌ها به طور قابل توجه‌ای از پراکندگی کمتری برخوردار می‌باشند. ولی استفاده از نانو فیلتراسیون، به علت زمان و هزینه‌های مصرفی، نمی‌تواند جایگزین استفاده از حلال‌های استاندارد برای اندازه‌گیری‌های روزمره شود.

وجود واکس در سیالات نفتی به مراتب جداسازی آسفالتن‌ها را پیچیده‌تر می‌سازد. شکل ۴ نشان می‌دهد که سنگین‌ترین اجزاء واکس تمایل دارند با آسفالتن‌ها به صورت هم رسوبی تشکیل رسوب دهند و اجزاء واکس قابل حل در آلکان‌ها می‌توانند طی ته نشینی با متیل اتیل کتون^۲ در دمای منفی ۲۰ درجه سانتی‌گراد و سپس با فیلتراسیون (UOP 46-64) از روغن‌ها (که شامل ترکیبات اشباع و آروماتیک می‌باشند) جدا شوند. مشکل اصلی روش‌های جداسازی واکس‌ها و آسفالتن‌ها این است که اغلب بسیار وقت گیر بوده و مقدار فراوانی حلال نیاز دارند. برای فائق آمدن بر این محدودیت، یک روش جداسازی ستونی برای جداسازی آسفالتن‌ها و واکس‌ها از سیال نفتی پیشنهاد شده است [۱۸ و ۱۹] که جداسازی و آشکارسازی این برش‌ها را در دقایقی اندک امکان‌پذیر می‌سازد. اصول این روش بر این است که در مرحله اول واکس‌ها و آسفالتن‌ها روی ستون پر شده از پلی تترا فلوروواتیلن^۳ با استفاده از MEK در منفی ۲۰ درجه سانتی‌گراد ته نشین می‌شود و سپس مواد ته نشین شده توسط حلال‌های مختلف با افزایش قطبیت، در دماهای متفاوت دوباره حل می‌شوند [۱۹]. شکل ۵ مثالی از پروفایل جداسازی نفت خام واکس دار Dagang چین را با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کننده واکس فالتن^۴ نشان می‌دهد.

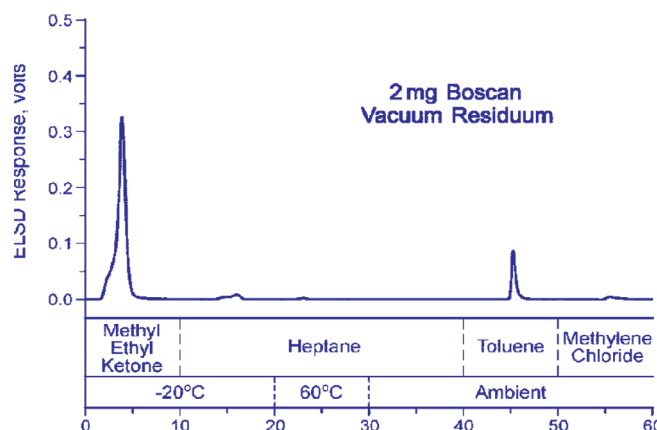
پیک اول بیانگر مواد قابل حل در MEK می‌باشند که بیشتر به صورت ترکیبات سبک آلیفاتیک شامل نرمال آلکان‌ها با

گرفته است [۱۴]. تنوع تعاریف بکار گرفته شده و روش‌های متفاوت اندازه‌گیری، بر توانایی محققان در طبقه بندی ترکیبات و اندازه‌گیری‌های مقایسه‌ای بین آزمایشگاه‌های مختلف، تاثیر می‌گذارد. علاوه بر این، روش‌های جداسازی جاری یک وجه تمایز مصنوعی در جداسازی آسفالتن‌ها و رزین‌ها ایجاد می‌نمایند که هنوز اطلاعاتی درباره وجوه تمایز معنادارتر، مانند تمایز بین گونه‌های به هم پیوسته و مجزاء و یا گونه‌های فعال سطحی و غیرفعال سطحی موجود نمی‌باشد. آسفالتن‌های بدست آمده از افت فشار نفت زنده در مقایسه با آسفالتن‌های جداسازی شده توسط هپتان از نفت مرده، حاوی تعداد بیشتری از ترکیبات حلقوی حاوی باندهای دو گانه می‌باشند اما فراوانی کمتری از اجزاء حاوی گوگرد را نشان می‌دهند [۱۵]. بنابراین بکارگیری معیار حلالیت در مقایسه با معیار افت فشار (بیشتر مربوط به حوزه‌های نفتی) به میزان قابل توجه‌ای ترکیب شیمیایی متفاوتی را برای آسفالتن‌ها تعیین می‌نماید.

اخیرا نسل جدیدی از روش‌های جداسازی، بدون استفاده از حلال، برای استخراج آسفالتن‌ها بصورت تجمع نانوذرات به هم پیوسته و تشکیل خوشه‌های بزرگتر تحت عنوان اولترافیلتراسیون و یا نانو فیلتراسیون پیشنهاد شده است [۱۶ و ۱۷]. آزمایش‌های نانو فیلتراسیون با مش سایز ۲۰۰-۵ نانومتر نشان می‌دهد که ترکیب آسفالتن‌های فیلتر شده، در محدوده دمائی وسیعی، تقریباً به آسفالتن‌های استخراج شده توسط nC_5 نزدیک می‌باشد [۱۷]. تفکیک مولکول‌های به هم پیوسته آسفالتنی کوچک از مولکول‌های به هم پیوسته بزرگتر در آزمایش‌های اولترافیلتراسیون مشخص می‌کند که مولکول‌های آسفالتنی به هم پیوسته کوچک، از آروماتیسیتته کمتر و ترکیبات آلیفاتیک بیشتری نسبت به مولکول‌های بزرگتر برخوردار می‌باشند؛ علاوه بر این زنجیره‌های آلکینی آن‌ها نیز به مراتب کوچکتر و بیشتر به صورت آلکیلینت^۱ مشاهده می‌شوند. بر اساس تجزیه عنصری، مولکول‌های به هم پیوسته کوچکتر از آسفالتن‌ها، حاوی غلظت کمتری از فلزات می‌باشند و در مقایسه با

1. Alkylated
2. MEK

3. PTFE
4. Waxphaltene Determinator (WAD)



شکل ۵: پروفیل جداسازی برای نفت خام Dagang با استفاده از اندازه‌گیری کننده واکس فالتن (Goual et al., 2008)

تعداد اتم‌های کربن کمتر از ۲۰ و ترکیبات آلکانی استخلاف‌دار می‌باشند، البته ممکن است گروه‌های عاملی دیگری مانند نفتیک‌ها (سیکلو آلکان‌ها) و ترکیبات آروماتیک نیز وجود داشته باشند. مواد رسوب داده شده در چهار مرحله با استفاده از حلال‌های مختلف همزمان با افزایش قطبیت حلال‌ها، در دماهای متفاوت حل می‌شوند: ابتدا در نرمال هپتان در دمای منفی ۲۰ درجه سانتی‌گراد (برای روغن‌های با قطبیت کم و بطور متوسط آلکان‌های شاخه‌دار و احتمالاً حاوی ترکیبات نفتیک)، سپس در هپتان در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد (برای نرمال آلکان‌ها با اتم‌های کربن بیشتر از ۲۰ و اندکی از آلکان‌های شاخه دار) و بعد تولوئن در دمای تقریباً ۲۵ درجه سانتی‌گراد (برای آسفالتن‌ها) و در نهایت دی‌کلرومتان در دمای تقریباً ۲۵ درجه سانتی‌گراد (برای اجزاء آسفالتن بسیار قطبی) حل شدن اتفاق می‌افتد.

خصوصیات فیزیکی آسفالتن‌ها

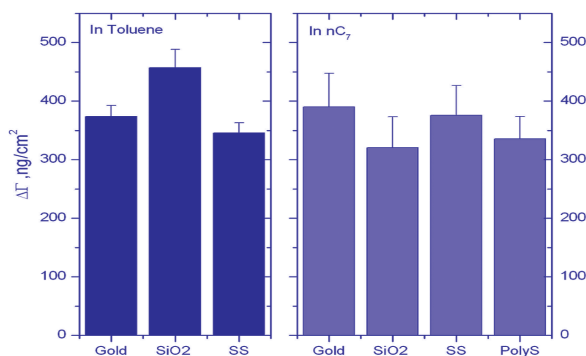
تعداد اتم‌های کربن کمتر از ۲۰ و ترکیبات آلکانی استخلاف‌دار می‌باشند، البته ممکن است گروه‌های عاملی دیگری مانند نفتیک‌ها (سیکلو آلکان‌ها) و ترکیبات آروماتیک نیز وجود داشته باشند. مواد رسوب داده شده در چهار مرحله با استفاده از حلال‌های مختلف همزمان با افزایش قطبیت حلال‌ها، در دماهای متفاوت حل می‌شوند: ابتدا در نرمال هپتان در دمای منفی ۲۰ درجه سانتی‌گراد (برای روغن‌های با قطبیت کم و بطور متوسط آلکان‌های شاخه‌دار و احتمالاً حاوی ترکیبات نفتیک)، سپس در هپتان در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد (برای نرمال آلکان‌ها با اتم‌های کربن بیشتر از ۲۰ و اندکی از آلکان‌های شاخه دار) و بعد تولوئن در دمای تقریباً ۲۵ درجه سانتی‌گراد (برای آسفالتن‌ها) و در نهایت دی‌کلرومتان در دمای تقریباً ۲۵ درجه سانتی‌گراد (برای اجزاء آسفالتن بسیار قطبی) حل شدن اتفاق می‌افتد.

البته باید به این موضوع توجه داشت که اثرات هم‌حلالیتی^۱ نیز با روش WAD مشاهده شده است. هم‌حلالیتی هنگامی اتفاق می‌افتد که ترکیبات شیمیایی خاصی که در یک حلال بخصوص نامحلول می‌باشند، هنگامی که در یک مخلوط در کنار اجزاء دیگر قرار گرفته باشند، بتوانند به آسانی در آن حلال بخصوص حل شوند. برای مثال درصد قابل توجهی از آسفالتن‌های جدا شده توسط نرمال هپتان از باقیمانده نفت خام در سیکلوهاگزان نامحلول است، درحالی‌که مجموع باقیمانده

نفت خام کامل (که حاوی همین اجزاء نیز می‌باشد)، کاملاً در سیکلوهاگزان حل می‌شود [۲۰ و ۲۱]. اثرات هم‌حلالیتی همچنین در ترکیبات واکس دار نیز مشاهده می‌شود. ذوب و انجماد اجزاء جدا شده توسط نرمال آلکان‌ها نیز می‌تواند به طریقی انجام شود که حلالیت را تحت تاثیر قرار دهد [۱۸]. ترکیب اثرات هم‌حلالیتی، ذوب و انجماد در سیستم‌های نفت خام می‌تواند بسیار پیچیده باشد. این اثرات حتی هنگامی که با مواد شیمیایی تنها یا برش‌هایی از نفت خام نیز سروکار داریم مشاهده می‌شوند [۱۹ و ۲۱].

1. Co-solvency Effects

2. Rheological



شکل ۶: مقادیر جذب شده از محلول ۵ درصد وزنی نفت خام در تولوئن و هپتان روی سطوح متفاوت (طلا^۱، سیلیکا^۲، پلی استایرن^۳ و فولاد ضد زنگ^۴).

شکل ۶ همچنین نشان می‌دهد که آسفالتن‌ها در هپتان تقریباً بی‌شکل می‌باشند و این امر با میزان جذب یکسان بر روی سطوح آب دوست و آبگریز ثابت می‌گردد (350 ng/cm^2). بررسی‌های انجام شده با اسپکتروسکوپی فوتوالکترونی اشعه ایکس^{۱۵}، وجود درصد‌های نسبتاً زیاد از هترو اتم‌های سطحی (عمدتاً اکسیژن و گوگرد) در لایه‌های جذب شده از محلول تولوئنی را نشان داده است. این امر بیانگر این است که آسفالتن‌ها در تولوئن نسبت به آسفالتن‌ها در هپتان بسیار آبدوست‌تر می‌باشند و احتمالاً به دلیل این است که گروه‌های عاملی قطبی آسفالتن به صورت خوشه‌های محصور شده در قفس‌هایی در هپتان تجمع پیدا می‌کنند [۳۵].

قطبیت آسفالتن‌ها

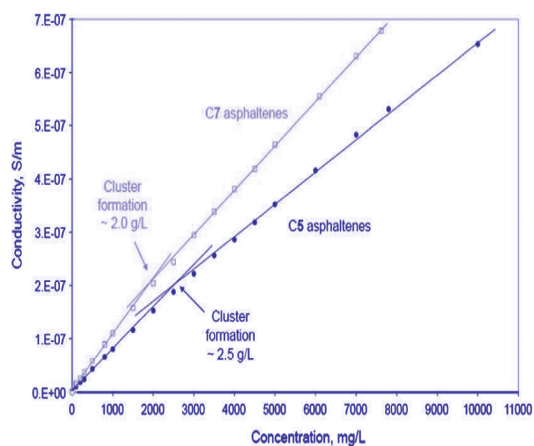
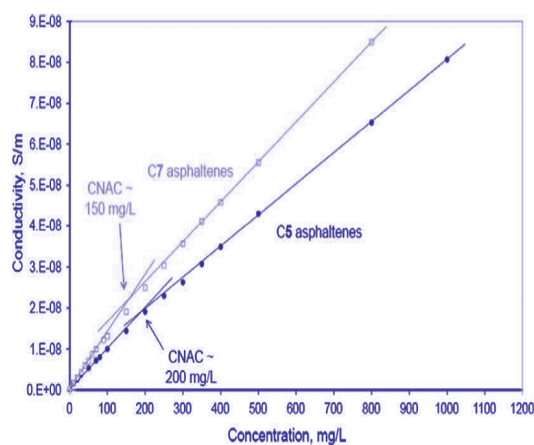
تاکنون نقش قطبیت و یا میزان آروماتیسیت آسفالتن‌ها در به هم پیوستگی و ساختار مولکولی آن‌ها تا حد زیادی به صورت ناشناخته باقی مانده است. از سوی دیگر گمان می‌رود نیروهای پراکنده کننده غیر قطبی، تجمع و ترسیب خوشه‌های آسفالتن

آسفالتن حلال پوشی شده در آن‌ها باشد [۲۵].

مطالعه و بررسی وزن مولکولی آسفالتن‌ها به مراتب بحث برانگیزتر می‌باشد. تمایل آسفالتن‌ها در خصوص بهم پیوستگی در حلال تولوئن در غلظت‌های اندک به میزان 50 mg/L [۲۶] منجر به محاسبه اوزان نادرستی می‌گردد که با مقادیر بدست آمده از روش‌های دیگر نظیر اسمز سنجی فشار بخار^۱ یا کروماتوگرافی گازی طردی^۲ بسیار متفاوت است. در نتیجه ساختار مولکولی آسفالتن‌ها برای سال‌های متمادی مورد بحث بوده است. امروزه نتایج حاصل از روش‌های پیشرفته تجزیه‌ای بر این نکته توافق دارند که توزیع وزن مولکولی آسفالتن‌ها در محدوده (Da) $1500 - 4000$ دالتون می‌باشد و جرم متوسط آنها در حدود (Da) $700 - 800$ دالتون است. نمونه‌هایی از این روش‌ها عبارتند از اسپکترومتری جرمی یونیزاسیون میدانی^۳ [۲]، اسپکتروسکوپی تغییر فلورسانس^۴ [۲۷]، دیپولاریزاسیون فلورسانس زمانی^۵، اسپکترومتری جرمی تشدید شتاب دهنده یونی تبدیل فوریه^۶، یونیزاسیون پاشش الکترونی^۷ [۲۸ و ۲۹]، اسپکترومتری جرمی فوتویونیزاسیون در فشار اتمسفر^۸ [۳۰]، اسپکترومتری جرمی یونیزاسیون میدانی/ واجذبی میدانی^۹ [۳۱]، یونیزاسیون واجذبی لیزری^{۱۰} [۳۲]. خاصیت قطبی آسفالتن‌ها بر جذب سطحی آن‌ها روی سطوح مشترک تاثیر گذار می‌باشد [۳۳ و ۳۴]. شکل ۶ مقادیر جذب شده از محلول ۵ درصد نفت خام در تولوئن و هپتان را روی بسترهای متفاوت نشان می‌دهد [۳۴]. این بسترها شامل سطوح آبدوست (طلا، سیلیکا و فولاد ضد زنگ) و سطوح آبگریز (پلی استایرن) می‌باشند. مقدار جذب شده از تولوئن روی سطوح آبدوست برابر $350 - 450 \text{ ng/cm}^2$ می‌باشد که بیشترین مقدار جذب، بر روی سیلیکا انجام گرفته است.

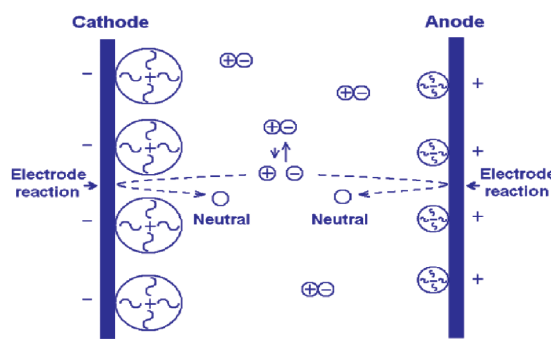
1. Vapor Pressure Osmometry (VPO)
2. Gas Exclusion Chromatography
3. Field-Ionization Mass Spectrometry
4. Fluorescence Correlation Spectroscopy
5. Time Resolved Fluorescence Depolarization
6. Fourier Transform ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry
7. Electrospray Ionization, Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry
8. Atmospheric Pressure Photoionization Mass Spectrometry
9. Field-Desorption/Field-Ionization Mass Spectrometry
10. Laser Desorption Ionization
11. Gold
12. SiO₂
13. PolyS
14. SS
15. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

تجمع) آسفالتن‌ها که منجر به تشکیل لخته‌هایی با جرم زیاد می‌شوند نیز نقش دارند. در این مولکول‌های به هم پیوسته و لخته‌های ایجاد شده، تعداد اسیدها و بازهای لوئیس دقیقاً موازنه نمی‌باشند. تبادل الکترون بین الکترودها و این اسیدها و بازهای به هم پیوسته به علت محدودیت فضایی بسیار مشکل است. به طوری که این گونه‌ها فقط قادر به تجمع در سطح الکترودها می‌باشند و امکان ترسیب الکتروشیمیایی آن‌ها وجود ندارد و هنگامی که پتانسیل الکتریکی قطع می‌گردد این گونه‌ها به سرعت از سطح الکتروود جدا می‌شوند. این گونه‌ها هیچ نقشی در هدایت جریان مستقیم ایفا نمی‌کنند. هدایت جریان مستقیم آسفالتن‌ها با افزایش غلظت آن‌ها در تولوئن افزایش می‌یابد



شکل ۸: غلظت بحرانی نانوتوده‌ها (CNAC) و غلظت بحرانی تشکیل خوشه (CCC) آسفالتن‌های nC_7 و nC_5 [۵].

را کنترل می‌کنند [۳۶]. در بررسی‌های اخیر ونگ^۱ و همکارانش بر روی برهمکنش‌های بین سطوح آسفالتن در حلال‌های آلی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ دریافتند که نسبت تولوئن به هپتان در حلال به طور قابل توجهی می‌تواند ماهیت و بزرگی نیروهای برهم‌کنش بین سطوح آسفالتن را تغییر دهد. در تولوئن خالص نیروهای دافعه فضایی مطرح هستند در صورتی که در هپتان خالص بیشتر نیروهای جاذبه واندروالسی مورد توجه قرار دارند [۳۷]. خاصیت قطبی آسفالتن‌ها از وجود دو قطبی‌های دائمی [۷] و حامل‌های بار الکتریکی [۱۱] ناشی می‌شود. ممان دو قطبی‌های اندازه گیری شده مونومرهای آسفالتن در محدوده ۴-۷ دالتون [۷] و هدایت الکتریکی جریان مستقیم^۳ آنها 10^{-8} S/m می‌باشند [۳۴]. بررسی‌های ترسیب الکتریکی (رسوب دادن توسط الکترولیز) انجام گرفته بر روی قیر طبیعی محلول در حلال‌های آلی و عاری از مواد جامد، نشان داد که آسفالتن‌ها عمدتاً حاوی حامل‌هایی با بار مثبت در حلال‌های آلی نظیر تولوئن می‌باشند [۱۱]. شکل ۷ توزیع این حامل‌های جریان را در هدایت جریان مستقیم نشان می‌دهد.



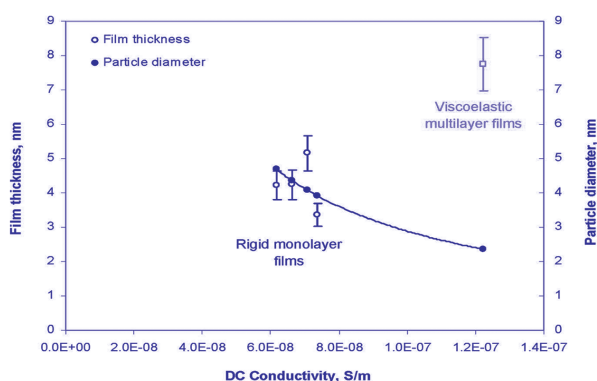
شکل ۷: شماتیک مشارکت جریان‌های باردار در هدایت جریان مستقیم در نفت خام

اسیدها و بازهای لوئیس، تشکیل دو قطبی‌های دائمی و جفت یون می‌دهند. تفکیک این گونه‌ها، حامل‌های بار با اندازه‌های کوچک‌تر را تولید می‌کنند که هدایت جریان مستقیم و واکنش‌های انتقال بار در سطح الکتروود را بر عهده دارند. این اسیدها و بازهای لوئیس همچنین در فرآیند به هم پیوستگی

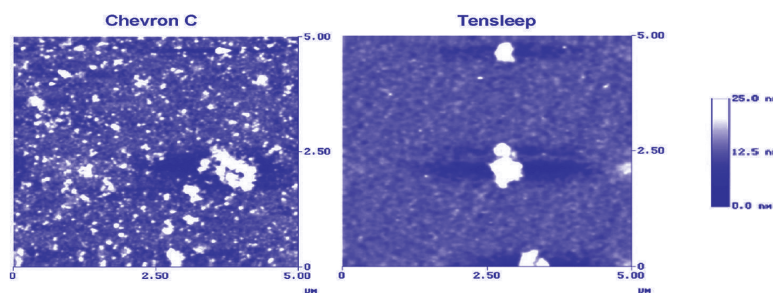
1. Wang
2. Atomic Force Microscope (AFM)

3. DC

که این امر به دلیل افزایش تحرک یونی یا کاهش انرژی اکتیواسیون انتقال بار می‌باشد که در شکل ۸ نشان داده شده است. بایستی به این نکته توجه نمود که کمتر از یک هزارم جزء مولی آسفالتن در تولوئن، باردار است. از این حامل‌های جریان می‌توان برای ردیابی دینامیک آسفالتن‌ها استفاده نمود. غلظت بحرانی نانوتوده‌ها^۱ (غلظتی که در بالاتر از آن رشد و تجمع نانوتوده‌ها متوقف می‌شود) را می‌توان به صورت یک نقطه شکست در تغییرات هدایت نسبت به غلظت در شکل ۸ مشاهده نمود. این نقطه شکست برای آسفالتن‌های استخراج شده توسط نرمال پنتان در محدوده 100 mg/L و برای آسفالتن‌های استخراج شده با نرمال هپتان 200 mg/L واقع شده است که با کارهای قبلی مطابقت دارد [۳۸، ۳۹، ۴۰، ۴۱]. مشابه این موضوع را می‌توان در غلظت بحرانی تشکیل خوشه برای آسفالتن‌های nC_5 و nC_7 به ترتیب در محدوده 2000 و 2500 میلی گرم بر لیتر مشاهده نمود. زمانی که سنگین‌ترین جزء رزین در داخل آسفالتن‌های nC_5 محبوس می‌شود، غلظت بحرانی نانوتوده‌ها و غلظت بحرانی تشکیل خوشه^۲، تا حدودی افزایش پیدا می‌کند [۵]. نحوه تشکیل خوشه‌های آسفالتنی در تولوئن و سینیتیک تشکیل آن‌ها، طی افزودن نرمال هپتان به محلول‌های آسفالتن در تولوئن، با استفاده از پخش نور دینامیک^۳ بررسی شده است [۴۲]. در غلظت‌های پایین‌تر از 3 g/L ، سینیتیک تشکیل توده‌های به هم پیوسته به وسیله نفوذ محدود می‌شود، در صورتی که در غلظت‌های بالاتر، سرعت به



شکل ۹: رابطه بین ضخامت لایه، قطر ذره و هدایت جریان مستقیم آسفالتن ۱/۱ درصد وزنی در تولوئن



لایه ویسکوالاستیک سخت ($d > 3 \text{ nm}$) لایه ویسکوالاستیک سخت ($d < 3 \text{ nm}$)

شکل ۱۰: تصاویر AFM ذرات جذب شده روی طلا از نفت خام های ۵/۱ درصد وزنی در تولوئن

1. Critical Nanoaggregate Concentration (CNAC)
2. Critical Cluster Concentration (CCC)

3. Dynamic Light Scattering
4. Low-frequency Dielectric Relaxation

می‌باشد. این نتایج، با نتایج سایر روش‌ها مانند دپولاریزاسیون فلورسانس^۵ [۴۷] اولتراسونیک [۴۱] و NMR^۶ [۴۰] مطابقت دارد. اخیراً مطالعات هدایت رسانایی جریان مستقیم نشان داده است که رزین‌ها تمایلی به پوشش مولکول‌های نانو توده آسفالتن‌ها در حلال‌های آلی بدون آب ندارند [۴۸]. بنابراین مدل فرضی نلنستین^۷ [۴۹] با فرض اینکه رزین‌ها جذب سطحی آسفالتن‌ها می‌شوند تا یک لایه پایدار فضایی بوجود می‌آورند، دیگر معتبر نمی‌باشد. هر چند هنگامی که آب در حلال وجود داشته باشد، نقش رزین‌ها در جذب سطحی روی آسفالتن‌ها در سطح مشترک آب/حلال اهمیت پیدا می‌کند. رزین‌ها و سورفکتانت‌های طبیعی تمایل دارند ابتدا در سطح مشترک آب/حلال نفوذ نمایند پیش از آنکه آسفالتن‌ها جایگزین آن‌ها گردند [۵۰]. مقدار آسفالتن جذب سطحی شده در آب، همچنین به نسبت رزین به آسفالتن در نمونه بستگی دارد [۵۱].

براساس مطالعات گذشته یک مدل جدید برای آسفالتن به نام "مدل اصلاح شده ین"^۸ تدوین شده است. بر اساس این مدل، ساختار عمده مولکول‌های آسفالتن، به صورت نانو توده و خوشه‌هایی از نانوتوده‌ها می‌باشند [۵۲]. مدل فوق بر مبنای "مدل ین" بنا شده که به مدت ۴۰ سال از آن استفاده می‌شده است [۴۵]. مدل ین خصوصاً برای بررسی خواص گروهی^۹ آسفالتن‌های جدا شده به صورت فازی بسیار کارآمد بوده است. با این وجود عدم قطعیت‌های زیادی در خصوص وزن مولکولی، ساختار و ساختمان کلژییدی آسفالتن‌ها در زمان ارائه این مدل وجود داشته است. شکل ۱۱ مدل اصلاح شده ین را به صورت شماتیک نشان می‌دهد که پیشرفت‌های اساسی بسیاری در دانش آسفالتن خصوصاً طی ده سال اخیر را در خود جای داده است [۵۲]. ساختار جزیره‌ای وجود نیروهای جاذبه در درون مولکول‌های چند حلقه‌ای آروماتیک میانی و ممانعت فضایی گروه‌های خارجی آلکان را نشان می‌دهد. این ساختارها همچنین

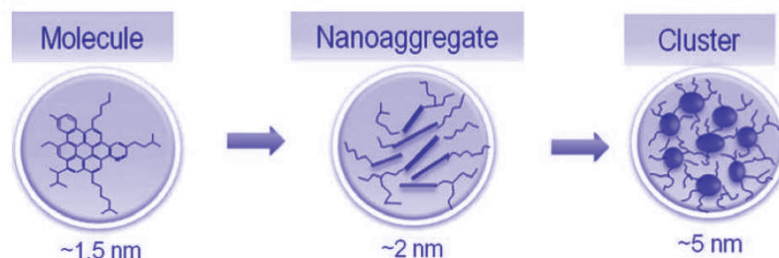
سخت ($d > 3\text{nm}$) و ویسکوالاستیک ($d < 3\text{nm}$)، توسط روش تصویر غیر تماسی^۱ میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ در هوا نمایش داده شده است. لایه‌های ویسکوالاستیک شامل چندین لایه نرم (یعنی غنی از تولوئن) از توده‌های کوچک هستند که احتمالاً بر یکدیگر تأثیر متقابل دارند در صورتی که لایه‌های سخت به صورت تک‌لایه‌هایی از ذرات، با توده‌های بزرگ پخش شده روی سطح می‌باشند. بنابراین داده‌های حاصل از وقفه دی الکتریک با فرکانس پائین، در پیش بینی مشکلات مرتبط با آسفالتن نقش مهمی دارند. اندازه‌گیری‌های فرکانس پائین همچنین می‌توانند پاسخ‌های مناسبی در حسگرهای حساس به برهم‌کنش‌های بین آسفالتن‌ها و سورفکتانت‌ها (که عموماً در دوغاب کاری‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند) تولید نمایند.

ساختار آسفالتن و نقش رزین‌ها

بررسی و مطالعه ساختمان شیمیایی آسفالتن‌ها به دلیل ماهیت پیچیده آن‌ها بسیار مشکل است. دو مدل برای شرح ساختار مولکولی آسفالتن پیشنهاد شده است: (I) مدل مجمع الجزیره‌ای (II) مدل جزیره‌ای. مدل مجمع الجزیره‌ای آسفالتن‌ها را به صورت چندین بخش مساوی از آروماتیک در نظر می‌گیرد که توسط زنجیره‌های آلیفاتیک به هم متصل شده‌اند [۴۴] در صورتیکه مدل جزیره‌ای پیشنهاد می‌کند که آسفالتن‌ها عمدتاً به صورت یک سیستم چند حلقه‌ای آروماتیک می‌باشند که زنجیره‌های آلیفاتیک به آن متصل هستند [۴۵]. مطالعات اسپکتروسکوپی جرمی اجزاء آسفالتن توسط روش‌های اسپکترومتری جرمی دو مرحله‌ای یونیزاسیون لیزری-واجذبی لیزری^۳ [۴۶] و اسپکتروسکوپی جرمی رزونانس سیکلوترون یونی تبدیل فوری^۴ [۲۸] مویید این مطلب است که خصوصیات ساختاری آسفالتن‌ها غالباً شبیه مدل جزیره‌ای

1. Tapping
2. Atomic Force Microscopic
3. Two-step Laser Desorption Laser Ionization Mass Spectroscopy (L2MS)
4. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy (FTICR-MS)

5. Time-Resolved Fluorescence Depolarization (TRFD)
6. Nuclear Magnetic Resonance (NMR)
7. Nellensteyn Hypothetical Model
8. Modified Yen Model
9. Bulk Properties



شکل ۱۱: مدل اصلاح شده بین

آن هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک^۵ در درون توده‌ها نسبت به هم جاذبه دارند درحالی‌که استخلاف‌های آلکانی به‌طور فضایی سایر مولکول‌های آسفالتن را دفع می‌کنند و از رشد بیش‌تر و به هم پیوستگی مولکول‌ها ممانعت می‌کنند [۵۸]. خوشه‌ها فقط در غلظت‌های بسیار زیاد (شکل ۸) تشکیل می‌شوند زیرا نیروهای جاذبه یک نانو توده به سایر نانو توده‌ها خیلی ضعیف‌تر است. مطالعات نانو فیلتراسیون نشان می‌دهد که اندازه خوشه‌ها کمتر از ۳۰ نانو متر است [۴]. با مطالعات اخیر پخش نوترونی زاویه کوچک و پخش اشعه ایکس زاویه کوچک معلوم شد که خوشه‌های آسفالتن شامل تقریباً ۱۲ نانو توده است و به علت طبیعت اجزاء آن‌ها، خیلی به تغییرات دما و نوع حلال حساس می‌باشند [۵۹]. از سوی دیگر نانو توده‌ها به دما غیر حساس می‌باشند [۵۸و۵].

تازه‌ترین مطالعات در دانش آسفالتن‌ها همسانی و سازگاری تکرار شده‌ای را با مدل اصلاح شده بین نشان می‌دهد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است. این مدل بنیانی را پایه گذاری می‌کند که بسیاری از مسایل پیچیده پیرامون تولید نفت خام را در بر می‌گیرد.

نتایج و بحث

تغییرات در دما، فشار و ترکیبات شیمیایی می‌تواند باعث رسوب نمودن آسفالتن از نفت خام شود. ته نشینی آسفالتن باعث مشکلاتی در همه مراحل تولید می‌شود، برای مثال در انتقال و

در مخازن نفت با چین خوردگی‌های عمودی وسیع که اثرات گرانشی در آنجا مشهود است، مشاهده می‌شود [۵۳و۵۴]. نتایج روش‌های آنالیز مانند دی پلاریزاسیون فلئوئورسانس [۴۷]، نفوذ مغناطیسی هسته‌ای^۱ [۵۵]، اسپکترومتری ارتباط فلئوئورسانس^۲ [۵۶]، هدایت جریان مستقیم [۵و۳۹] نشان می‌دهد که اندازه مولکول‌های آسفالتن تقریباً برابر ۱/۵ نانومتر است.

با توجه به قلمرو و کاربرد وسیع مدل اصلاح شده بین، اعتبار سنجی تمام جنبه‌های این مدل بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به ویژه، مطالعات بسیاری در زمان‌های مختلف، در تدوین مدل اصلاح شده بین نقش داشته‌اند. اخیراً وابستگی دو دسته از داده‌های مستقل که توسط اندازه‌گیری‌های هدایت جریان مستقیم و سانتی‌فیوژ بدست آمده اند، تعیین شده است [۵]. این داده‌ها بیانگر آن بود که مولکول‌های نانو توده از آسفالتن‌ها به تعداد نسبتاً اندک (۶-۴) به یکدیگر می‌پیوندند که منطبق با نتایج قبلی می‌باشند و دیگر آنکه [۵۲]، به هم پیوستگی مولکولی آسفالتن‌ها بر مبنای حرکات نامنظم می‌باشد [۵]. به‌طور نسبی تعدادی از تجمع‌های کوچک، دارای نانو توده با اندازه‌هایی در حدود ۲ نانو متر می‌باشند که این کار با تکنیک سانتی‌فیوژ اندازه‌گیری شده است [۳۸و۵۷] و توسط مطالعات به‌وسیله پخش اشعه ایکس زاویه کوچک^۳ و پخش نوترونی زاویه کوچک^۴ استنباط شده است [۵۸]. تجزیه‌هایی که اخیراً توسط روش‌های پراکندگی نوترونی و اشعه ایکس انجام شده‌اند ساختار نانو توده را در مدل اصلاح شده بین تایید می‌کند، که در

1. Nuclear Magnetic Diffusion
2. Fluorescence Correlation Spectroscopy (FCS)
3. SAXS

4. SANS
5. Poly Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

استخراج آسفالتن‌ها بصورت تجمع نانوذرات به هم پیوسته و تشکیل خوشه‌های بزرگتر تحت عنوان اولترافیلتراسیون و یا نانو فیلتراسیون پیشنهاد شده است.

نتیجه‌گیری

با توجه به متن مقاله می‌توان نتیجه گرفت که هر چه وزن مولکولی آسفالتن کمتر باشد قطبیت اجزاء سازنده آسفالتن افزایش می‌یابد.

اخیرا روش‌هایی بدون استفاده از حلال برای استخراج آسفالتن‌ها به صورت تجمع نانوذرات به هم پیوسته و تشکیل خوشه‌های بزرگ تحت عنوان اولترافیلتراسیون و یا نانوفیلتراسیون پیشنهاد شده است.

طبق مدل اصلاح شده ین می‌توان نتیجه گرفت که:

- ۱- اندازه تقریبی مولکول‌های آسفالتن ۱/۵ نانومتر می‌باشد.
- ۲- مولکول‌های آسفالتن به هم پیوسته شده و تشکیل نانو توده را می‌دهند که تقریباً ۲ نانومتر می‌باشد.
- ۳- در غلظت‌های خیلی زیاد تجمعات مولکولی زیاد شده و تشکیل خوشه را می‌دهند که اخیرا با استفاده از پخش نوترونی زاویه کوچک و پخش اشعه ایکس زاویه کوچک معلوم شده است که خوشه‌های آسفالتن شامل تقریباً ۱۲ نانو توده است و اندازه تقریبی آن کمتر از ۳۰ نانومتر می‌باشد.

فرآیند نفت خام، آسفالتن باعث از دست رفتن کارایی تجهیزات در مراحل تولید نفت خام می‌شود. در سنگ مخزن، گرفتگی توسط آسفالتن می‌تواند به طور جزئی یا کامل در خلل و فرج سنگ رخ دهد که نتیجه آن از دست رفتن بازیافت نفت است.

تشکیل رسوب آسفالتن از مهم‌ترین پدیده‌های مطالعه شده در تولید و فرآیند نفت خام است. محققین به طور فرآیندهای در جستجوی بهبود ساختمان شیمیایی مولکول‌های موجود در جزء آسفالتن هستند.

در میان رسوباتی که باعث مشکلات عملیاتی می‌شود می‌توان دو گروه عمده را نام برد، که عبارتند از پارافین‌ها و آسفالتن‌ها. بنابراین ضروری است شرایطی که این رسوبات ایجاد می‌شود را به حداقل ممکن کاهش داد تا کمترین آسیب را در فرآیند داشته باشیم. این رسوبات ممکن است در سنگ مخزن و سنگ منشاء نفت ایجاد شوند.

تاکنون روش‌های متعددی برای جداسازی آسفالتن‌ها تدوین شده است که عموماً شامل رسوب دادن آسفالتن‌ها بوسیله مقدار زیادی از نرمال آلکان‌ها (معمولاً ۴۰ حجم از نرمال آلکان به ازای یک حجم نفت خام) می‌باشد. برای هر روش جداسازی شرایطی مانند نوع نرمال آلکان، زمان تماس، دما، اندازه خلل و فرج فیلتر و روش شستشو بایستی مشخص گردند. اخیراً نسل جدیدی از روش‌های جداسازی، بدون استفاده از حلال، برای

منابع

1. Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A., Marshall, A.G., Rodgers, R.P., Mullins, O.C. & Solbakken, T., Asphaltene-Problematism but Rich in Potential. Oilfield Review, Vol.19, No.2, 2007, pp.22-43
2. Boduszynski, M.M., Asphaltene in Petroleum Asphalts: Composition and Formation, In Chemistry of Asphaltene, J.W. Bunger & N.C. Li (Eds.), American Chemical Society, Washington DC, USA, 1981, pp.119-135.
3. Groenzin, H. & Mullins, O.C. Asphaltene Molecular Size and Structure. J. Phys. Chem. A, Vol. 103, No.50, 1999, pp.11237-11245.
4. Ching, M.-J.T.M., Pomerantz, A.E.; Andrews, A.B.; Dryden, P., Schroeder, R., Mullins, O.C. & Harrison, C. On the Nanofiltration of Asphaltene Solutions, Crude Oils, and Emulsions. Energy Fuels, Vol.24, 2010, pp.5028-5037.
5. Goual, L.; Sedghi, M.; Zeng, H., Mostowfi, F.; McFarlane, R. & Mullins, O.C., On the Formation and Properties of Asphaltene Nanoaggregates and Clusters by DCConductivity and Centrifugation. Fuel,

- Vol.90, No.7, 2011, pp.2480–2490.
6. Boussingault, M. Memoire sur la Composition des Bitumes. *Annales de Chimie et de Physique*, Vol. LXIV, 1937, pp.141-151.
 7. Goual, L. & Firoozabadi, A. Measuring Asphaltenes and Resins, and Dipole Moment in Petroleum Fluids, *AiChE Journal*, Vol.48, No.11, 2002, pp.2646-2663.
 8. Bulmer, J. T. and Starr, J., *Syncrude Analytical Method for Oil Sand and Bitumen Processing*. Syncrude Canada Ltd., Edmonton, Alberta, Canada, 1979.
 9. Long, R.B., The Concept of Asphaltenes, In *Chemistry of Asphaltenes*, J.W. Bunger & N.C. Li (Eds.), American Chemical Society, Washington DC, USA, 1981, pp.17-27.
 10. Speight, J.S., *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Fourth Edition, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, USA, ISBN 978-084-9390-67-8, 2007.
 11. Goual, L., Horváth-Szabó, G., Masliyah, J.H. & Xu, Z., Characterization of the charge carriers in bitumen. *Energy Fuels*, Vol.20, No.5, 2006, pp.2099-2108.
 12. Wallace, D., Henry, D., Pongar, K. & Zimmerman, D. Evaluation of Some Open Column Chromatographic Methods for Separation of Bitumen Components. *Fuel*, Vol.66, No.1, 1987, pp.44-50.
 13. Karlsen, D.A. & Larter, S.R., Analysis of Petroleum Fractions by TLC–FID: Applications to Petroleum Reservoir Description. *Organic Geochemistry*, Vol.17, No.5, 1991, pp.603–617.
 14. Daniel Merino-Garcia, D.; Shaw, J.M.; Carrier, H.; Yarranton, H. & Goual, L., Petrophase 2009 Panel Discussion on Standardization of Petroleum Fractions. *Energy Fuels*, Vol.24, No.4, 2009, pp.2175–2177.
 15. Klein, G.C., Kim, S., Rodgers, R.P., Marshall, A.G.; Yen, A. & Asomaning, S., Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences between Pressure- Drop and Solvent-Drop Asphaltenes Determined by Electrospray Ionization, 2006.
 16. Marques, J., Merdrignac, I., Baudot, A., Barré, L., Guillaume, D., Espinat, D. & Brunet, S., Asphaltenes Size Polydispersity Reduction by Nano- and Ultrafiltration Separation Methods: Comparison with the Flocculation Method. *Oil Gas Sci. Technol.*, Vol.63, 2008, pp.139-149.
 17. Zhao, B. & Shaw, J.S., Composition and Size Distribution of Coherent Nanostructures in Athabasca Bitumen and Maya Crude Oil. *Energy Fuels*. Vol.21, 2007, pp.2795–2804.
 18. Goual, L., Schabron, J.F., Turner, T.F. & Towler, B.F., On-Column Separation of Wax and Asphaltenes in Petroleum Fluids. *Energy Fuels*, Vol.22, No.6, 2008, pp.4019-4028.
 19. Schabron, J.F. & Rovani, J.F., Jr., On-Column Precipitation and re-Dissolution of Asphaltenes in Petroleum Residua. *Fuel*, Vol.87, 2008, pp.165–176.
 20. Schabron, J.F; Pauli, A.T. & Rovani, J.F., Jr., Molecular Weight/Polarity Map for Residua Pyrolysis. *Fuel*, Vol.80, No.4, 2001, pp.529–537.
 21. Goual, L. & Firoozabadi, A., Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. *AiChE Journal*, Vol.50, No.2, 2004, pp.470-479.
 22. Spiecker, P.W., Gawrys, K.L. & Kilpatrick, P.K., Aggregation and Solubility Behavior of Asphaltenes and their Subfractions. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.267, 2003, pp.178-193.
 23. Wiehe, I.A., Two-Dimensional Solubility Parameter Mapping of Heavy Oils, *Fuel Sci. & Tech. Int.*, Vol. 14, 1996, pp.289-312.
 24. Hirschberg, A., de Jong, L.N.J., Schipper, B.A. & Meijer, J.G., Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. *Soc. Pet. Eng. Journal*, Vol.24, No.3, 1984, pp.283-293.
 25. Argillier, J.F., Barre, L., Brucy, F., Dournaux, J-L., Henaut, I. & Bouchard, R., Influence of Asphaltene

- Content and Dilution on Heavy Oil Rheology, SPE paper 69711 presented at the SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Margarita Island, Venezuela, 12-14 March, 2001.
26. Goncalves, S., Castillo, J., Fernandez, A. & Hung, J., Absorbance and Fluorescence Spectroscopy on the Aggregation of Asphaltene-Toluene Solutions. *Fuel*, Vol.83, No.13, 2004, pp.1823-1828.
 27. Schneider, M.H., Andrews, B., Mitra-Kirtley, S. & Mullins, O.C., Asphaltene Molecular Size by Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Energy Fuels*, Vol.21, 2007, pp.2875-2882.
 28. Hsu, C.S., Hendrickson, C.L., Rodgers, R.P., McKenna, A.M. & Marshall, A.G., Petroleomics: Advanced Molecular Probe for Petroleum Heavy Ends, *Journal of Mass Spectrometry*, Vol.46, 2011, pp.337-343.
 29. Rodgers, R.P. & Marshall, A.G., Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS), In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, O.C. Mullins; E.Y. Sheu; A. Hammami & A.G. Marshall (Eds), Springer, NY, USA, 2007, pp.63-93.
 30. Merdrignac, I., Desmazières, B., Terrier, P., Delobel, A. & Laprévotte, O. Analysis of Raw and Hydrotreated Asphaltenes Using Off-Line and On-Line SEC/MS Coupling. Presented at the International Conference on Heavy Organics Deposition, Los Cabos, Baja California, Mexico, November 14-19, 2004.
 31. Qian, K., Edwards, K.E., Siskin, M., Olmstead, W.N., Mennito, A.S., Dechert, G.J. & Hoosain, N.E., Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. *Energy Fuels*, Vol.21, No.2, 2007, pp.1042-1047.
 32. Hortal, A.R., Martínez-Haya, B., Lobato, M.D., Pedrosa, J.M. & Lago, S., On the Determination of Molecular Weight Distributions of Asphaltenes and Their Aggregates in Laser Desorption Ionization Experiments. *Journal of Mass Spectrometry*, Vol.41, No.7, 2006, pp.960-968.
 33. Saraji, S., Goual, L. & Piri, M., Adsorption of Asphaltenes in Porous Media under Flow Conditions. *Energy Fuels*, Vol.24, 2010, pp.6009-6017.
 34. Abudu, A & Goual, L., Adsorption of Crude Oil on Surfaces Using Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QC.058M-D) under Flow Conditions. *Energy Fuels*, Vol.23, No.3, 2009, pp.1237-1248.
 35. Sheu, E. Y. & Acevedo, S. A Dielectric Relaxation Study of Precipitation and Curing of Furry Crude oil. *Fuel*, Vol.85, No.14-15, 2006, pp.1953-1959.
 36. Buckley, J.S., Hirasaki, G.J., Liu, Y., Von Drasek, S. Wang, J.X. & Gil, B.S., Asphaltene Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils. *Pet. Sci. and Tech.*, Vol.16, No.3- 4, 1998, pp.251-285.
 37. Wang, S., Liu, J., Zhang, L., Masliyah, J. & Xu, Z., Interaction Forces between Asphaltene Surfaces in Organic Solvents. *Langmuir*, Vol.26, 2010, pp.183-190.
 38. Petroleomics, Springer, NY, USA Mostowfi, F., Indo, K., Mullins, O.C. & McFarlane, R., Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation. *Energy Fuels*, Vol.23, 2009, pp.1194-1200.
 39. Zeng, H.; Song, Y.Q., Johnson, D.L. & Mullins, O.C., Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes by Low Frequency Conductivity. *Energy Fuels*, Vol.23, 2009, pp.1201-1208.
 40. Freed, D.E.; Lisitza, N.V., Sen, P.N. & Song, Y.Q., A Study of Asphaltene Nanoaggregation by NMR. *Energy Fuels*, Vol.23, No.3, 2009, pp.1189-1193.
 41. Andreatta, G.; Bostrom, N. & Mullins, O.C., High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants. *Langmuir*, Vol.21, No.7, 2005, pp.2728-2736.
 42. Yudin, I.K. & Anisimov, M.A., Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions, In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, O.C. Mullins;

- E.Y. Sheu; A. Hammami & A.G. Marshall (Eds), Springer, NY, USA, 2007, pp.439- 468.
43. Goual L., Impedance Spectroscopy of Petroleum Fluids at Low Frequency. *Energy Fuels*, Vol.23, No.4, 2009, pp.2090–2094.
 44. Strausz, O.P.; Mojelsky, L.T.W. & Lown, E.M., The Molecular Structure of Asphaltene: an Unfolding Story. *Fuel*, Vol.71, No.12, 1992, pp.1355-1363.
 45. Dickie, J.P. & Yen, T.F., Macrostructures of Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Anal Chem*, Vol.39, 1967, pp.1847–1852.
 46. Sabbah, S., Morrow, A.L., Pomerantz, A.D. & Zare, R.N., Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes, Vol.25, 2011, pp.1597-1604.
 47. Groenzin, H. & Mullins, O. C., Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy Fuels*, Vol.14, No.3, 2000, pp.677-684.
 48. Sedghi, M. & Goual, L., Role of Resins on Asphaltene Stability. *Energy Fuels*, Vol.24, 2010, pp.2275–80.
 49. Nellensteyn, F. J., The Colloidal Structure of Bitumen, In the Science of Petroleum; Oxford University Press, London, UK, Vol.4, 1938, pp.2760.
 50. Magual, A., Horváth-Szabó, G. & Masliyah, J.H., Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy of Water-in-Diluted-Bitumen Emulsions. *Langmuir*, Vol.21, No.19, 2005, pp.8649–8657.
 51. Goual, L., Horváth-Szabó, G.; Masliyah, J.H. & Xu, Z., Adsorption of Bituminous Components at Oil/Water Interfaces Investigated by Quartz Crystal Microbalance: Implications to the Stability of Water-in-Oil Emulsions. *Langmuir*, Vol.21, No.18, 2005, pp.8278-8289.
 52. Mullins, O.C., The Modified Yen Model. *Energy Fuels*, Vol.24, 2010, pp.2179-2207.
 53. Mullins, O.C., Andrews, A.B., Pomerantz, A.E., Dong, C., Zuo, J.Y., Pfeiffer, T., Latifzai, A.S.; Elshahawi, H.; Barré, L. & Larter, S., Impact of Asphaltene Nanoscience on Understanding Oilfield Reservoirs. Paper SPE 146649 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, 30 October-2 November, 2011.
 54. Creek, J., Cribbs, M., Dong, C., Mullins, O.C., Elshahawi, H., Hegeman, P., O'Keefe, M., Peters, K. & Zuo, J.Y., Downhole Fluids Laboratory. *Oilfield Review*, Vol.21, No.4, 2010, pp.38-54.
 55. Freed, D.E., Lisitza, N.V.; Sen, P.N. & Song, Y-Q., Molecular Composition and Dynamics of Oils from Diffusion Measurements, In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, O.C. Mullins; E.Y. Sheu, A. Hammami & A.G. Marshall (Eds), Springer, NY, USA, 2007, pp.279-299.
 56. Andrews, A.B.; Guerra, R.E.; Mullins, O.C. & Sen, P.N., Diffusivity of Asphaltene Molecules by Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol.110, No.26, 2006, pp.8093–8097.
 57. Indo, K., Ratulowski, J., Dindoruk, B., Gao, J., Zuo, J. & Mullins, O.C., Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation. *Energy Fuels*, Vol.23, 2009, pp.4460-4469.
 58. Eyssautier, J., Levitz, P., Espinat, D., Jestin, J., Gummel, J., Grillo, I. & Barré, L. Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. B.*, Vol.115, No.21, 2011, pp.6827–6837.
 59. Eyssautier, J., Levitz, P., Espinat, D., Jestin, J., Gummel, J., Grillo, I. & Barré, L., Petroleum residue in hydroprocessing conditions: What is the asphaltene signature? Presented at Petrophase XII Conference, London, UK, 10-14 July 2011.