

أسامة رحيل الشلطي

الطبعة الأولى

جيو كيمياء الأسفلتين

Amazon Kindle Direct Publishing

2023

جيو كيمياء

الأسفلتين

أسامة رحيل الشلطامي

2023

kindle | direct
publishing



معلومات شخصية

الاسم: أسامة رحيل الشلطي

الدرجة الأكاديمية: أستاذ دكتور

التخصص: جيوكيمياء

القسم: علوم الارض

الكلية: العلوم

الجامعة: بنغازي

جدول المحتويات	
1	تمهيد
2	الفصل الاول: خواص الأسفلتين
2	نظرة عامة
3	أشطر الأسفلتين
4	انسدادات الأسفلتين
4	حجم وشكل الأسفلتين
4	ركام الأسفلتين
6	الخصائص الطبيعية
7	الخصائص الكيميائية
9	الفصل الثاني: الفرق بين الأسفلتين والمركبات الأخرى
9	الراتنج
10	الكيروجين
12	الأكسدة الحرارية
12	الأكسدة الكيميائية (الأكسدة الناعمة)
13	الشمع
16	الفصل الثالث: أهمية دراسة الأسفلتين للصناعة النفطية
16	التأثير على الصناعة النفطية
19	معالجة الأسفلتين باستخدام المواد النانوية
22	الفصل الرابع: الأسفلتين التنظيف
22	ابتكارات نظيفة
22	الاستخراج الانتقائي للأسفلتين
23	الصلة بين الماء والطاقة والغذاء
24	معالجة المياه وإصلاح التربة
25	فوائد الأسفلتين التنظيف
25	طرق استخدام الأسفلتين التنظيف
26	المراجع

فهرس الاشكال

5	الشكل 1.1: نموذج الأرخييل
5	الشكل 2.1: نموذج الجزيرة
9	الشكل 1.2: فصل النفط الخام إلى أجزاء SARA الأربعة
10	الشكل 2.2: البنية الافتراضية لجزء الراتنجات في النفط الخام
11	الشكل 3.2: جزيئات أنواع الكيروجين
13	الشكل 4.2: مسارات التفاعل المقترحة للتكسير الحراري للمواد العضوية أو الكيروجين أو الأسفلتين
14	الشكل 5.2: الأكسدة الناعمة لمجموعات الأسفلتين
14	الشكل 6.2: الأكسدة الناعمة الافتراضية لمجموعات الأسفلتين
15	الشكل 7.2: البنية العامة للشموع البارافينية والبلورية الدقيقة
21	الشكل 1.3: معالجة ترسيب الأسفلتين باستخدام الجسيمات النانوية
22	الشكل 1.4: تقنية الاستخراج الانتقائي للأسفلتين
23	الشكل 2.4: توزيع مشاريع الاستخراج الانتقائي للأسفلتين في العالم
24	الشكل 3.4: الصلة بين الماء والطاقة والغذاء

فهرس الجداول

8	الجدول 1.1: الخصائص الكيميائية للأسفلتين
20	الجدول 1.3: المعلومات التي تم الحصول عليها من دراسة الأسفلتين

PREFACE

يمكن فصل النفط الخام إلى جزئين رئيسيين: المالتين (الهيدروكربونات المشبعة والهيدروكربونات العطرية والراتنجات) والأسفلتين. الأسفلتين هو المكونات الغير متطايرة في النفط الخام، كما يحتوي الأسفلتين على جزيئات قطبية ذات أوزان جزيئية عالية جداً، ولذلك يعتبر الأسفلتين أثقل جزء في النفط الخام. الأسفلتين غير قابل للذوبان في الألكانات (البنتان العادي والهبتان العادي) ولكنه قابل للذوبان في الهيدروكربونات العطرية (البنزين والتولوين). يرتبط اللون الأسود لبعض أنواع النفط الخام بوجود الأسفلتين الذي لم يتبلد أو يترسب. جيوكيمياء الأسفلتين لها أهمية كبيرة في عدة مجالات في الصناعة النفطية مثل استعادة النفط الثقيل من مكامن النفط، وكذلك معالجة النفط الثقيل في حالة التسرب النفطي. كما أن هناك تشابه فيزيائية وكيميائية بين الأسفلتين والكيروجين، ولذلك فقد تم حديثاً دراسة المركبات الناتجة عن أكسدة الأسفلتين. علاوة على ذلك، هناك اكتشافات حديثة أوضحت أهمية الأسفلتين في معالجة التلوث البيئي مثل تلوث المياه والترربة. الهدف من هذا الكتاب هو توضيح المفاهيم الحديثة لجيوكيمياء الأسفلتين. فيما يلي فصول هذا الكتاب:

(1) خواص الأسفلتين.

(2) الفرق بين الأسفلتين والمركبات الأخرى.

(3) أهمية دراسة الأسفلتين للصناعة النفطية.

(4) الأسفلتين النظيف.

الفصل الاول خواص الأسفلتين

PROPERTIES OF ASPHALTENE

1.1 نظرة عامة Overview

يتكون النفط الخام من جزئين two fractions رئيسيين:

- (1) المالتين maltene وهذا الجزء يعبر عن الهيدروكربونات المشبعة saturated hydrocarbons والهيدروكربونات العطرية aromatic hydrocarbons والراتنجات resins. يسمى المالتين بالنفط المنزوع الأسفلتين deasphalted oil.
- (2) الأسفلتين asphaltene.

الأسفلتين هو مواد صلبة هيدروكربونية ذات لون داكن قابلة للتفتت friable وغير قابلة للإصهار infusible ويسمى أحياناً كولسترول cholesterol النفط. ينشأ الأسفلتين من الجزيئات المعقدة الموجودة في النباتات والحيوانات والتي تم تكسيرها جزئياً بمرور الزمن الجيولوجي (Speight عام 2014). يعتبر الأسفلتين أثقل جزء heaviest fraction في النفط الخام بسبب احتواء الأسفلتين على جزيئات قطبية polar molecules ذات أوزان جزيئية عالية جداً. يحتوي الأسفلتين على العديد من المركبات الفردية individual compounds وخاصة المكونات العطرية المكثفة ذات الوزن الجزيئي العالي بما في ذلك الذرات غير المتجانسة heteroatoms (Hussein عام 2022). يحمل الأسفلتين الجزء الأكبر من المكونات غير العضوية للنفط الخام مثل الكبريت والنيتروجين والفلزات الثقيلة heavy metals (مثل النيكل والفاناديوم). يرتبط اللون الأسود لبعض أنواع النفط الخام بوجود الأسفلتين الذي لم يتبلد أو يترسب. الأسفلتين غير قابل للذوبان insoluble في الألكانات alkanes (البنتان العادي normal pentane والهيبتان العادي normal heptane) ولكنه قابل للذوبان soluble في الهيدروكربونات العطرية aromatic hydrocarbons (البنزين benzene والتولوين toluene).

يسبب الأسفلتين مشاكل تشغيلية قليلة لأن معظم النفط الخام الأسفلتيني asphaltic crude oil يحتوي على أسفلتين مستقر stable asphaltene. يصبح الأسفلتين مشكلة فقط عندما يكون غير مستقر. استقرار الأسفلتين asphaltene stability هو دالة على نسبة الأسفلتين والمشبعات saturates (المكونات الغير ملائمة unfavorable components) إلى عوامل التثبيت stabilizing factors مثل العطريات aromatics والراتنجات (المكونات الملائمة favorable components). الضغط هو العامل الذي له أكبر تأثير على استقرار الأسفلتين. يمكن أيضاً زعزعة استقرار الأسفلتين بواسطة أنواع معينة من سوائل التكميل completion fluids والأحماض في أعمال صيانة الآبار وخط النفوط الخام blending crude oils (Kaiser عام 2020).

أهمية دراسة الأسفلتين تكمن في منظورين مهمين. المنظور الاول هو مطلب هندسي يتعلق بفهم الكيمياء وقابلية الذوبان solubility أو سلوك الترسيب precipitation في النفط الخام والتأثير على خصائص الموائع fluids في المكامن reservoirs. يمكن أن يحدث الترسيب أيضاً أثناء الإنتاج وخط النفوط المختلفة في صهاريج التخزين storage tank المؤقتة والنقل transportation والتكرير refining (Speight و Moschopedis عام 1982). وبالتالي فإن أحد جوانب بحث الأسفلتين يركز على ثبات stability النفط الخام (Espidel و Carbognani عام 2003). المنظور الثاني لدراسة الأسفلتين هو الحصول على مؤشر حيوي biomarker ومعلومات أخرى غير متوفرة للنفوط الخام لأن النفوط قد تغيرت عن طريق التحلل الحيوي biodegradation أو النضج الحراري

thermal maturation العالي أو العمليات الجيولوجية geological processes الأخرى أو عندما يكون صخر المصدر source rock غير متاح للدراسة (Rubinstein وآخرون عام 1979). قد تكون هذه العمليات قد أزلت أو غيرت العديد أو كل المؤشرات الحيوية لجزء المالتين (Snowdon وآخرون عام 2015).

جزء الأسفلتين هو الأقل تغيرًا عن طريق التحلل الحيوي والعمليات الجيولوجية الأخرى وعلى هذا النحو يحافظ على معلومات حول البنية الكيميائية chemical structure للنفط الخام على الرغم من أن الأجزاء المشبعة والعطرية قد تكون قد تغيرت بشكل كبير. نظرًا لأن الأسفلتين يتشكل في مرحلة مبكرة من توليد generation النفط ويتم الحفاظ عليه إلى حد كبير مع القليل من التغيير من تلك المرحلة، فإن بصمة المؤشر الحيوي biomarker signature المدمج في الأسفلتين يمثل نطف مبكر النضج الحراري early thermal maturity oil (Eglinton و Cassani عام 1986) وفي حالة النفوط المتحللة حيويًا biodegraded oils يظل الأسفلتين إلى حد كبير دون تغيير ويوفر وسيلة للحصول على بصمة المؤشر الحيوي لنفط السلانف precursor oil (Behar و Pelet عام 1984). السؤال هو لماذا الأسفلتين يحافظ على بصمة النضج المبكر early maturity signature؟ لم تتم مناقشة سبب ذلك على نطاق واسع في البحوث الخاصة بالصناعة النفطية. ترجع الحماية protection من التحلل الحيوي على الأرجح إلى انخفاض قابلية نوبان جزيئات molecules وركام aggregates الأسفلتين ونقص التوافر الحيوي bioavailability لهذا الجزء. أوضح Pan وآخرون عام 2013 أن الأسفلتين يتم تغييره إلى حد ما عن طريق التحلل الحيوي وبالتالي يجب توخي الحذر عند تفسير البيانات المستمدة من هذا الجزء. قد يكون للتخفيض reduction الواضح في معدل التغيير الحراري thermal alteration علاقة بقيود فراغية steric restrictions مرتبطة بصلاصة بنية الجزيئات الكبيرة macromolecular structure، ولكن يجب اعتبار الدليل الذي يدعم هذا الخلاف تخمينيًا. يعتبر الحفاظ preservation على أشطر المؤشرات الحيوية biomarker moieties داخل الأسفلتين أثناء خضوعها للنضج الحراري في صخور المصدر source rocks والنفط الخام أمر غير منطقي إلى حد ما نظرًا لأن الأسفلتين يحتوي على الكثير من المحتوى الذري الغير متجانس heteroatomic content من البيتومين bitumen والروابط التساهمية للكربون الغير متجانسة heteroatomic-carbon covalent bonds وهذه المحتويات تميل إلى أن تكون ضعيفة. يمكن الحفاظ على أشطر المؤشرات الحيوية بسبب الارتباط المتقاطع داخل الأسفلتين الذي يتطلب انقسام cleavage اثنين أو أكثر من الروابط لتحريرها إلى جزء مالتين. ومع ذلك تشير عمليات التحلل degradation المختلفة أن أشطر المؤشرات الحيوية مرتبطة من خلال رابطة تساهمية واحدة محددة نوعًا ما. النضج الحراري للأسفلتين الذي يبدو أقل بالنسبة إلى النفط الخام أو بيتومين صخر المصدر يمكن أن يكون جزئيًا نتيجة لمستوى النضج الحراري للعينات التي تم اختيارها للدراسة، أي أن محتويات الأسفلتين للعينات العالية النضج تميل إلى أن تكون منخفضة النضج وبالتالي قد لا يتم تمثيل هذه العينات بشكل جيد في أبحاث الأسفلتين بسبب صعوبة الحصول على مادة كافية للعمل بها (Snowdon وآخرون عام 2015).

2.1. أشطر الأسفلتين Asphaltene Moieties

لقد لوحظ أن الأشطر التي تتكون من أجزاء من بنية الأسفلتين asphaltene structure قد تحافظ على بنيات سليمة من الكيروجين kerogen الأصلي و/أو النفط الخام أو البيتومين المشتقة منه أثناء التحلل الحيوي والتغيير الحراري اللاحق (التكسير catagenesis). تم تطوير استراتيجيات مختلفة لاستعادة هذه الأشطر من الأسفلتين وبالتالي توفير معلومات عن طبيعة النفط المرتبط بالأسفلتين قبل التحلل الحيوي أو التغيير الحراري، وتشمل هذه الانحلال الحراري pyrolysis (Behar وآخرون عام 1984)، والتحلل الكيميائي chemical degradation للمراكز العطرية aromatic centers في الأسفلتين إلى ثاني أكسيد الكربون مع الأكسدة التحفيزية catalytic oxidation لأيون الروثينيوم ruthenium (RICO) (Ma وآخرون عام 2008)، والاختزال الكيميائي chemical

reduction بواسطة الفلزات (Ekweozor عام 1984)، واختزال الانحلال الحراري المائي hydroxylysis reduction باستخدام محفز كبريتيد الموليبدنوم (HyPy) sulfided Mo catalyst (Russell وآخرون عام 2004)، وانقسام رابطة الكبريتيد بواسطة الكواشف reagents مثل نيكل راني Raney nickel أو بوريد النيكل nickel boride (Peng وآخرون عام 1997).

3.1. انسدادات الأسفلتين Asphaltene Occlusions

بالإضافة إلى الحصول على معلومات حول التركيب الكيميائي لجزء الأسفلتين عن طريق تحليل الأشطر، فقد أدرك بعض المؤلفين (مثل Gordadze وآخرون عام 2015) أن عمليات التحلل المختلفة أطلقت أيضًا مركبات لم تكن مرتبطة تساهميًا بجزء الأسفلتين بل كانت مسدودة بداخله. أوضح Silva وآخرون عام 2008 أن الهيدروكربونات المسدودة تبقى داخل بنية الأسفلتين أثناء الاستخلاص extraction الشائع الاستخدام وإجراءات العمل الأخرى حتى بعد 240 ساعة من استخلاص السوكسلت Soxhlet بالأسيتون acetone.

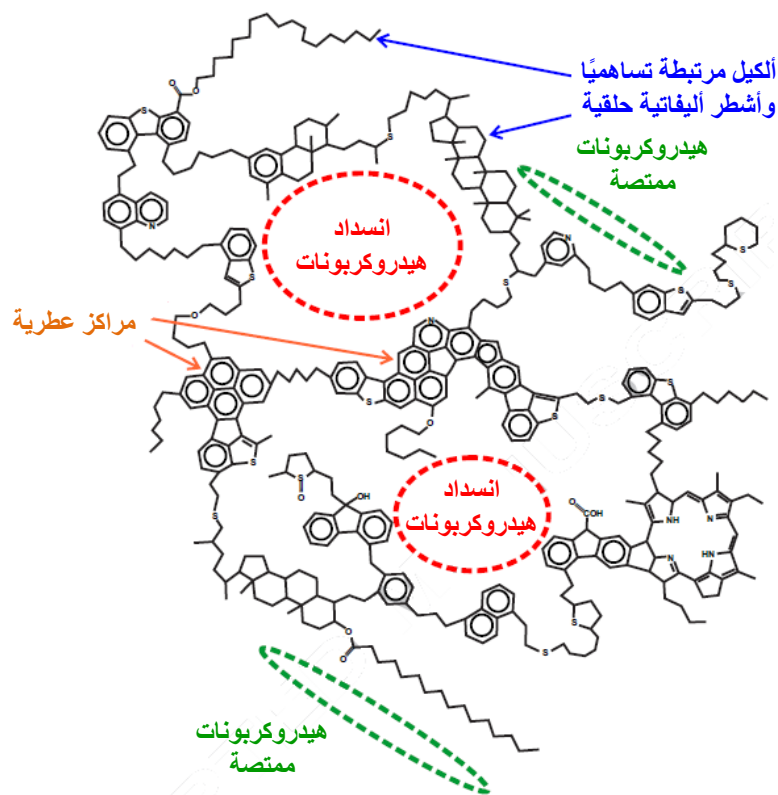
قد يتم احتجاز الجزيئات المسدودة داخل مونومير الأسفلتين asphaltene monomer واحد مرتبط تساهميًا أو داخل ركام الأسفلتين. وبالتالي فإن حجم وشكل الأسفلتين والركام واستقرارها النسبي على مدار الزمن الجيولوجي له صلة بالمعلومات التي تم الحصول عليها من الأنواع المسدودة داخلها. تشمل المؤشرات الحيوية المسدودة occluded biomarkers ذات الأهمية على الهوبانويدات الخماسية الحلقة pentacyclic hopanoids والستيرويدات الرباعية الحلقة tetracyclic steroids ومجموعة من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات polyaromatic hydrocarbons والمركبات الذرية الغير متجانسة heteroatomic compounds (Snowdon وآخرون عام 2015).

4.1. حجم وشكل الأسفلتين Asphaltene Size and Shape

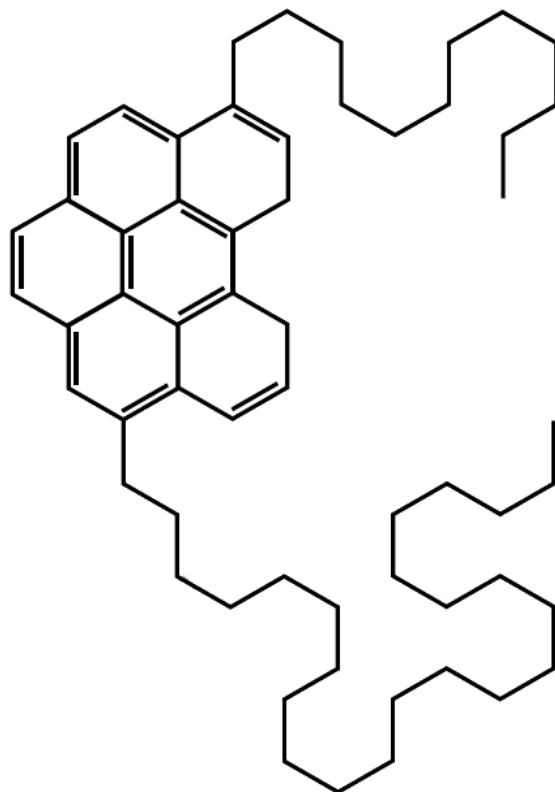
هناك نموذجان رئيسيان لمونومير الأسفلتين: الأرخيبيل archipelago والجزيرة island. يستخدم الأرخيبيل خطوط أدلة evidence مختلفة لدعم بنية تشتمل على مجموعات من الحلقات rings الأليفية الحلقية alicyclic والعطرية (عادةً من 1 إلى 4 حلقات) مرتبطة معًا بسلسلة متفرعة branched ومستقيمة straight من أشطر ألكيل alkyl moieties تمتد إلى الكربون 30 وما بعده (الشكل 1.1). يقترح نموذج الجزيرة أن الأسفلتين يتكون بشكل أساسي من ألباب cores عطرية أكبر (6-8 حلقات) مع أشطر ألكيل تمتد من هذه الألباب (الشكل 2.1).

5.1. ركام الأسفلتين Asphaltene Aggregates

يتم تثبيت ركام الأسفلتين بواسطة قوى forces أخرى غير الروابط التساهمية حتى في المحاليل منخفضة التركيز (Strausz وآخرون عام 2002). قد تسد هذه الكيانات فوق جزيئية supramolecular entities أيضًا جزيئات الضيف guest molecules وقد يكون لها أيضًا استقرار على مدار الزمن الجيولوجي في ظروف الممكنة النموذجية. يعتمد تكوين ركام الأسفلتين على التركيز concentration (Yarranton وآخرون عام 2013). بافتراض أن معظم النفوط الخام تحتوي على أكثر من 0.01% (100 جزء في المليون) أسفلتين يبدو أن ركام الأسفلتين سيكون شائعًا ومهيمنًا في النفوط الخام حيث من المحتمل أن يكون النفط مذيبًا solvent أقل فعالية من التولوين النقي. قدم Mullins و Groenzin عام 1999 مراجعة لتحديد الوزن الجزيئي molecular weight للإسفلتين واكتشفوا تأثير وجود الركام أثناء توصيف جزء الأسفلتين.



الشكل 1.1: نموذج الأرخييل (تم اقتباس الشكل من Murgich وآخرون عام 1999 ثم تعديله).



الشكل 2.1: نموذج الجزيرة (تم اقتباس الشكل من Snowdon وآخرون عام 2015).

المصطلح ركام النانو nanoaggregates استخدمه Zhang وآخرون عام 2003 لوصف الأسفلتين أحادي الطبقة monolayer التي تشكلت في واجهات الهواء-الماء air-water interfaces أو الهيبتان/التولوين (الهيبتول)-الماء (heptol)-heptane/toluene water. تم استخدام مصطلح ركام النانو لاحقاً لوصف التراص بين الجزيئات أو تفاعلات فان دير فالس van der Waals interactions بين الألباب العطرية المكثفة أو مونومير الأسفلتين (Andreatta وآخرون عام 2005).

إذا كان من الممكن اعتبار ركام الأسفلتين بشكل عام مستقرًا جدًا فإن الأنواع المسدودة occluded species بداخله ستمثل أيضًا البيئة الكيميائية التي كانت موجودة في وقت مبكر جدًا في تاريخ توليد generation وطرد expulsion النفط. من ناحية أخرى إذا كان الركام يتشكل ويتحلل بسهولة نسبيًا استجابة لظروف العملية والجهد ودرجة الحرارة PVT conditions و/أو تغيير كيمياء النفط oil chemistry فإن الهيدروكربونات الضيفة guest hydrocarbons المحتجزة في الركام سيكون لها أصل معقد complex origin يمثل تطورًا معقدًا complex evolution (Snowdon وآخرون عام 2015).

6.1 الخصائص الطبيعية Physical Properties

يعتمد أحد النماذج لوصف السلوك behavior الفيزيائي والكيميائي للأسفلتين في نوع معين من النفط الخام على النماذج الديناميكية الحرارية thermodynamic models للغرويات colloids (Gürgey عام 1998؛ Dunn و Yen عام 2006؛ Reyes وآخرون عام 2015). في هذا النموذج يتم غمر الأسفلتين في المالتين على شكل ركام ميسيلار micellar aggregates صلبة (نوع غروي colloid type)، ويتم الاحتفاظ بهذه الركام في حالة تعليق suspension من خلال عمل الراتنجات resins التي تولد فيلم سطحي surface film من تكتلات الأسفلتين asphaltenics conglomerate من خلال ارتباط مؤقت بين الجزيئات temporary intermolecular association (Akbarzadeh وآخرون عام 2007؛ Sultana و Bhasin عام 2014). يتم إنشاء قوى الجذب forces of attraction مثل قوة التنافر الكهروستاتيكية repulsion type electrostatic وقوى فان دير فالس van der Waals force عند واجهة interface المالتين والأسفلتين وتكون مسؤولة عن الحفاظ على الأسفلتين معلقًا في الطور المالتيني maltenic phase (Reyes وآخرون عام 2015).

يؤثر تركيز الأسفلتين بشكل مباشر على الخصائص الريولوجية rheological properties للنفط. في ظروف الضغط الجوي ودرجة الحرارة العادية، تزيد الأسفلتينات الركامية aggregate asphaltenics من حجم التكتل conglomerate size ويزداد تركيز الأسفلتين نتيجة زيادة وزن weight ولزوجة viscosity وكثافة density النفط الخام نتيجة انخفاض واجهة المالتين-الأسفلتين (Gafanhao وآخرون عام 2008).

قامت عدة دراسات مثل Gürgey عام 1998، و Akbarzadeh وآخرون عام 2007 بتقييم قابلية ذوبان solubility وفصل separation الأسفلتين. قدمت هذه الدراسات معلومات تتعلق بخصائص الأسفلتين التي تعتمد على نوع الألكان العادي n-alkane الذي تم استخدامه في فصل الأسفلتين على أساس قابلية الذوبان/عدم الذوبان insolubility ومستوى التجميع الأسفلتيني level of asphaltenic aggregation في وجود الألكانات الخطية linear alkanes.

يتأثر حد قابلية الذوبان solubility limit وفصل الأسفلتين الموجود في نفط خام معين بالألكان العادي المستخدم في العملية

process، ونسبة النفط إلى الأسفلتين وزمن التلامس contact time ودرجة الحرارة ونوع العملية الفيزيائية المستخدمة للفصل (Luo وآخرون عام 2010؛ Muhammad و Abbott عام 2013). وينتج عن هذا الفصل أسفلتينات ذات أوزان جزيئية مختلفة وأقطاب مختلفة. على سبيل المثال الأسفلتين التي يتم الحصول عليه من الترسيب precipitation مع الهبتان العادي n-heptane له وزن جزيئي أكبر وقطبية أكبر مما يعكس التعقيد الكيميائي chemical complexity مقارنة بالإسفلتين المنفصل مع الأوكتان العادي n-octane (Gafanhao وآخرون عام 2008). من المحتمل أن تكون الاختلافات في كل من الأوزان الجزيئية والأقطاب مرتبطة بالترسيب المشترك co-precipitation لكميات صغيرة من المالتين الملتصقة على سطح الأسفلتين (Gürgey عام 1998).

7.1 الخصائص الكيميائية Chemical Properties

يتكون الأسفلتين بشكل رئيسي من العناصر التالية: الكربون والهيدروجين والنيروجين والكبريت والأكسجين والنيكل والفاناديوم (الجدول 1.1). تظهر الأسفلتينات عطرية aromaticity عالية وتشمل هياكل مثل بنسنيك bencenic وسيكلوبنتادينيك phenolic resins والبيريدين pyridine والثيوفينيك thiophenic والتربين terpene والراتنجات الفينولية phenolic ketones والأحماض الكربوكسيلية carboxylic acids والأحماض الأمينية amino acids والأميد amide والروابط المترافقة مع الذرات غير المتجانسة heteroatoms والحلقات متعددة العطرية polyaromatic rings والهياكل الفلزية العضوية organometallic structures المنسقة مع النيكل والفاناديوم (Becker عام 1997؛ Pineda-Flores وآخرون عام 2002؛ Lehne و Dieckmann عام 2007).

المستوى العالي من العطرية للإسفلتين يفضل توليد سحب إلكترونية electron clouds من النوع $\pi-\pi$ على السطح الجزيئي molecular surface للإسفلتين. ترتبط القطبية العالية للإسفلتين بوجود روابط متعددة ووجود ذرات غير المتجانسة من النيروجين والكبريت والأكسجين (Gafanhao وآخرون عام 2008).

يتطلب تحديد البنية الكيميائي chemical structure للإسفلتين العديد من الدراسات البحثية وتطبيق أدوات تحليلية مختلفة بالإضافة إلى المعرفة الواسعة بالكيمياء العضوية التي تسمح بتوضيح التركيب الأسفلتيني المحتمل. تم وصف بعض التركيبات الكيميائية المحددة للإسفلتين بشكل افتراضي وبعضها تم وصفه بدقة كبيرة. نظراً لأن الأسفلتين يتكون من جزيئات كبيرة ومعقدة فقد كان هناك الكثير من الجدل في تحديد الكتلة الجزيئية الدقيقة للإسفلتين. وبالمثل، اعتماداً على نوع الأسفلتين، من الممكن معرفة البنية والتركيب، ويمكن أن يتراوح الوزن الجزيئي للإسفلتين من 5 إلى 2,000,000 دالتون (Akbarzadeh وآخرون عام 2007).

الجدول 1.1: الخصائص الكيميائية للإسفلتين (تم اقتباس الجدول من Reyes وآخرون عام 2015 ثم تعديله)

الخاصية	الكمية	ملاحظة
التركيب الأساسي		
الكربون (%)	84-80	
الهيدروجين (%)	10-8	
النيتروجين (%)	1.2-0.2	
الكبريت (%)	3-1.2	
الأكسجين (%)	0.7-0.2	
النيكل (%)	0.8-0.6	
الفاناديوم (%)	4.4-0.3	
متوسط النسبة الذرية		
الكربون الهيدروجين	0.9	تشير زيادة نسبة الكربون/الذرة غير المتجانسة إلى
الكربون الأكسجين	47.7	زيادة قطبية و عطرية الإسفلتين وإشارة مباشرة
الكربون الكبريت	29	إلى انخفاض في نسبة الكربون الهيدروجين.
الكربون النيتروجين	84.2	
نوع المركبات		المجموعات الوظيفية
الهيدروكربونات الغير الحلقية والحلقية المشبعة	لم تحدد بعد	النفتالين
الهيدروكربونات العطرية		التربين
المركبات الحلقية الغير متجانسة (التي تحتوي		الأحماض الكربوكسيلية
على النيتروجين والكبريت و/أو الأكسجين)		الكيتون والألدهيد
المركبات الفلزية العضوية (خاصة مع النيكل		البنزو ثيوفين وثنائي بنزو ثيوفين
والفاناديوم والحديد)		نفثينو بنزو ثيوفين
		ألكيلات البنزين
		البيروول
		البيريدين
		الثيوفين
		البورفيرين
الكتلة الذرية	من 5 إلى 2,000,000 دالتون	
متوسط الكثافة	1.2 جم/مل	
الغرويات	الآلاف من الأنجستروم	
عامل الترسيب		
الألكان العادي	1:40-1:20	بشكل أساسي البننان العادي والهكسان العادي
		والهيبنتان العادي والأوكتان العادي

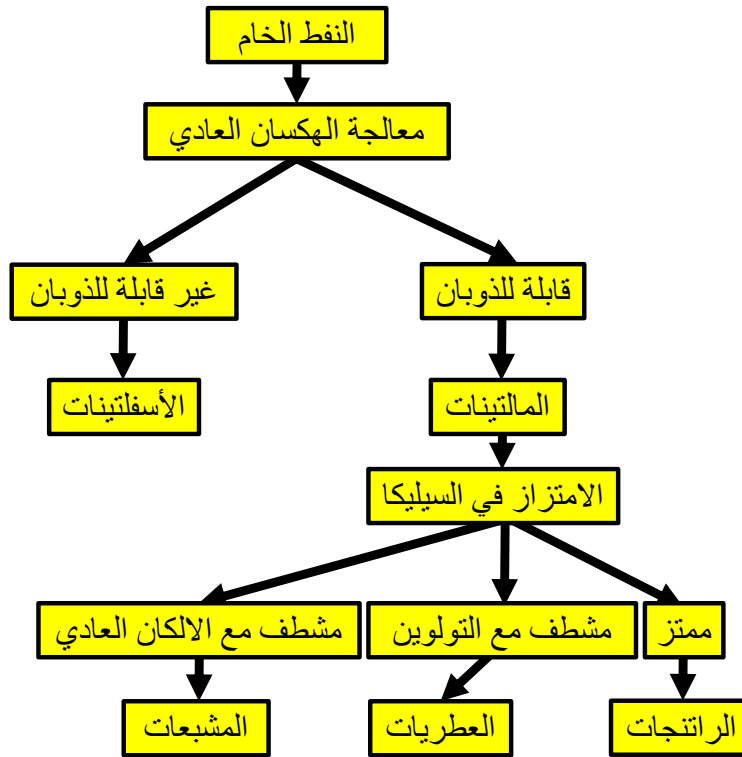
الفصل الثاني

الفرق بين الأسفلتين والمركبات الأخرى

THE DIFFERENCE BETWEEN ASPHALTENE AND OTHER COMPOUNDS

1.2. الراتنج Resin

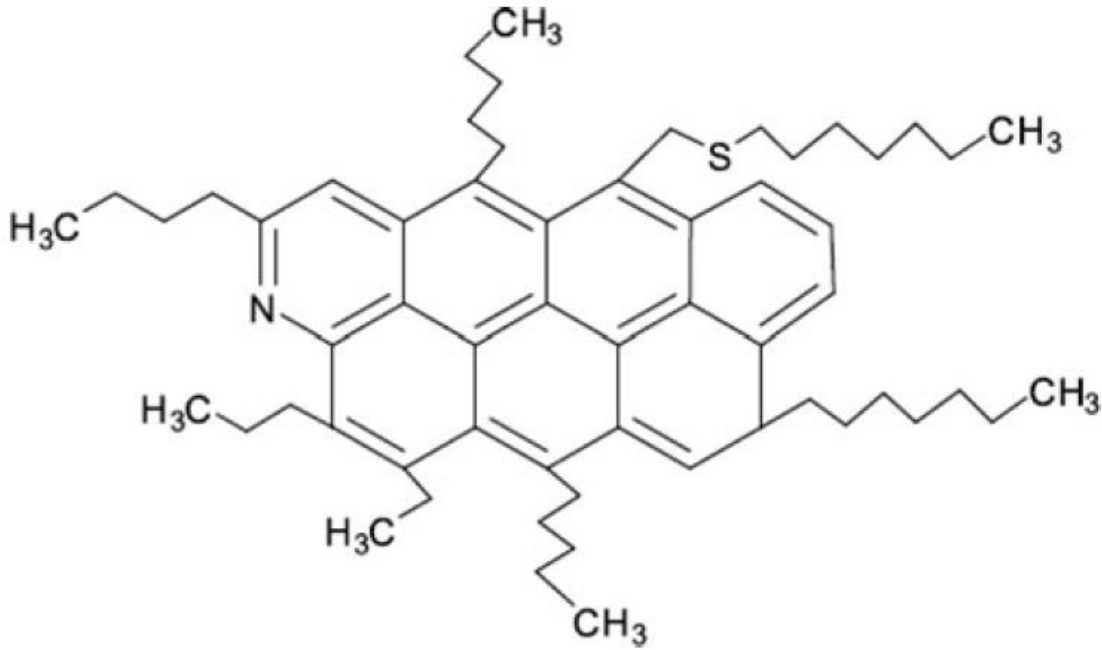
يحتوي النفط الخام على أربع مجموعات عضوية هي المشبعات saturates والعطريات aromatics والراتنجات resins والأسفلتينات (تسمى SARA fractions، الشكل 1.2). المكونات غير المتطايرة nonvolatile constituents مثل الأسفلتين والراتنج تمثل الأجزاء الثقيلة من النفط.



الشكل 1.2: فصل النفط الخام إلى أجزاء SARA الأربعة (تم اقتباس الشكل من Taylan و Demirbas عام 2016 ثم تعديله).

يتكون جزء الراتنجات من حلقات عطرية مندمجة مع البارافين المتفرع branched paraffin وجزيئات قطبية تحتوي غالبًا على ذرات غير متجانسة مثل النيتروجين أو الكبريت أو الأكسجين. يبين الشكل 2.2 البنية الافتراضية hypothetical structure لجزء الراتنجات في النفط الخام. جزء الراتنج قابل للذوبان soluble في الألكانات الخفيفة light alkanes (مثل البنتان pentane والهبتان heptane) ولكنه غير قابل للذوبان insoluble في البروبان السائل liquid propane. تميل الراتنجات إلى أن تكون أكثر ثراءً إلى حد ما في الهيدروجين (نسبة الهيدروجين/الكربون تساوي تقريباً 1.4) وأكثر فقراً في النيتروجين والكبريت والأكسجين (يتراوح تركيزها من 7 إلى 11%) من الأسفلتين (نسبة الهيدروجين/الكربون تساوي تقريباً 1.2 ويتراوح تركيز النيتروجين والكبريت والأكسجين من 8 إلى 12%). الراتنجات تشبه من الناحية البنية structure الأسفلتينات ولكنها أصغر في الوزن الجزيئي molecular weight. تتمتع الراتنجات والأسفلتينات ببنية عطرية عالية إلا أن العطرية في الأسفلتينات أعلى من الراتنجات. جزء الراتنج مهم جداً فيما يتعلق

بخصائص النفط الخام. تعتبر أحماض النفثينيك naphthenic acids عادة جزءاً من جزء الراتنج (Ficken واخرون عام 2002).



الشكل 2.2: البنية الافتراضية لجزء الراتنج في النفط الخام (تم اقتباس الشكل من Akmaz واخرون عام 2011 ثم تعديله).

تم تجزئة الأسفلتين من أربعة أنواع من النفط الخام عن طريق الترسيب في مخاليط من الهيثان والتولوين. أشارت أشكال الذوبان المتولدة في وجود الراتنج (نسبة الكتلة 1:1) إلى أن بداية ترسيب الأسفلتين حدثت عند أجزاء حجم التولوين الأقل (0.1-0.2) مقارنةً بدون الراتنج (Spiecker واخرون عام 2003).

عند عزل الراتنج بواسطة تجزئة SARA كان لها تأثير مذبذب قوي strong solvating effect على الأسفلتينات وأجزاءها الفرعية الأكثر أو الأقل قابلية للذوبان. كانت المستحلبات المستقرة بالأسفلتين asphaltene-stabilized emulsions عرضة لتأثيرات خلاص الراتنج resin salvation. يتم تطبيق فصل المذيبات solvent separation بشكل متكرر على بقايا الفراغ vacuum residues النفطي لتقليل ميول تكوين فحم الكوك لهذه المواد (Sharma واخرون عام 2007).

تعتمد بنية واستقرار النفط الخام على الطريقة التي تتفاعل بها الأسفلتينات والراتنج. ولذلك فإن اضطراب هذه التفاعلات يلعب دوراً في تكوين الرواسب وترسب المواد الأسفلتينية (Speight عام 2004). يمثل الفصل الفعال لمستحلبات الماء في النفط الخام water-in-crude oil emulsions تحدياً رئيسياً للصناعة النفطية (Speight و Andersen عام 2001).

2.2 الكيروجين Kerogen

معظم المواد العضوية في الصخور الرسوبية تتمثل في مادة غير قابلة للذوبان في الماء والأحماض القلوية alkali acids والاحماض الغير مؤكسدة non-oxidizing acids والمذيبات العضوية organic solvents تسمى الكيروجين (الشلطامي عام 2023). بالاعتماد على التغيرات في نسبة الهيدروجين/الكربون ونسبة الأكسجين/الكربون تم تقسيم الكيروجين إلى أربعة أنواع (Van Krevelen

عامي 1961 و 1993). وبشكل عام، عندما ينضج الكيروجين ينتج النفط والغاز ولكن هناك فرق بين الأنواع الأربعة:

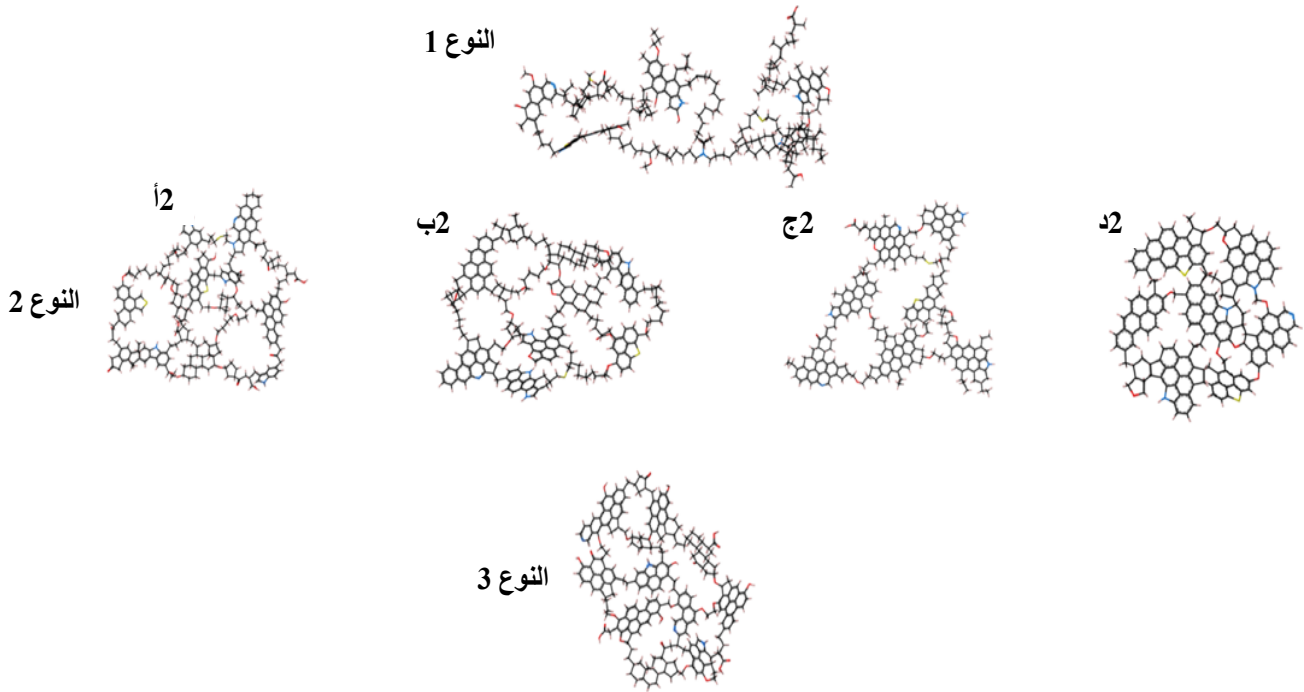
(1) الكيروجين من النوع الأول ينتج في الغالب النفط وكمية أقل من الغاز.

(2) الكيروجين من النوع الثاني ينتج خليط من النفط والغاز.

(3) الكيروجين من النوع الثالث ينتج الغاز والفحم النباتي ونسبة قليلة جدا من النفط.

(4) الكيروجين من النوع الرابع ينتج غازاً أقل، وهو غير اقتصادي.

هناك التشابه في التركيب والبنية بين الكيروجين (الشكل 3.2) والأسفلتين، ولذلك يعتبر الأسفلتين جزءاً من مجموعة الكيروجين kerogen group. هناك فرضية تحدد أصل الأسفلتينات بأنها الحالة الوسيطة intermediate state بين الكيروجين والهيدروكربونات التي تولدها المادة العضوية في نافذة توليد النفط oil generation window. في الممكن، يعتبر الأسفلتين جزءاً غير مستقر unstable fraction أو جزء قابل للذوبان من الكيروجين (Reyes وآخرون عام 2015).



الشكل 3.2: جزيئات أنواع الكيروجين (تم اقتباس الشكل من Ungerer وآخرون عام 2014 ثم تعديله).

هناك فرضية أخرى تربط الأسفلتينات بالكيروجين على أساس الخصائص الفيزيائية الكيميائية للأسفلتين والتي بسبب تركيبها العطرية العالية تكون مترابطة أحياناً بواسطة سلاسل أليفاتية وتتسبب في أن يكون للأسفلتينات هياكل ذات أبعاد معينة على شكل أقفاص cages أو صناديق boxes. تفضل هذه البنيات تخزين storage أو انسداد occlusion بعض المواد الهيدروكربونية. ويتم استخلاص extracted هذه الهيدروكربونات المحفوظة جيداً well-preserved أو استعادتها recovered بواسطة عمليات مؤكسدة oxidative processes (غير عدوانية non-aggressive) لدراسة وتقييم المعلومات الجيوكيميائية التي تم الحصول عليها من المركبات (Azevedo وآخرون عام 2009).

1.2.2. الأكسدة الحرارية Thermal Oxidation

تستخدم تقنيات الانحلال الحراري pyrolytic techniques لإنتاج الهيدروكربونات بناءً على فرضية أن الأسفلتين جزء من مجموعة الكيروجين. قدم di Primio وآخرون عام 2000، و Geng و Liao عام 2002 أوراقاً بحثية تم فيها استخدام الانحلال الحراري thermal maturity pyrolysis للإسفلتين كأداة لتحديد الخصائص الحركية kinetic characteristics ومستوى النضج الحراري لبعض الأسفلتينات والنفوط المتحللة degraded oils (الأحجار الرملية البيتومينية bituminous sandstones) لمضاهاتها ببيانات انعكاس الفيترينيت vitrinite reflectance (Ro) لسلانف الكيروجين kerogen precursor. قام هؤلاء المؤلفون بتقييم أقصى درجة حرارة لتوليد الهيدروكربونات أثناء الانحلال الحراري (T_{max}) وكمية الهيدروكربونات الحرة free hydrocarbons في العينة (S_1) وكمية الهيدروكربونات المتولدة generated hydrocarbons من خلال التكسير الحراري thermal cracking (S_2) وشكل الهيدروكربونات المتولدة باستخدام مخطط الكروماتوغرافي الحراري pyrochromatograph. وأظهرت النتائج أن الأسفلتينات التي تم تقييمها كانت من أنواع مختلفة من الكيروجين، وهذه الأسفلتينات لديها قدرة كبيرة على إنتاج الهيدروكربونات.

وفي نفس السياق، استخدم Barth وآخرون عام 1995 النمذجة متعددة المتغيرات multivariate modeling بناءً على تحويل فورييه Fourier transform. تم تحليل السلوك الجيوكيميائي لعينات الكيروجين والأسفلتينات من خلال النماذج models لتحديد نضج معاملات الكيروجين الطبيعية والأسفلتينات المتحللة حرارياً pyrolyzed asphaltenes.

قام Lewan وآخرون عام 1979 باستخدام تقنية تعتمد على الانحلال الحراري لكنهم استخدموا الماء كوسط للتفاعل reaction medium وتسمى هذه التقنية بالانحلال الحراري المائي hydrolysis وأسفرت عن سلسلة من الدراسات التي كانت ذات دقة كبيرة في توضيح آليات وطرق توليد الهيدروكربونات من الكيروجين. إن وجود الماء أثناء الأكسدة الحرارية الاصطناعية artificial thermal oxidation هو نتيجة لأن الماء يصبح مصدراً للهيدروجين والأكسجين ويشبه التفاعلات الجيوكيميائية التي تحدث في الطبيعة.

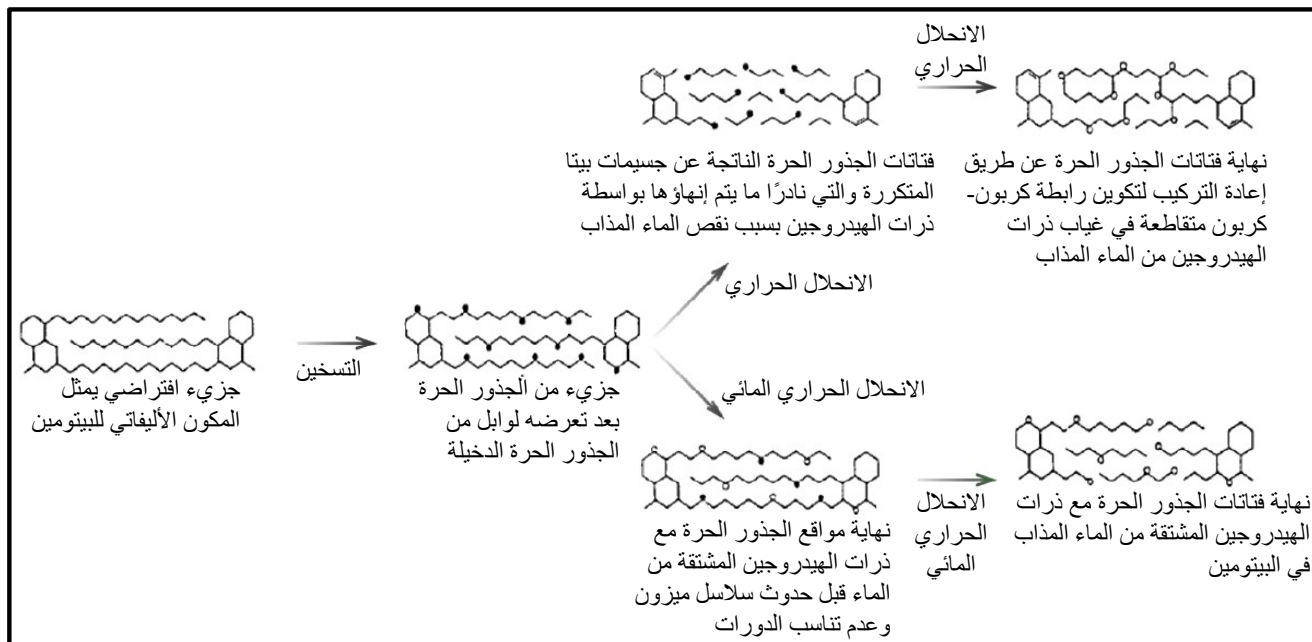
على الرغم من أن الانحلال الحراري يسمح بتوليد الهيدروكربونات الخفيفة light hydrocarbons إلا أن الجزيئات الأكثر تعقيداً مثل العلامات البيولوجية biological markers لا يتم الحصول عليها بكميات جزيئية وفيرة بما يكفي لتقييمها بواسطة التقنيات التحليلية مثل التحليل اللوني الشامل mass chromatography. هذا هو المكان الذي يتفاعل فيه وجود الماء والهيدروجين والأكسجين مع المواقع النشطة active sites للجذور الحرة free radicals الموجودة في الأسفلتين الجزيئي أو الكيروجين أثناء التكسير cracking أو الأكسدة الحرارية المائية hydrothermal oxidation (الشكل 4.2).

لضمان أن المركبات المتولدة أثناء الأكسدة الحرارية هي منتجات تكسير معقدة من الأسفلتين أو الكيروجين فمن الضروري التأكد من أن العينة خالية من الأجزاء الأخف lighter fractions مثل الهيدروكربونات المشبعة أو العطريات أو الراتنجيات والتي قد تتأكسد بسهولة (Reyes وآخرون عام 2015).

2.2.2. الأكسدة الكيميائية Chemical Oxidation (الأكسدة الناعمة Soft Oxidation)

تعتمد كيمياء الأكسدة oxidation chemistry على فرضية الحفاظ على البنية الثلاثية الأبعاد three-dimensional structure للمركبات الأسفلتينية. في الأكسدة الناعمة (الشكل 5.2) يتفاعل العامل المؤكسد oxidizing agent الموجود في وسط قاعدي

basic أو حمضي acid مع روابط من نوع pi (π)-type للنواة العطرية aromatic nuclei أو السلاسل غير المشبعة unsaturated chains مما يكسر الروابط المتعددة multiple bonds ويقدم مجموعة وظيفية functional group (مثل الهيدروكسي hydroxy أو الحمض) مما يسمح للمنتج product بالتباين differentiated والانسداد داخل البنية المؤكسدة oxidized structure (Azevedo وآخرون عام 2009).

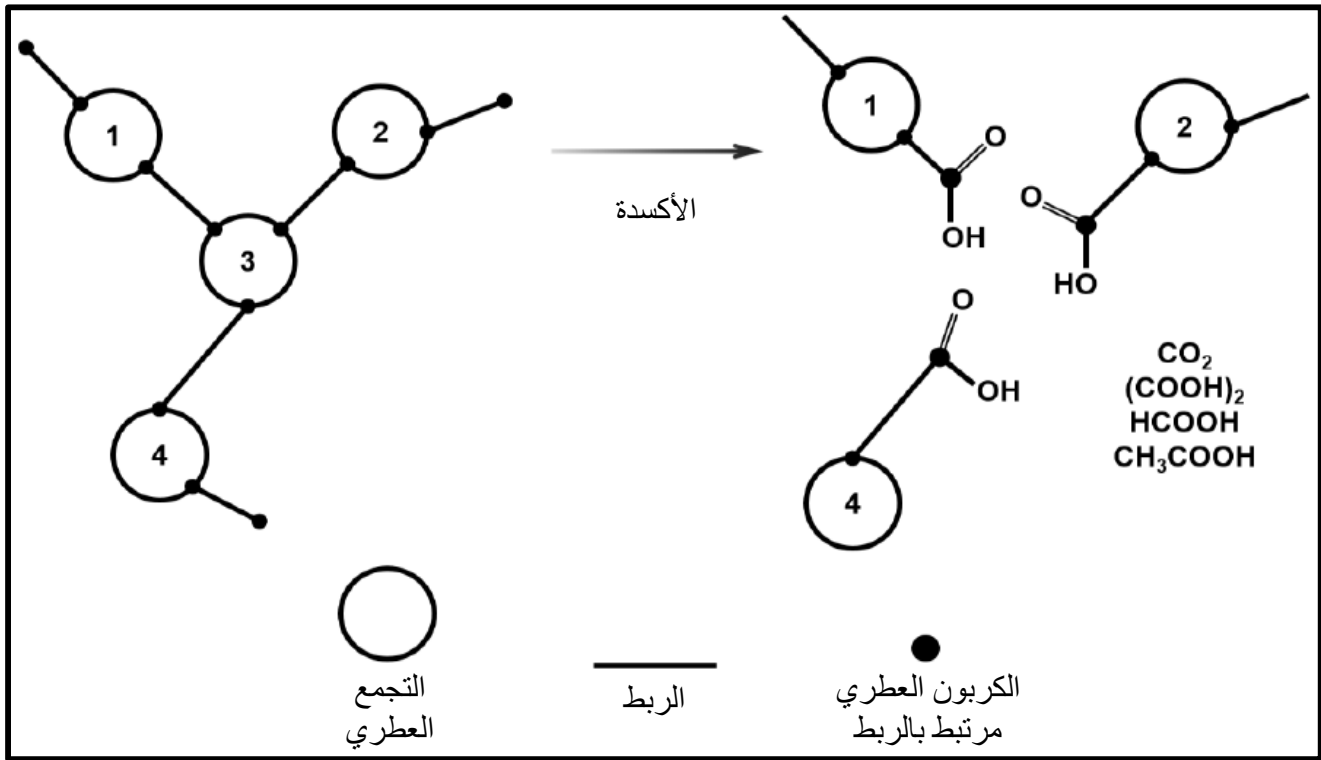


الشكل 4.2: مسارات التفاعل المقترحة للتكسير الحراري للمواد العضوية أو الكيروجين أو الأسفلتين في نظام مغلق وفي وجود أو عدم وجود الماء (الانحلال الحراري والانحلال الحراري المائي) (تم اقتباس الشكل من Lewan عام 2010 ثم تعديله).

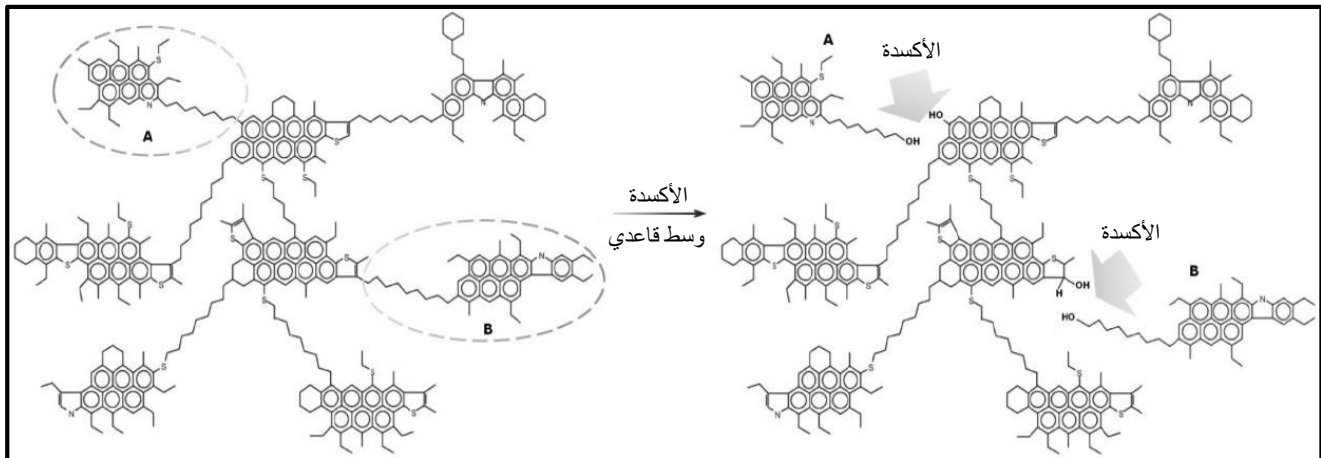
الشكل 6.2 يصف الأكسدة الناعمة soft oxidation الافتراضية. في البداية يتم ربط التجمع الأسفلتيني asphaltenic grouping بواسطة سلاسل chains أو جسور أليفاتية aliphatic bridges. تحدث الأكسدة في الكسر "A" حيث يتم ربط الجسر الأليفاتي بالكربون العطري بطريقة عمودية (نوع sp type)، وفي الكسر "B" ترتبط السلسلة الأليفاتية بذرة الكربون sp^2 . في نهاية عملية الأكسدة تحتوي الأجزاء التي يتم تحريرها على مجموعات وظيفية هيدروكسي والتي سوف تتباين differentiate بين الأجزاء المحاصرة entrapped داخل البنية المفتوحة نتيجة للأكسدة الناعمة. بما أن عملية الأكسدة الناعمة تتطلب أكسدة حرارية مسبقاً فيجب أن تكون العينة خالية من الأسفلتين والمالتين والراتنجات الممتزة على سطحها.

3.2. الشمع Wax

يعتبر الشمع من أهم مكونات النفط الخام لأن له تأثير كبير على خصائص النفط. الشمع عبارة عن خليط معقد من الهيدروكربونات الصلبة والتي تتكون أساساً من البارافين مع كمية صغيرة من الهيدروكربونات النفثينية naphthenic والعطرية بالإضافة إلى المركبات القطبية (Ganeeva وآخرون عام 2016). يختلف الأسفلتين والشمع اختلافاً كبيراً، حيث أن الأسفلتين هو الجزء الأكثر عطرية وقطبية، بينما الشمع هو الجزء الأكثر أليفاتية وغير قطبية.



الشكل 5.2: الأكسدة الناعمة لمجموعات الأسفلتين (تم اقتباس الشكل من Sanchez عام 2011 ثم تعديله).



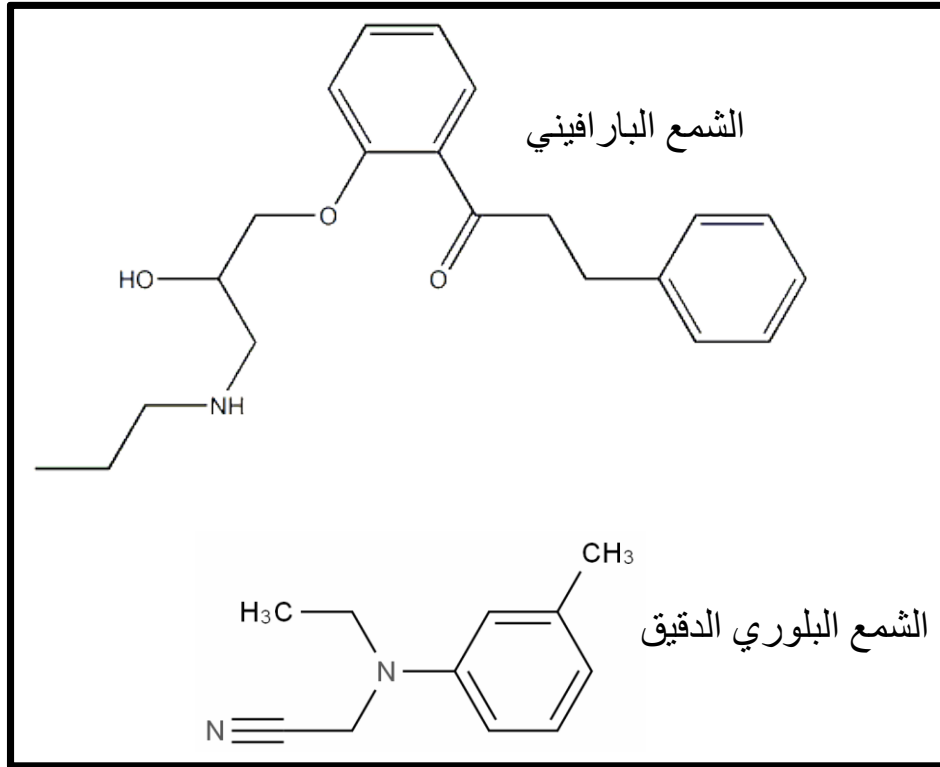
الشكل 6.2: الأكسدة الناعمة الافتراضية لمجموعات الأسفلتين (تم اقتباس الشكل من Ali واخرون عام 2006 ثم تعديله).

هناك نوعان من الشمع النفطي:

(1) الشمع البارافيني **Paraffin Waxes**: يتكون من الألكانات العادية n-alkanes بطول سلسلة C₃₀-C₁₈ ويتبلور في صفائح مسطحة flat plates كبيرة (بنيات بلورية كبيرة macrocrystalline structures) مع نقطة انصهار تتراوح بين 40 و 60 درجة مئوية (Ganeeva واخرون عام 2016).

(2) الشمع البلوري الدقيق **Microcrystalline Waxes**: يتكون من ألكانات عادية ذات وزن جزيئي أعلى ضمن C₆₀-C₃₀ مع نسبة عالية من الأيزو بارافينات iso-paraffins والنفثينات naphthenes، وله مدى نقطة انصهار أعلى بكثير (أعلى من 60 إلى 90 درجة

الشموع البارافينية والبلورية الدقيقة لها وزن جزيئي يتراوح بين 350-600 و 300-2500، على التوالي (Musser و Kilpatrick عام 1998). تعتمد نسبة الشمع البارافيني إلى الشمع البلوري الدقيق في النفط على أصل النفط (Tissot و Welte عام 1978). الشكل 7.2 يوضح البنية العامة لأنواع الشمع المختلفة.



الشكل 7.2: البنية العامة للشموع البارافينية والبلورية الدقيقة.

الفصل الثالث

أهمية دراسة الأسفلتين للصناعة النفطية

THE IMPORTANCE OF STUDYING ASPHALTENE FOR THE PETROLEUM INDUSTRY

1.3. التأثير على الصناعة النفطية Impact on the Petroleum Industry

يعد تحديد الخواص الطبيعية والكيميائية للأسفلتين أمرًا معقدًا للغاية لدرجة أن المنهجيات methodologies الجديدة والعديد من التقنيات techniques لا تزال مطلوبة. تفسير النتائج أيضا معقد؛ في بعض الأحيان يتم استخدام النمذجة modeling لدعم التفسيرات interpretations المعقدة. بالتالي فإن الخلاصات طويلة الأمد لا تزال قائمة فيما يتعلق بالتركيب الجزيئي والحالة الفيزيائية physical state بشكل أساسي. ومع ذلك مهما كانت هذه الجزيئات فهي حقيقية وتؤدي خصائصها وسلوكها إلى مشاكل لا حصر لها في الإنتاج production والفصل separation والنقل transportation والتكرير refining.

تم اقتراح الحالة الفيزيائية للأسفلتين في النفط الخام بناءً على تفسيرين رئيسيين:

- (1) التفسير الأول يعتبر الأسفلتين فئة من المركبات التي تذوب dissolved في الوسط المحيط surrounding medium (أي بقية النفط) وترسب بعد أن تنخفض قابلية الذوبان في النفط إلى ما دون حد threshold معين (Andersen عام 1994).
- (2) التفسير الثاني يعتبر وجود تأثير استقرار محدد specific stabilizing لجزيئات الراتنج resin، أي أن الأسفلتين يعتبر مادة صلبة solid غروية colloidal غير قابلة للذوبان insoluble يتم تبييها peptized بواسطة جزيئات الراتنج الممتزة adsorbed على سطحها (Murgich عام 2002). وفقاً للتفسير الثاني من المحتمل أن تكون عملية فصل الأسفلتين محكمة بتقسيم الراتنج بين أسطح الغرويات الأسفلتينية والمحلول الطافي supernatant solution. كما تم الافتراض أيضاً أنه في درجات حرارة العملية النموذجية للتقطير distillation والتفاعل reaction واستناداً إلى سلوك ذوبان الأسفلتين، من المحتمل أن تكون غالبية الأسفلتينات موجودة إما في طور المنصهر molten phase أو كمحلول solution (Gray وآخرون عام 2004).

الأسفلتينات عبارة عن جزيئات كبيرة يمكن أن تتجمع في النفط الخام على نطاق واسع من التركيزات concentrations والظروف conditions، وترسب في البيئات غير القطبية nonpolar environments، وتتميز بامتزاز adsorption قوي والتصاق adhesion بمجموعة واسعة من الأسطح، وتكون مرنة elastic تحت التوتر tension ومسامية porous في المركبات الأصغر، وتسد occlude المركبات الأخرى الموجودة في النفط، والتي لولا ذلك لبقيت قابلة للذوبان soluble.

بشكل عام، يمكن تمييز المشكلات الناشئة عن الأسفلتين في عمليات المنبع upstream operations عن تلك المتعلقة بالمصب downstream من حيث حجم بنية الأسفلتين. يؤثر النطاق المتوسط/الكبير meso-/macroscale بشكل أكبر على عمليات المنبع، بينما يؤثر النطاق الصغير/المتوسط micro-/mesoscale على المزيد من العمليات في المصب. يؤثر التكتل agglomeration والاستقرار stability بشكل أكبر بالمنبع، في حين تؤثر التفاعلات الجزيئية molecular interactions والتفاعلية reactivity والنشاط السطحي surface activity إلى حد كبير على وحدات التكرير والعمليات والمحفزات catalysts.

لخص Speight عام 2004 المشاكل التي يسببها الأسفلتين في الصناعة النفطية في النقاط التالية:

- (1) أثناء عمليات الاسترداد **recovery والنقل**: انسداد فتحة البئر **wellbore plugging** وترسيب خطوط الأنابيب **pipeline deposition**.
- (2) أثناء التخزين **storage الحقلي والنقل عبر الأنابيب**: تتشكل المستحلبات **emulsions** مع المياه الملوثة.
- (3) أثناء تخزين النفط الخام والمنتجات: الترسيب **sedimentation** والانسداد **plugging** الناجم عن الأكسدة **oxidation**.
- (4) عند التسخين **heating**: التحلل الحراري **thermal degradation** يجعل الأسفلتين أكثر عطرية (فقدان السلاسل الأليفاتية) وأقل قابلية للذوبان مما يؤدي إلى الترسيب وتكوين فحم الكوك **coke formation**.

تعد عدم ذوبان الأسفلتين في سوائل البارافين **paraffin** الخفيفة وكذلك في السوائل الأخرى (مثل ثاني أكسيد الكربون) مصدرًا للمشاكل أثناء عمليات إنتاج النفط الخام. يمكن أن يتسبب ترسيب الأسفلتين في تلف التكوين **formation damage** وانسداد فتحة البئر مما يتطلب إجراءات معالجة **treatment** وتنظيف **cleanup** باهظة الثمن. تم تطوير أداة للتنبؤ **predicting** بترسيب الأسفلتين تسمى أداة ترسيب الأسفلتين **(ADEPT) Asphaltene Deposition Tool**. يمكن حساب حدوث **occurrence** ومقدار **magnitude** وشكل **profile** ترسيب الأسفلتين في حفرة البئر. يتكون جهاز المحاكاة **simulator** من وحدة ديناميكية حرارية **thermodynamic module** ووحدة ترسيب **deposition module**. تستخدم الوحدة الديناميكية الحرارية ما يسمى بالسلسلة المضطربة الإحصائية المرتبطة بنظرية الموائع معادلة الحالة **(PC-SAFT EOS) Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State** لوصف سلوك الطور **phase behavior** للنفط (Kurup وآخرون عام 2011).

الملاحظات على تدرجات الأسفلتين **asphaltene gradients** في النفط الخام وتدرجات النفط الثقيل وتدرجات اللزوجة وتكوين القار **tar formation** وترسيب البيتومين وضمان تدفق **flow assurance** الأسفلتين تعتبر ملاحظات النموذجية. تؤدي الاضطرابات **perturbations** في استقرار الأسفلتين إلى فصل الطور **phase separation** مما قد يؤدي إلى سد التكوين الصخري الحامل للنفط بالقرب من البئر. يمكن أن تنشأ مشاكل مماثلة عن طريق تكثف الأسفلتين والذي قد يتجمع **accumulate** ويسد البنية المسامية لمصفوفة المكنن **reservoir matrix** وحفرة البئر وخطوط التدفق **flow lines**. يتجمع الأسفلتين أيضًا عند واجهات الماء-النفط **oil-water interfaces** ويثبت **stabilize** مستحلبات الماء في النفط **water-in-oil emulsions** أو عند واجهات النفط الصلبة **oil-solid interfaces** حيث يمكن أن يغير خصائص ترطيب السطح **surface-wetting properties**. عادة ما تتم معالجة مشكلة الترسيب عن طريق تحديد الشروط التي تحدد غلاف **envelope** ترسيب الأسفلتين على نطاق المختبر وإما النظر في حقن مثبط التلبد **injection** مثبط التلبد **flocculation inhibitor** أو التخطيط لتكرار التنظيف. يتطلب اختيار المثبط المناسب (أو مجموعة المثبطات) والجرعة **dosage** والتكرار **frequency** ونقطة الحقن **injection point** اختبارًا وتقييمًا شاملين (Marques وآخرون عام 2007).

وقد لوحظ حدوث ترسيب الأسفلتين من النفوط الخام أثناء تقليل الضغط. يعد الاستخلاص المعزز للنفط **enhanced oil recovery (EOR)** عملية معروفة في الصناعة النفطية لزيادة إنتاج النفط في آبار النفط المتناقصة عن طريق التنشيط **stimulation**. في عملية الإزاحة القابلة للامتزاج **miscible displacement process** يعتبر ثاني أكسيد الكربون والغاز الطبيعي من أكثر العوامل فعالية لتقنية التنشيط. ومع ذلك، فإن حقن أي من هذين الغازين (ثاني أكسيد الكربون أو الغاز الطبيعي) في مكنن النفط قد يسبب ترسيب الأسفلتين مما يغير سلوك التدفق **flow behavior** وخصائص توازن **equilibrium properties** الموائع. يعتمد تكوين الرواسب على التالي:

- (1) تركيب النفط الخام.
- (2) عوامل الإزاحة displacement agents.
- (3) ظروف الممكن (الضغط ودرجة الحرارة).

وبالتالي، فإن انسداد (التكوين وحفرة البئر ومرافق الإنتاج) وعزل isolation النفط عن المائع المتدفق يغير خصائص قابلية البلل wettability والنفاذية permeability للممكن وفي النهاية يقلل من كفاءة efficiency عملية الاستخلاص المعزز للنفط (Mozaffarian وآخرون عام 1997).

أشارت النتائج الحديثة داخل العديد من مكامن النفط إلى أن الأسفلتين قد يتراكم بفعل الجاذبية ويشكل نوعاً من سجادة القطران tar mat على صخور التكوين. يظهر الأسفلتين الموجود في هذه السجاجيد mats تركيب كيميائي مماثل لذلك الموجود في النفط الخام (Wu وآخرون عام 2014).

الرواسب الموجودة في خطوط الإنتاج والنقل هي مواد معقدة تتكون من مركبات عضوية وغير عضوية. الجزء العضوي عادة ما يكون عالي الأسفلتين على الرغم من احتمال وجود الشموع waxes والراتنجات. إن قابلية ذوبان هذه الرواسب معقدة مثل طبيعة تكوينها. لقد وجد أن المحتوى العطري aromatic content للوسائط المذابة dissolving media كان أساسياً لزيادة قوة المذيبات solvent power تجاه المكونات غير القابلة للذوبان بدرجة عالية. وبالمثل وجد أن الضغط الذي يعد أحد العوامل الرئيسية في الترسيب هو محرك ثانوي لإذابة solubilization الرواسب الصلبة solid deposits. على العكس من ذلك تم تقييم درجة الحرارة لممارسة الدور الرئيسي في الذوبان. من ناحية أخرى فشلت الإضافات الكيميائية chemical additives الفعالة في تجنب ترسيب الأسفلتين في إظهار أي تحسينات improvements على إعادة إذابة redissolution المواد الصلبة المتكونة بالفعل. هذه الإضافات الكيميائية قد تمنع ترسيب الأسفلتين ومع ذلك فإن الكمية المطلوبة لكل وحدة من الأسفلتين الموجودة في النفط عادة ما تكون أعلى للعمليات الميدانية من تلك المقدرة من الاختبارات المعملية، والسبب هو أن محتوى الأسفلتين في حقل الإنتاج كان أصغر بكثير من ذلك الذي تم اختباره في عينات النفط في المختبر (Aquino-Olivos وآخرون عام 2001).

يعد تكوين الطين الصناعي ذو الأساس الإسفلتيني asphaltene-based sludge أثناء النقل مشكلة أخرى لعمليات التفريغ discharging operations. للامتثال لمواصفات تشغيل خطوط الأنابيب تم تطوير العديد من العمليات لإجراء تعديلات في الموقع على اللزوجة والتي تكون ضرورية قبل أي محاولات لضخ ونقل النفط الخام الثقيل البكر virgin heavy crude oil من حقول النفط إلى البنية التحتية للتكرير.

بعض الحلول التقليدية لمشاكل الإنتاج والنقل (الإضافات المخففة للسحب dragreducing additives وتقليل اللزوجة viscosity reduction ومشتتات الأسفلتين asphaltene dispersants وغيرها) هي مصدر المشاكل التشغيلية أثناء التكرير. في عمليات التكرير يمكن أن تؤدي التغيرات الناتجة حرارياً thermally induced changes في تركيب النفط الخام إلى فصل طور الأسفلتينات (التي تعتبر سلائف precursors فحم الكوك الرئيسية). ونتيجة لذلك تعتبر الأسفلتينات هي الأسباب الرئيسية للتلوث fouling في المعدات الساخنة heated equipment مثل أنابيب الفرن furnace tubes والمبادلات الحرارية heat exchangers وغيرها.

علاوة على ذلك فإن تكوين فحم الكوك أو سلائف فحم الكوك هو الأساس لتعطيل المحفز catalyst deactivation أثناء معالجة البقايا residue processing.

ومن ثم فإن تعطيل المحفز الناتج عن الأسفلتين يحدث إما عن طريق التفاعلات الفيزيائية الكيميائية physicochemical interactions أو التلوث أو عن طريق ترسيب فحم الكوك. في حين أن التفاعلات الكيميائية قد تؤدي إلى تعطيل لا رجعة فيه فإن معظم صنع التلوث و فحم الكوك يمكن عكسها. وأخيرًا يتم فصل الطور الناتج أثناء مزج النفط الخام الذي يحتوي على نسبة عالية من الأسفلتين مع النفط الخام آخر يحتوي على برافين أكثر أو مع النفط خام ذو قدرة مذيية أقل. في هذه الحالة قد تظهر مشكلة التوافق compatibility مما يجعل العمليات تواجه صعوبات.

ويمكن تلخيص التأثير والمشاكل التي يسببها الأسفلتين أثناء التكرير في النقاط التالية:

- (1) التوافق compatibility.
- (2) التلوث fouling والترسيب deposition.
- (3) تعطيل المحفز catalyst deactivation.
- (4) تكون مستحلبات emulsions الماء-النفط water-oil والنفط-الماء oil-water.

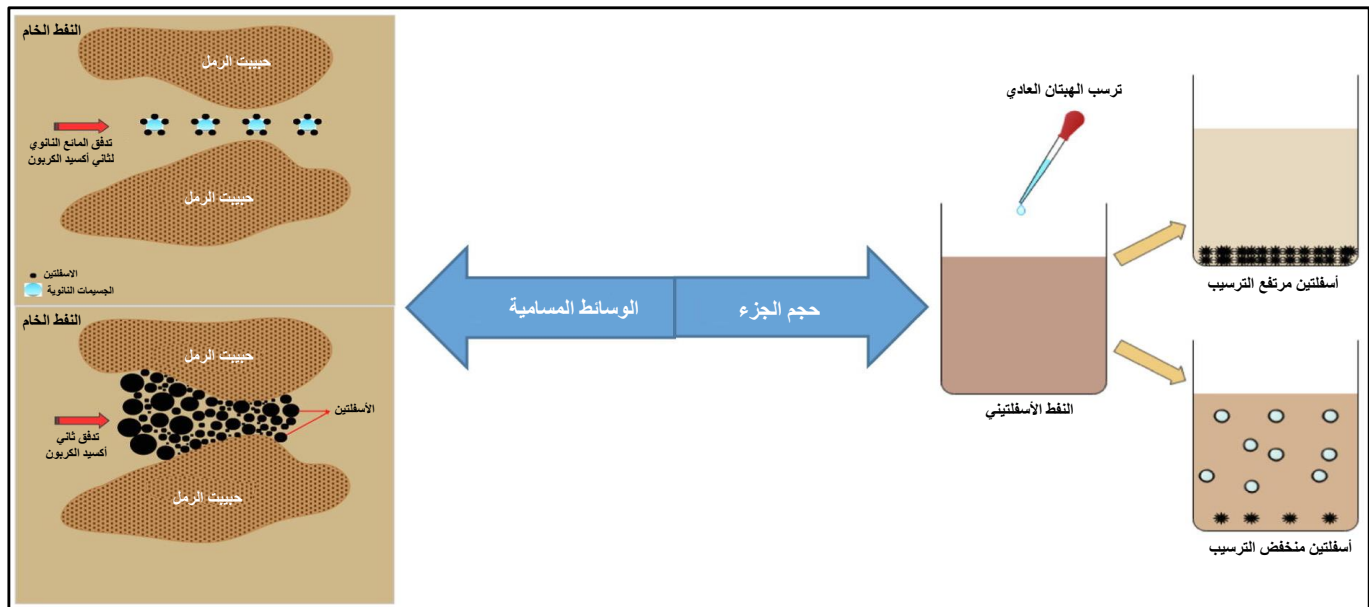
يمكن أن توفر دراسة الأسفلتين معلومات مهمة عن الخصائص الفيزيائية والجيوكيميائية للنفط ولها نطاق واسع من التطبيقات. يلخص الجدول 1.3 نوع المعلومات المقدمة من دراسة الأسفلتين.

2.3. معالجة الأسفلتين باستخدام المواد النانوية Asphaltene Treatment Using Nanomaterial

يتم استخدام طرق مختلفة للتعامل مع المشاكل الناجمة عن ترسيب الأسفلتين بما في ذلك طرق الوقاية prevention أو المعالجة treatment. هناك طريقتان للتعامل مع ترسيب الأسفلتين: المعالجة والتنشيط inhibition. تعد معالجة ترسيب الأسفلتين بالتقنيات المعتادة باهظة الثمن مع وجود العديد من العيوب والقيود. الخصائص الاستثنائية للجسيمات النانوية nanoparticles والموائع النانوية nanofluids في امتصاص adsorption الأسفلتين (مثل نسبة السطح surface إلى الحجم volume وميل الامتصاص adsorption tendency وغيرها) يمكن أن تمنع ترسيب الأسفلتين في الوسائط المسامية porous media. أظهرت عدة دراسات أن الخصائص السطحية للأسفلتين والجسيمات النانوية يجب أن تكون منسقة لتحقيق أعلى كفاءة في الامتصاص. يعد الحجم الأمثل optimal size وتركيز الجسيمات النانوية أيضًا من العوامل الأساسية في عملية امتصاص الأسفلتين (Talebi وآخرون عام 2023، الشكل 1.3).

الجدول 1.3: المعلومات التي تم الحصول عليها من دراسة الأسفلتين (تم اقتباس الجدول من Reyes وآخرون عام 2015 ثم تعديله)

المعلومات	الآثار الجيوكيميائية أو الفيزيائية الكيميائية
وصف الخصائص الكيميائية والفيزيائية	معرفة الخصائص الريولوجية: الكثافة واللزوجة وقابلية الذوبان. توضيح الهياكل الكيميائية المحتملة.
وصف الخصائص الفيزيائية	معرفة الخصائص الريولوجية: الكثافة واللزوجة وقابلية الذوبان والتندف.
البنية والتركيب	وصف البنية الكيميائي.
المؤشرات الحيوية المسدودة	تحديد المعاملات والشكل الجيوكيميائي.
معاملات النضج	مضاهاة معامل النضج التي تم الحصول عليه من الأسفلتين مع ذلك الذي تم الحصول عليه الانحلال الحراري لصخور المصدر.
تركيب الوزن الجزيئي	الوصف الفيزيائي الكيميائي للنفط الثقيلة.
الخصائص الكيميائية	تعريف التركيب الكيميائي.
التركيب الكيميائي	تقييم التركيب العنصري ودرجة العطرية لوجود ذرات النيتروجين والكبريت والأكسجين. التشابه بين الراتنج والأسفلتين والكبروجين..
توليد الهيدروكربونات والمؤشرات الحيوية	دراسة جيوالكيمياء النفط المتولد والمضاهاة بصخر المصدر. تقييم مضاهاة نفط/صخر ونفط/نفط.
طريق التفاعل	السلوك الجيوكيميائي ونوع التفاعلات الكيميائية: الجذور والأيزومرة والأكسدة ونزع الماء والهدرجة- نزع الهيدروجين.
المعاملات الجيوكيميائية	جيوكيمياء التركيب وجيوكيمياء المكامن والنفط المتحلل جيوكيميائيا.
المعاملات الحركية	سلوك المعاملات الحركية للنضج وجيوكيمياء صخر المصدر.
الكتلة الجزيئية	معاملات النضج.
الحجم والبنية الجزيئية	جيوكيمياء الأسفلتين.
تركيب المؤشرات البيولوجية	استقرار جيوكيمياء النفط والأسفلتين والمالتين.
دراسة البورفيرينات	نشأة الأسفلتين والتشابه بين الأسفلتين والكبروجين.
التركيب الجيوكيميائي	تطبيق الجيوكيمياء البيئية.
خصائص البصريات	جيوكيمياء الأسفلتين.



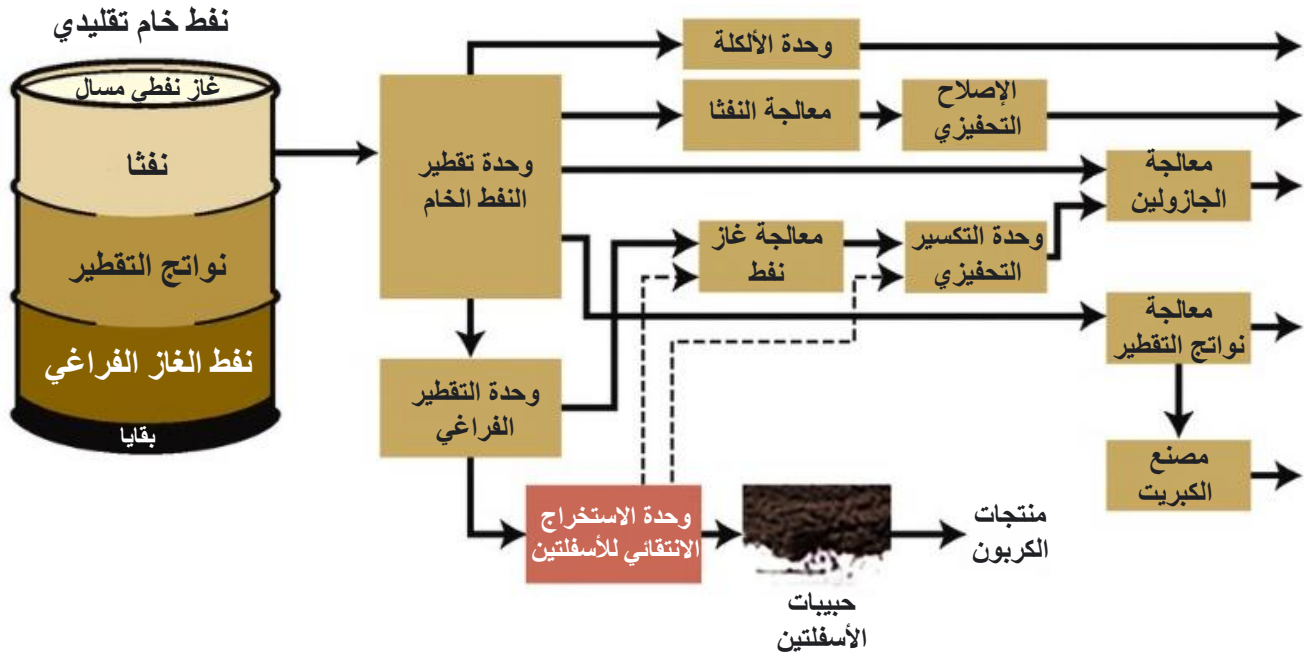
الشكل 1.3: معالجة ترسيب الأسفلت باستخدام الجسيمات النانوية (تم اقتباس الشكل من Talebi وآخرون عام 2023 ثم تعديله).

الفصل الرابع الأسفلتتين النظيف

CLEAN ASPHALTENE

1.1.4 ابتكارات نظيفة Clean Innovation

قامت شركة Well Resources الكندية بعدة ابتكارات في قطاع النفط الامر الذي ادي إلي اكتشافات مهمة غيرت أشياء كثيرة في الصناعة النفطية. هذه الاكتشافات الحديثة تسمح باستخدام الأسفلتتين في تطبيقات غير الاحتراق non-combustion applications، وهذه التطبيقات مهمة في معالجة القضايا البيئية environmental issues مثل تلوث المياه والتربة. تستند هذه الاكتشافات إلى فهم خصائص الأسفلتتين الصلب solid والجاف dry والحبيبي granular، والتي يتم إنتاجها بشكل فريد من خلال عملية الاستخراج الانتقائي للأسفلتتين selective extraction of asphaltenes (SELEX-Asp، الشكل 1.4) التجارية لشركة Well Resources. من السهل التعامل مع الأسفلتتين الحبيبي ونقله لانه مادة امتصاص adsorption material فعالة لمعالجة الملوثات pollutants. يمكن استخدام الأسفلتتين المعالج كمواد أولية feedstocks لإنتاج مواد الكربون المختلفة مثل الألياف fibers والسجاجيد mats ومواد الحشو fillers. كما أن الأسفلتتين المعالج له تطبيقات ناجحة في مواد التعبئة packing materials ومواد البناء construction materials ومواد إزالة التلوث decontamination materials.

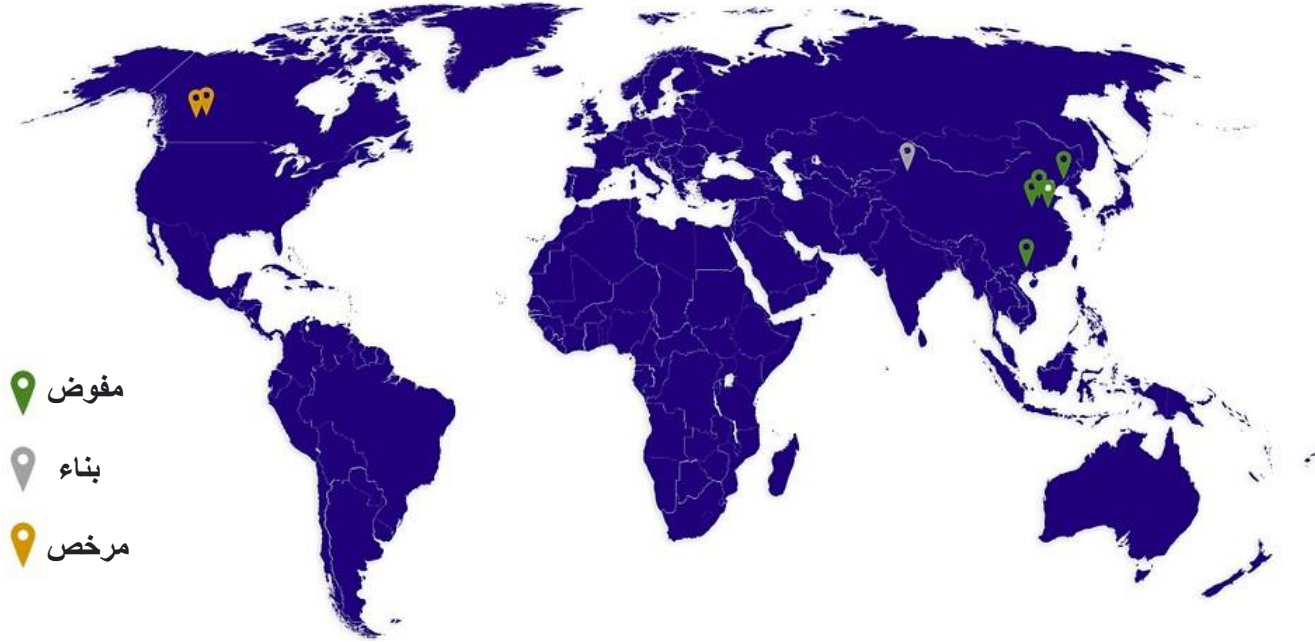


الشكل 1.4: تقنية الاستخراج الانتقائي للأسفلتتين (تم اقتباس الشكل من Yuan وآخرون عام 2016 ثم تم تعديله).

1.1.4.1 الاستخراج الانتقائي للأسفلتتين SELEX-Asp

الاستخراج الانتقائي للأسفلتتين (SELEX-Asp) هي تقنية إزالة الكربون decarbonization technology. هذه التقنية حصلت على براءة اختراع وأثبتت جدارتها تجارياً ومدعومة بأكثر من 40 عامًا من البحث والتطوير. تستخدم هذه العملية لترقية النفط عن

طريق إزالة الكربون الصلب (الأسفلتين) من المواد الأولية النفطية. هذه التقنية غير معقدة وفعالة من حيث التكلفة. حتى الآن يوجد 36500 برمبل في اليوم من سعة معالجة الاستخراج الانتقائي للإسفلتين المثبتة عبر 5 منشآت (Yuan وآخرون عام 2016). الشكل 2.4 يوضح توزيع مشاريع الاستخراج الانتقائي للإسفلتين في العالم.



الشكل 2.4: توزيع مشاريع الاستخراج الانتقائي للإسفلتين في العالم.

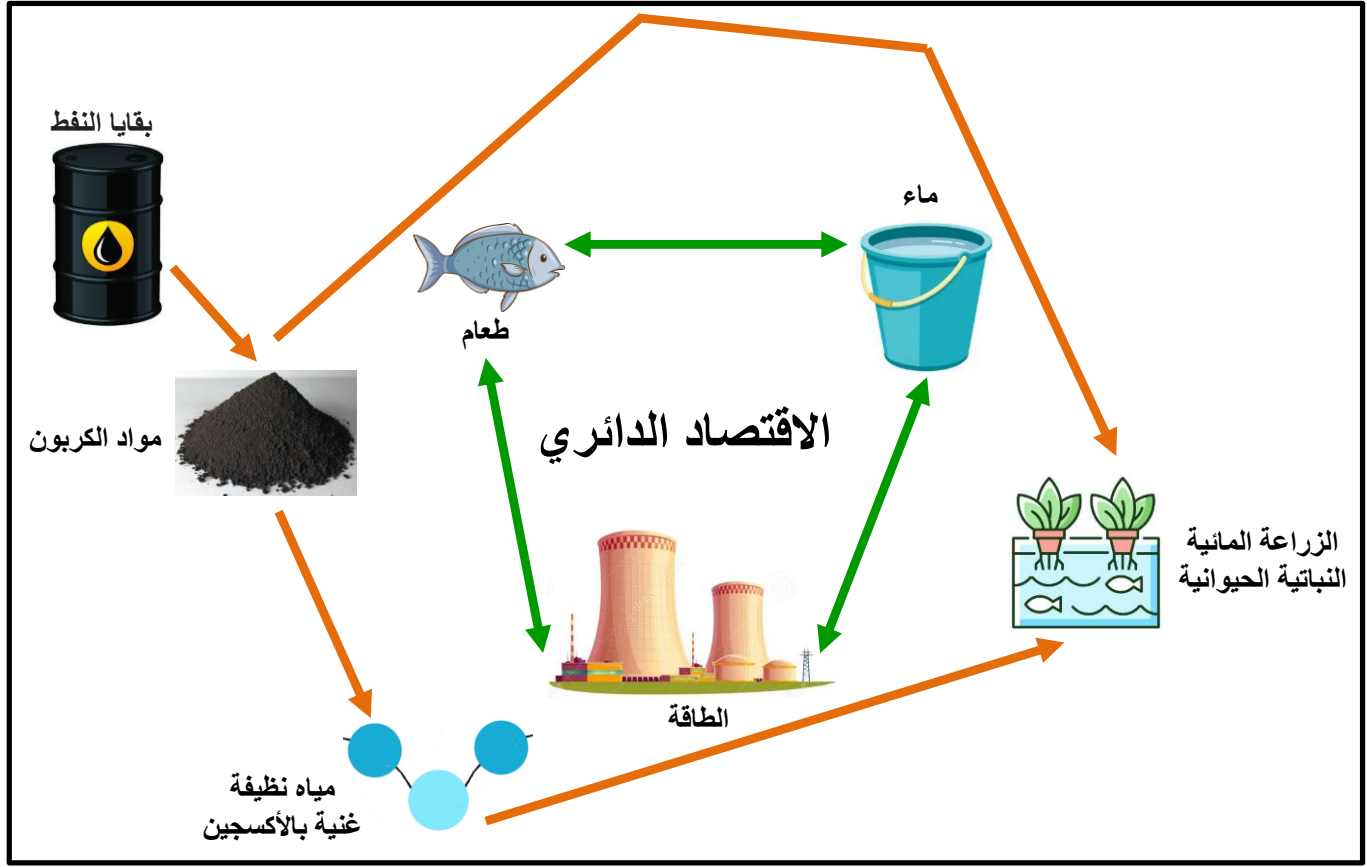
توفر تقنية الاستخراج الانتقائي للإسفلتين المزايا التالية مقارنة بالبدايل التقليدية:

- 1) الحصول على أكبر إنتاجية للسائل liquid yield من بقايا النفط.
- 2) تقليل تكاليف رأس المال والتشغيل.
- 3) تصميم مستخرج extractor design أصغر وأبسط.
- 4) كفاءة الطاقة energy efficiency أعلى.
- 5) متطلبات مذيبيات أقل.
- 6) فصل separation أعمق وأنظف.
- 7) تحسين نقل الكتلة في المستخرج.
- 8) يتم إزالة الأسفلتين كحبيبات جافة مما يسهل التعامل معها.
- 9) ينشئ مادة أولية مناسبة لإنتاج المنتجات الاستهلاكية منخفضة الكبريت.
- 10) تحقيق صافي انبعاثات صفري net-zero emissions.

2.4. الصلة بين الماء والطاقة والغذاء Water-Energy-Food Nexus

خلال التعاون بين شركة Well Resources مع Oxygen Solutions تم استخدام المنتجات الثانوية by-products للنفط منزوع الكربون decarbonized oil لتحسين وتكميل أداء العمليات التي تعمل على تحسين البيئة وصحة الإنسان فضلاً عن إنتاج الغذاء

(الشكل 3.4). يمكن استخدام المنتجات الثانوية لبقايا النفط residue بشكل أفضل لأغراض غير احتراق non-combustion purposes وخفض شدة دورة حياة الكربون lifecycle carbon intensity للنفط ودعم أهداف صناعة النفط لتحقيق صافي انبعاثات صفري.



الشكل 3.4: الصلة بين الماء والطاقة والغذاء.

الأسفلتين الحبيبي يكمل صناعة الزراعة المائية aquaculture industry عن طريق الامتصاص الآمن للملوثات العضوية الذائبة وإزالة المخلفات الناتجة عن الأسماك fish-produced waste من مياه الخزان tank water. يؤدي تحسين جودة المياه water quality إلى جانب استخدام مكملات الأكسجين oxygen supplementation إلى زيادة معدل نمو الأسماك growth مع مكافحة العوامل البيئية السلبية التي تمنع إنتاج الزراعة المائية التقليدية. يمكن استخدام الأسفلتين الذي يحتوي على المخلفات الناتجة عن الأسماك كسماد زراعي فعال effective agricultural fertilizer.

3.4 معالجة المياه وإصلاح التربة Water Treatment and Soil Remediation

يعتبر استخدام الأسفلتين في معالجة أو تخفيف mitigation الضرر البيئي environmental damage الناجم عن الملوثات في الماء والتربة أكثر فعالية efficient من الطرق التقليدية، وكذلك أكثر فعالية من حيث التكلفة. الاستراتيجيات الحالية المستخدمة لمعالجة ملوثات المياه إما مكلفة في التنفيذ أو لها عيوب تؤدي إلى مزيد من الضرر البيئي. كما تعتبر استراتيجيات معالجة التربة التقليدية المستخدمة في معالجة بقايا الكيماويات الزراعية مكلفة وتستهلك الكثير من الطاقة في التنفيذ وبالتالي تظل معظم الأراضي الزراعية الملوثة غير معالجة.

1.3.4. فوائد الأسفلتين النظيف Clean Asphaltene Benefits

- 1) انخفاض تكلفة الإنتاج.
- 2) ينتج بكميات كبيرة.
- 3) غير متفاعل non-reactive.
- 4) غير قابلة للتسرب non-leachable.
- 5) لا توجد مخاطر صحية حيوية.
- 6) توافق مصفوفة التربة soil matrix compatibility.
- 7) مادة ماصة adsorbent للملوثات العضوية المذابة.

2.3.4. طرق استخدام الأسفلتين النظيف Clean Asphaltene Utilization Methods

- 1) بديل substitute لمادة مرشح الكربون المنشط activated carbon filter material.
- 2) الاتصال المباشر مع المواد الملوثة لامتصاص الملوثات.
- 3) يتحد مع الكائنات الحية الدقيقة microorganisms لتحسين الاصلاح الحيوي bioremediation.
- 4) زرع مادة مضافة additive لمصفوفة التربة.

المراجع

المراجع العربية

أسامة رحيل الشلطامي (2023): جيوكيمياء الكبروجين. أمازون كيندل للنشر المباشر؛ 59 صفحة.

المراجع الاجنبية

Akbarzadeh, K., Hammami A., Kharrat A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A., Marshall, A.G., Rodgers, R.P., Mullins, O. and Solbakken, T. (2007): Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. Oilfield Review; pp. 24-47.

Akmaz, S., Iscan, O., Gurkaynak, M. A. and Yasar, M. (2011): The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of batiraman crude oil. Petroleum Science and Technology; 29: 160-171.

Ali, F.A., Ghaloum, N. and Hauser, A. (2006): Structure representation of asphaltene gpc fractions derived from Kuwaiti residual oils. Energy Fuels; 20(1): 231-238.

Andreatta, G., Goncalves, C.C., Buffin, G., Bostrom, N., Quintella, C.M., Arteaga-Larios, F., Pérez, E. and Mullins, O.C. (2005): Nanoaggregates and structure–function relations in asphaltenes. Energy and Fuels; 19: 1282-1289.

Andersen, S.I. (1994): Dissolution of solid Boscan asphaltenes in mixed solvents. Fuel Science and Technology International; 12(11-12): 1551-1577.

Andersen, S.I. and Speight, J.G. (2001): Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum. Petroleum Science and Technology; 19: 1-34.

Aquino-Olivos, M.A., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S.I. and Lira-Galeana, C. (2001): Investigations of inhibition of asphaltene precipitation at high pressure using bottomhole samples. Energy Fuels; 15(1): 236-240.

Azevedo, D., Freitas, T. and Bastos, D. (2009): Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. Química Nova; 32(7): 1770-1776.

Barth, T., Seim, M., Christy, A.A. and Kvalheim, O.M. (1995): Maturity trends in asphaltenes from pyrolysed source rocks and natural coals—multivariate modelling of diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectra. *Organic Geochemistry*; 23(2): 139-158.

Becker, J.R. (2007): *Crude oil: Waxes, emulsions, and asphaltenes*. PennWell Corp.; 276p.

Behar, F. and Pelet, R. (1984): Characterization of asphaltenes by pyrolysis and chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 7: 121-135.

Behar, F., Pelet, R. and Roucache, J. (1984): Geochemistry of asphaltenes. *Organic Geochemistry*; 6: 587-595.

Carbognani, L. and Espidel, J. (2003): Preparative subfractionation of petroleum resins and asphaltenes. II. Characterization of size exclusion chromatography isolated fractions. *Petroleum Science and Technology*; 1: 1705-1720.

Cassani, F. and Eglinton, G. (1986): Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils 1. Pyrolysis of asphaltenes: A technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils. *Chemical Geology*; 56: 167-183.

Demirbas, A. and Taylan, O. (2016): Removing of resins from crude oils. *Petroleum Science and Technology*; 34(8): 771-777.

di Primio, R., Horsfield, B. and Guzman-Vega, M.A. (2000): Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. *Nature*; 406: 173-176.

Dunn, K. and Yen, T.F. (2006): A plausible reaction pathway of asphaltene under ultrasound. *Fuel Processing Technology*; 73(1): 59-71.

Ekweozor, C.M. (1984): Tricyclic terpenoid derivatives from chemical degradation reactions of asphaltenes. *Organic Geochemistry*; 6: 51-61.

Ficken, K.J., Woller, M.J., Swain, D.L., Street-Perrott, F.A. and Eglinton, G. (2002): Reconstruction of a

subalpine grass-dominated ecosystem, Lake Rutundu, Mount Kenya: a novel multi-proxy approach. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*; 177(1-2): 137-149.

Gafanhao, M., Iglesias, E. and Delgado, J. (2008): Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos. *Artículo de Investigación Revista Ciencia e Ingeniería*; 29(3): 225-232.

Ganeeva, Y.M., Yusupova, T.N. and Romanov, G.V. (2016): Waxes in asphaltenes of crude oils and wax deposits. *Petroleum Science*; 13: 737-745.

Geng, A. and Liao, Z. (2002): Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications. *Applied Geochemistry*; 17(12): 1529-1541.

Gordadze, G.N., Giruts, M.V., Koshelev, V.N. and Yusupova, T.N. (2015): Distribution features of biomarker hydrocarbons in asphaltene thermolysis products of different fractional compositions (using as an example oils from carbonate deposits of Tatarstan oilfields). *Petroleum Chemistry*; 55: 22-31.

Gray, M.R., Assenheimer, G., Boddez, L. and Mccaffrey, W.C. (2004): Melting and fluid behavior of asphaltene films at 200-500°C. *Energy Fuels*; 18: 1419-1423.

Groenzin, H. and Mullins, O.C. (1999): Asphaltene molecular size and structure. *The Journal of Physical Chemistry A*; 103: 11237-11245.

Gürgey, K. (1998): Geochemical effects of asphaltene separation procedures: changes in sterane, terpane, and methylalkane distributions in maltenes and asphaltene co-precipitates. *Organic Geochemistry*; 29(5-7): 1139-1147.

Hussein, A. (2022): *Essentials of flow assurance solids in oil and gas operations: Understanding fundamentals, characterization, prediction, environmental safety, and management*. 1st edition, Gulf Professional Publishing; 1122p.

Kaiser, M. (2020): *The offshore pipeline construction industry: Activity modeling and cost estimation in the U.S Gulf of Mexico*. 1st edition, Gulf Professional Publishing; 502p.

Kurup, A.S., Vargas, F.M., Wang, J., Buckley, J. and Creek, J.L., Subramani, H.J. and Chapman, W.G. (2011): Development and application of an asphaltene deposition tool (ADEPT) for well bores. *Energy Fuels*; 25(10): 4506-4516.

Lehne, E. and Dieckmann, V. (2007): The significance of kinetic parameters and structural markers in source rock asphaltenes, reservoir asphaltenes and related source rock kerogens, the Duvernay Formation (WCSB). *Fuel*; 86(5-6): 887-901.

Lewan, M.D. (2010): Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis (available at http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/37_4_WASHINGTON%20DC_08-92_1643.pdf).

Lewan, M.D., Winters, J.C. and McDonald, J.H. (1979): Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. *Science*; 203(4383): 897-899.

Luo, P., Wang, X. and Gu, Y. (2010): Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. *Fluid Phase Equilibria*; 291(2): 103-110.

Ma, A., Zhang, S. and Zhang, D. (2008): Ruthenium-ion-catalyzed oxidation of asphaltenes of heavy oils in Lunnan and Tahe oilfields in Tarim Basin, NW China. *Organic Geochemistry*; 39: 1502-1511.

Marques, L.C.C., Monteiro, J.B. and Gonzalez, G. (2007): Asphaltenes flocculation in light crude oils: A chemical approach to the problem. *Journal of Dispersion Science and Technology*; 28(3): 391-397.

Mozaffarian, M., Dabir, B., Sohrabi, M., Rassamdana, H. and Sahimi, M. (1997): Asphalt flocculation and deposition IV. Dynamic evolution of the heavy organic compounds. *Fuel* 1997; 76(14-15): 1479-1490.

Muhammad, A.B. and Abbott, G.D. (2013): The thermal evolution of asphaltene-bound biomarkers from coals of different rank: A potential information resource during coal biodegradation. *International Journal of Coal Geology*; 107: 90-95.

Murgich, J. (2002): Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins. *Petroleum Science and*

Technology; 20(9-10): 983-997.

Murgich, J., Abanero, J.A. and Strausz, O.P. (1999): Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand. *Energy and Fuels*; 13: 278-286.

Musser, B.J. and Kilpatrick, P.K. (1998): Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils. *Energy Fuels*; 12(4): 715-725.

Pan, Y., Liao, Y., Shi, Q. and Hsu, C.S. (2013): Acidic and neutral polar NSO compounds in heavily biodegraded oils characterized by negative-ion ESI FT-ICR MS. *Energy and Fuels*; 27: 2960-2973.

Peng, P.A., Morales-Izquierdo, A., Hogg, A. and Strausz, O.P. (1997): Molecular structure of Athabasca asphaltene: Sulfide, ether, and ester linkages. *Energy and Fuels*; 11: 1171-1187.

Pineda-Flores, G., Boll-Argüello, G. and Mesta-Howard, A.M. (2002): Biodegradación de asfaltenos por un consorcio microbiano aislado del petróleo crudo "Maya". *Revista Internacional Contaminación Ambiental*; 18(2): 67-73.

Reyes, C.Y., Triguís, J.A., Cerqueira, J.R., Medeiros, N.C., Maciel, I.C. and de Oliveira, O.M.C. (2015): Geochemistry of petroleum: Asphaltenes as a source of geochemistry information. *Cadernos de Geociências*; 12(1-2): 84-101.

Rubinstein, I., Spyckerelle, C. and Strausz, O.P. (1979): Pyrolysis of asphaltenes: A source of geochemical information. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 43: 1-6.

Russell, C.A., Snape, C.E., Meredith, W., Love, G.D., Clarke, E. and Moffatt, B. (2004): The potential of bound biomarker profiles released via catalytic hydrolysis to reconstruct basin charging history for oils. *Organic Geochemistry*; 35: 1441-1459.

Sanchez, M.R. (2011): Avaliação do uso de biomarcadores ocluídos como uma ferramenta no estudo geoquímico de óleos colombianos biodegradados. Dissertação (Mestrado em Ciências). Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Sharma, B.K., Sharma, C.D., Bhagat, S.D. and Erhan, S.Z. (2007): Maltenes and asphaltenes of petroleum vacuum residues: physico-chemical characterization. *Petroleum Science and Technology*; 25: 93-104.

Silva, T.F., Azevedo, D.A., Rangel, M.D., Fontes, R.A. and Aquino Neto, F.R. (2008): Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry*; 39: 1249-1257.

Snowdon, L.R., Volkman, J.K., Zhang, Z., Tao, G. and Liu, P. (2015): The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*; 91: 3-15.

Speight, J.G. (2004): Petroleum asphaltenes - part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil and Gas Science and Technology-Rev. IFP*; 59(5): 467-477.

Speight, J.G. (2014): The chemistry and technology of petroleum. 5th edition, CRC Press; 953p.

Speight, J.G. and Moschopedis, S.E. (1982): On the molecular nature of petroleum asphaltenes. In: Bunger, J.W. and Li, N.C. (Eds.), *Chemistry of Asphaltenes*. American Chemical Society, Washington, DC; pp. 1-15.

Spiecker, P.M., Gawrys, K. L., Trail, C.B. and Kilpatrick, P.K. (2003): Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 220(1-3): 9-27.

Strausz, O.P., Peng, P.A. and Murgich, J. (2002): About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units. *Energy and Fuels*; 16: 809-822.

Sultana, S. and Bhasin, A. (2014): Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. *Construction and Building Materials*; 72: 293-300.

Talebi, A., Shafiei, M., Kazemzadeh, Y., Escrochi, M. and Riaz, M. (2023): Asphaltene prevention and treatment by using nanomaterial: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*; 382: 121891.

Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1978): *Petroleum Formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration*. 1st edition, Springer Berlin, Heidelberg; 540p.

Ungerer, P., Collell, J. and Yiannourakou, M. (2014): Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: influence of organic type and maturity. *Energy Fuels*; 29: 91-105.

Van Krevelen, D.W. (1961): *Coal: typology-chemistry-physics-constitution*: Elsevier Science, Amsterdam; 514p.

Van Krevelen, D.W. (1993) *Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution*. 3rd edition, Elsevier Science; 258p.

Wu, Q., Seifert, D.J., Pomerantz, A.E., Mullins, O.C. and Zare, R.N. (2014): Constant asphaltene molecular and nanoaggregate mass in a gravitationally segregated reservoir. *Energy Fuels*; 28(5): 3010-3015.

Yarranton, H.W., Ortiz, D.P., Barrera, D.M., Baydak, E.N., Barré, L., Frot, D., Eyssautier, J., Zeng, H., Xu, Z., Dechaine, G., Becerra, M., Shaw, J.M., McKenna, A.M., Mapolelo, M.M., Bohne, C., Yang, Z. and Oake, J. (2013): On the size distribution of self-associated asphaltenes. *Energy and Fuels*; 27: 5083-5106.

Yuan, B., Tang, Z., Chung, K.H., Wei, Q., Sun, X., Zhao, S. and Xu, C. (2016): Asphaltenes extraction treatment yields advantaged hydroprocessing feedstock. *Oil and Gas Journal* 114(6): 70-77.

Zhang, L.Y., Xu, Z. and Masliyah, J.H. (2003): Langmuir and Langmuir-Blodgett films of mixed asphaltene and a demulsifier. *Langmuir*; 19: 9730-9741.