

아스팔텐에 대한 연구동향

오경석[†]

인하공업전문대학 화공환경과, 인천광역시 남구 인하로 100
(2014 3월 20일 접수; 2014 4월 1일 수정; 2014 4월 2일 채택)

Review on Asphaltene Architecture

Kyeong-Seok Oh[†]

*Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College,
100 Inha-Ro, Incheon 402-752, Republic of Korea
(Received March 20, 2014; Revised April 1, 2014; Accepted April 2, 2014)*

Abstract : Asphaltenes are generally defined by their solubility when a light alkane, such as n-heptane or n-pentane, is mixed with crude oils or oil sand bitumen. However, this definition is nowadays not enough to understand their behaviors during oil recovery, transport, storage, and even refinery operation. Interestingly, the researches regarding asphaltenes have been vastly presented within last decade. This is because the production of heavy oils is becoming larger and asphaltenes are known to play an important role in the property changes of heavy oils. In this paper, the researches regarding molecular weight, aggregation behavior of asphaltenes are introduced and discussed. It is expected that analytical studies will be appeared continuously in the form of global collaboration in order to describe asphaltene molecules as close as possible based on their origin.

Keywords : *asphaltenes, molecular weight, island model, archipelago model, asphaltene aggregation, cluster concentration*

1. 서 론

대표적인 화석연료인 석유자원이 고갈되고 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 흔히, 석유가 얼마나 남아 있을 것인가를 예측할 때, 오일피크라는 개념을 이야기 한다. 지금까지 사용한 양과 남아 있는 잔존량이 같아지는 시기를 일컫는 말이다. 그리고 점차 오일피크가 다가오고 있다는 것을 뉴스를 통해서 접하고 있다. 이에 반하여,

석유자원이 어떻게 생산되고 있는지에 대해서는 상대적으로 많은 관심을 갖지 못하였다. 일례를 들어 보도록 하겠다. 지금까지 개발된 유전에서 생산된 석유자원은 대략 25-30% 정도만을 생산하였고, 잔존 석유자원은 아직도 70% 정도가 그대로 유전에 남아 있다고 보고되고 있다[1,2]. 물론, 70%의 잔존 석유자원의 회수를 위해서는 기술이 획기적으로 발전해야 하겠지만 부분적인 회수를 통해서도 많은 양의 추가적인 석유생산이 가능해 진다 [1]. 또 다른 예에서, 석유자원 중 최근 각광을 받고 있는 캐나다의 오일샌드가 있다. 오일샌드는 점도가 매우 높은 탄화수소인 비

[†]Corresponding author
(E-mail: Kyeongseok.oh@inhatc.ac.kr)

추멘(bitumen)을 포함하고 있으며, 여러 공정을 거쳐 수송이 가능한 합성석유의 형태로 생산되고 있다. 여기서, 잔존하는 유전과 비추멘에는 그 물성을 잘 알아야 하는 아스팔텐이라는 물질이 있다. 여기에 더해, 갈수록 중질유 생산량이 늘어감에 따라 중질유에 포함된 아스팔텐에 대한 거동 예측이 중요하게 되었다. 거동예측 중에는 수송 흐름을 방해하는 아스팔텐의 침전 예측이 중요하다. 열역학적인 계산으로 침전 예측을 위해서는 아스팔텐의 분자량을 알아야 하며, 이 분자량을 정확하게 알기 위해서는 어떤 구조를 갖고 있는가에 대한 구조 분석도 뒤따라야 한다 [1-3]. 또한 원유 생산과정에서 사용되는 원유내의 물과 아스팔텐의 상관관계를 이해하는 것 등은 중요한 연구과제들로서 지속적으로 보고되었다 [4]. Global Industry Analyst 보고서에서는 2020년까지 아스팔텐과 왁스의 침전 억제제(inhibitor) 시장이 약 10조 달러에 이를 것으로 보고하고 있다 [5]. 침전 억제제개발은 지역마다 다르게 나타나는 아스팔텐의 분자구조에 대한 이해가 필수적이라 하겠다. 참고로 억제제 시장을 주도하는 대표적 기업은 슬럼버저(Schlumberger), 베이커 휴즈(Baker Hughes), 헬리버튼(Halliburton)을 포함한 글로벌 기업들이 기술을 선도하고 있다. 이 논문에서는 아스팔텐의 응집현상(asphaltene aggregation)과 분자량 연구에 대한 최근 연구 사례에 대해 살펴보고자 한다.

2. 본 론

2.1. 아스팔텐의 고전적인 이해

아스팔텐은 원유에 포함된 분자량이 큰 물질로 주로 탄화수소로 이루어져 있고, 부분적으로 황, 질소 등의 헤테로원자를 포함하고 있다 [6]. 화학적인 구조는 축합고리(fused ring) 구조를 중심으로 바깥쪽으로 알킬그룹이 연결된 구조를 가지고 있다. 그렇지만, 아스팔텐은 어떤 특정한 물질을 지칭하는 것이 아니고, 오히려 어떠한 특징을 갖는 군의 요소를 갖는다고 하는 것이 더 가깝다고 할 수 있다. 아스팔텐은 일반적으로 원유생산을 포함하여 수송, 저장 그리고 정제과정에서 성가신 존재로 알려져 왔고, 가능한 아스팔텐이 적게 함유된 원유가 더 선호된다. 아스팔텐이 중요하게 된 이유는 석유자원 개발과 연관이 있다. 석유가 매장된 유전에서 원유를 생산하게 되는 과정을 3

단계로 구분한다면 다음과 같다. 1차 회수(primary recovery), 2차 회수(secondary recovery), 그리고 3차 회수(enhanced oil recovery, EOR)로 구분하고 있다. 1차 회수는 초기유전압력이 높기에 압력구배에 의해서 원유 생산이 유지되는 과정이다. 2차 회수에서는 압력이 손실된 유전에서 원유의 회수를 위해서 물을 사용한다(water flooding). 만약 스팀과 같은 고온의 물을 사용하게 될 경우 이를 3차 회수로 구분하기도 하며, 그냥 2차 회수에 포함하여 사용하기도 한다. 3차 회수는 EOR이라고 알려져 있으며, 물 이외의 다른 물질인 고분자의 첨가나 액화 이산화탄소를 사용하기도 한다 [7]. 그런데, EOR에서는 간혹 원유 생산도중 아스팔텐이 침전되어 관에 엉겨 붙게 되어 결국에는 생산을 중단하게끔 만들기도 한다. 이러한 침전 거동에 대한 예측을 위해서는 아스팔텐의 분자구조를 이해하는 것이 필요하다. 거동예측은 주로 원유의 점도 변화와 아스팔텐이 원유에 잘 분산되어 있는가 혹은 어떤 조건에서 갑작스런 침전이 진행되는가를 예측하는 것이다 [8-11]. 실제 유전에서는 메탄과 같은 기체가 원유와 혼합될 때에도 급격한 용해도 변화에 의한 침전이 발생하기도 한다. 이 경우에 대한 예측도, PVT 실험이라고 하는 것을 통해서 아스팔텐의 고형화 혹은 침전 거동을 예측하게 된다. 용해도 관점에서는 용어 사용시 두 가지 중 한 가지를 정해서 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 아스팔텐은 어떤 용매에 잘 녹는다고 보아야 할 것인지, 아니면 잘 분산되어 있다고 할 것인가에 따라서 칭하는 용어를 다르게 사용해야 한다. 콜로이드 형태를 주장하는 쪽에서는 녹는다(dissolve) 라는 용어를 사용하지 않는다. 반대로, 열역학적으로 용해도의 관점으로 접근하고자 하는 입장에서는 분산되어 있다는 표현 보다는 녹는다는 표현이 맞다고 본다. 이에 대한 구분은 설명하고자 하는 입장에서 어떤 전제로 하느냐에 따라서 한 가지를 선택하여 사용하면 될 것이다. 그러나, 분산과 용해를 같은 의미로 번갈아 사용하는 것은 맞지 않는다고 할 수 있다.

한편, 2차 원유회수에서는 물을 사용하기 때문에 물과 원유의 성질을 이해하는 것이 필요하다. 만약 오일성분 안에 물이 에멀전의 형태로 분산되어 있게 되었을때, 이 에멀전을 유지시키는 역할을 아스팔텐이 한다고 알려져 있다 [4]. 이것은 때에 따라 혼돈을 일으키기도 한다. 원유생산과정

에 사용되는 계면활성제(surfactant)는 제조된 화학물질을 나타내는 말인 반면, 아스팔텐 자체를 자연적 계면활성제(natural surfactant)라는 용어로 부르기도 한다. 이유는 아스팔텐이 석유 내에 존재하며 에멀전을 만드는 물 주위에 자리하여 에멀전을 안정한 상태로 유지시키는 역할을 하기 때문이다.

2.2. 아스팔텐응집의 발전된 모델과 분자량 측정

2000년대 초반까지, 아스팔텐의 거동은 대용량(bulk) 물성변화에 주로 관심을 두었다. 표면장력은 대표적인 임계마이셀농도(critical micelle concentration, CMC)를 측정하는 분석방법으로 아스팔텐에 대해서도 적용되었다. 표면장력 측정은 아스팔텐의 농도에 따라서 측정되며, 특정 농도에서 측정치가 급격히 증가하는 결과를 토대로 아스팔텐이 마이셀을 형성하는 증거로 이용하였다 [12]. 이후로 마이셀에서 나타나는 급격한 물성의 변화를 측정하는 방법들이 다수 보고되었다 [13-15]. 그런데, 아스팔텐이 마이셀을 형성한다는 것은 받아들이기 어려운 개념이었다. 이유는 아스팔텐은 특정한 물질이 아니라 분자분포를 가진 대표되는 물성을 가진 군의 의미가 더 가깝기 때문이다. 아스팔텐이 마이셀을 이루더라도 마이셀을 형성하는 크기도 편차가 클 것이 예상되었기에, 마이셀이라는 표현 보다는 응집(aggregation)이라는 표현으로 대체되어 사용하게 되었다 [8,9]. 그런데, 응집현상을 설명할 때 아스팔텐 분자가 몇 개 모여서 한 덩어리를 이루는가에 대한 논의는 지속되었다. 이것은 아스팔텐의 분자량 측정을 위해서도 매우 중요한 개념이 되었다. 만약, 아스팔텐 분자2개가 응집되어 있는 경우 분자량의 측정값은 2배로 나올 수 있기 때문이다. 따라서, 분자량 측정과 더불어 아스팔텐의 응집현상이 어느 농도범위에서 일어나는가를 아는 것은 매우 중요하게 되었다. 최근 10년 동안, 분석방법의 발전과 더불어 아스팔텐은 매우 낮은 농도범위에서도 응집이 시작됨을 알게 되었다. 낮은 농도범위는 50~200 mg/L 수준이 보고되었다. 이것에 바탕을 두고, 나노응집(Nano-aggregation)이라는 개념이 새롭게 제시되었다 [16,17]. Fig. 1에 아스팔텐 분자 모델과 나노응집을 나타내는 개념도를 나타내었다. Mullins 그룹은 나노응집에는 아스팔텐 분자가 평균 6개가 참여하는 것을 관찰하였다 [16]. 아스팔텐이

나노응집이라는 현상만 가진 것이 아니다. 표면장력 측정에서 나타났던 물성 변화 영역인 ~ 2 g/L 수준에서 2차 응집이 관찰되었다. Mullins는 좀더 커진 응집체를 클러스터(cluster)라는 개념을 도입하였고, 물성이 변화되는 농도를 임계클러스터농도(critical cluster concentration, CCC)라고 정의하고 있다. 이것은 이전에 보고된 임계응집농도(critical aggregation concentration, CAC)와 매우 유사한 점을 찾을 수 있다 [8,9]. 결과적으로, 아스팔텐의 응집은 2종류의 다른 응집으로 나타나며, 이를 나노응집과 클러스터응집으로 구분할 수 있다 (Fig. 1).

분자량 측정에서도 응집현상은 논쟁의 대상이 되었다. 최근 10여년에 걸쳐 광범위한 연구 보고를 통해 아스팔텐의 평균 분자량은 1,000 Da (Dalton, g/mol)이하 라는 것을 보고하였고, 지금은 이 주장이 대체를 이루고 있다. 그 중심에는 슬럼프저(Schlumberger)사의 Mullins 그룹이 있으며, 그들은 다양한 아스팔텐 연구를 진행하였다. 그러던 중 오일샌드를 생산하는 캐나다에서 기존의 2000-3000 Da이라는 주장을 계속 이어갔으며, 이것으로 인해 아스팔텐의 분자량에 대한 논쟁이 시작되었다. 또한, 아스팔텐의 분자량과 더불어 아스팔텐 분자 내에는 축합고리가 몇 개 있는가에 대한 논쟁도 이어졌다. 분자량이 1,000 Da 이하라는 쪽에서는 아일랜드(island) 모델로 아스팔텐을 설명하고 있으며, 2,000 Da 이상일 수도 있다는 쪽에서는 아키펠라고(archipelago) 모델을 주장하고 있다. 아스팔텐 구조연구를 위해서 사용되는 아일랜드 모델과 아키펠라고 모델로 대표되는 화학물질의 예시를 Fig. 2와 Fig. 3에서 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3에 제시된 화합물들을 사용하는 이유는 아스팔텐이 단일 물질이 아니며 복잡한 구조를 갖고 있기 때문이다. 어떤 분석 장비를 사용하여 측정하더라도 직접 해석하여 아스팔텐이 어떤 구조를 가지고 있는가를 설명하기는 매우 어렵기 때문이다. 따라서, 모델 물질을 통해서 분석된 측정 결과와 아스팔텐에서 측정된 결과를 대비하여 아스팔텐의 구조를 해석하는 방법을 많이 사용하고 있다. 예를 들어, 그림2에 열거된 축합고리가 6개인 모델 화합물 중에서 특히 아스팔텐과 유사한 분석 결과를 보이는 특정 모델의 알려진 구조로부터 아스팔텐의 축합고리구조를 예측할 수 있다. 제시된 아스팔텐의 분자모델 중 아일랜드 모델은 축합고리(fused ring)가 중심에 위치하며, 축합고리는 6-8개의 고

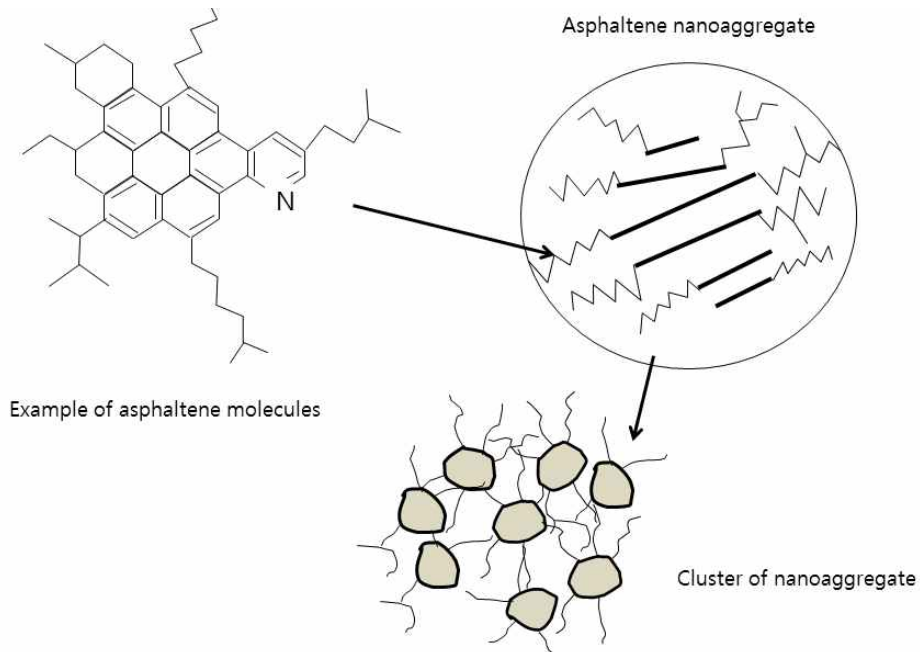


Fig. 1. Conceptual diagram of asphaltene molecule, nano-aggregates, and cluster aggregation.

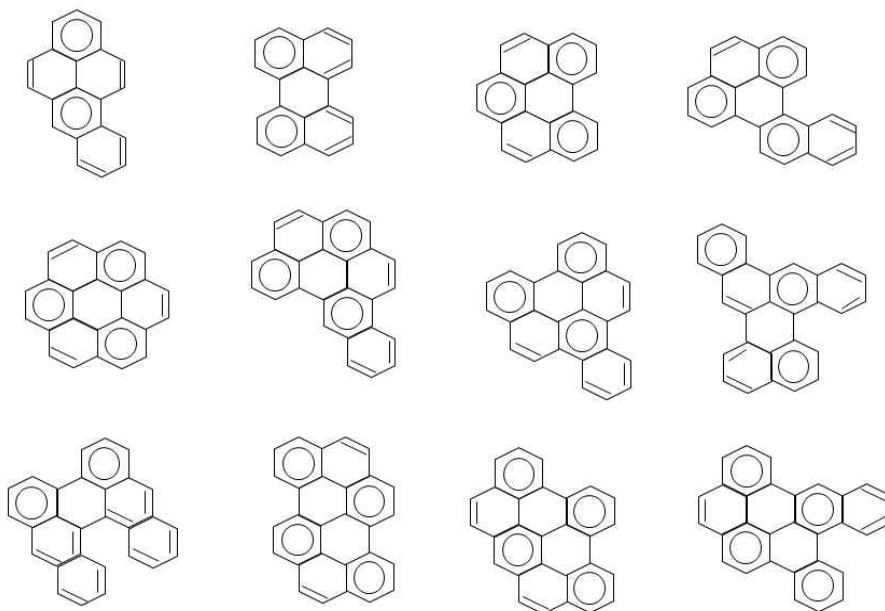


Fig. 2. Model chemicals used to analyze their characteristics if asphaltenes are assumed as island model.

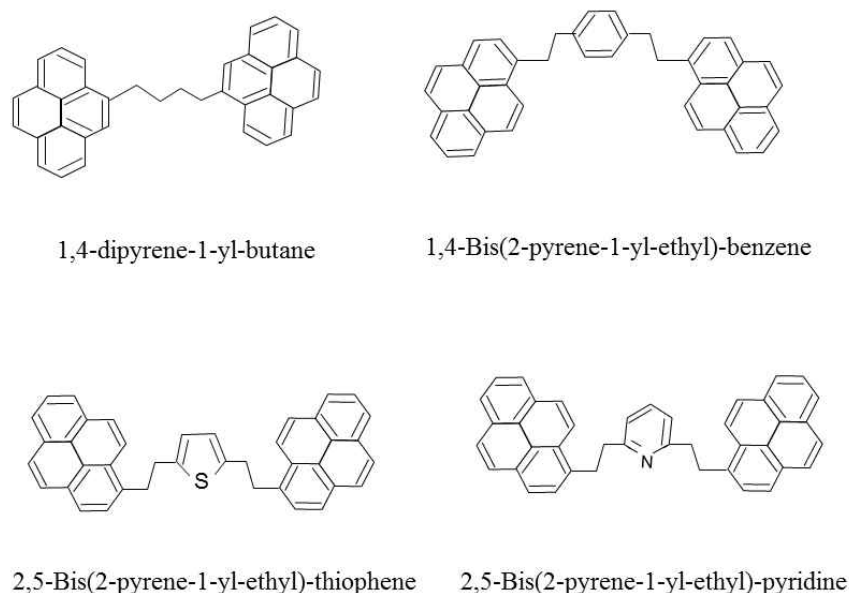


Fig. 3. Model chemicals used to analyze their characteristics if asphaltenes are assumed as archipelago model.

리로 형성되었고 축합고리 주위로 알킬 그룹이 연결된 구조로 그려진다. 아키펠라고 모델의 경우는 두 개의 아일랜드가 연결된 형태로 이해되었다 (Fig. 3). 특히, 아키펠라고 모델은 오일샌드 비추멘에 포함된 아스팔텐을 설명할 때 주로 사용되었다. 비추멘에 포함된 아스팔텐은 분자량이 2000Da 이상으로 보고 되어 왔다. 따라서, 비추멘에 포함된 아스팔텐이 아일랜드 구조인지 아키펠라고 구조인가를 밝히는 것은 매우 흥미로울 수 있다. 하지만, 아일랜드 모델과 아키펠라고 모델을 각각 주장하는 Mullins과 알버타 대학의 Gray 그룹간의 공동연구 결과는 아쉽게도 비추멘에 포함된 아스팔텐이 아일랜드 구조인지 아키펠라고 구조인지에 대한 명확한 결론을 내지 못하였다 [18]. 양쪽 견해는 지금도 각자 주장하는 바에 따라서 논문을 발표하고 있다.

아스팔텐의 분자구조는 질량분석기(MS, mass spectroscopy)를 이용한 연구가 많이 진행되었다 [1]. 먼저, 푸리에 변형 이온 싸이클로트론 공명 질량분석기 (Fourier transform ion cyclotron resonance MS)를 통해 아스팔텐을 구성하는 원

소 구성을 알 수 있게 되었다 [19]. 그런데, 이온화를 이용한 분석방법들은 아스팔텐 분자량이 500 에서 100,000 Da 에 이르는 차이를 보이고 있다. 이온화를 이용한 분석 방법은 경우에 따라서 아스팔텐의 응집(aggregation)을 유발하거나, 그 반대로 아스팔텐 분자를 쪼개는 역할을 한다고 주장되었다 [20]. 그렇지만, 최근 질량분석기 연구는 아스팔텐 분자량이 작은 값(1000 Da 이하)을 갖는다는 것을 뒷받침하고 있다. 2단계 레이저 이탈 이온화 질량분석기(L²MS, Two-step laser desorption ionization MS)는 2개의 레이저(Laser)를 이용하는데, 적외선 CO₂ 레이저(infrared CO₂ laser)와 자외선 레이저(ultraviolet laser)를 이용하여 측정하는 방법이다 [17,18]. 아스팔텐의 분자량이 600-1000 Da 의 값의 범위에 있음을 확인시켜 주었다. 레이저 이탈 이온화(Laser desorption ionization)에서 분자량이 큰 값을 나타내었다는 주장에 대해서, 분석과정 중 아스팔텐이 기화되어 기체상에서 응집이 일어났기 때문이라고 보고된 사례가 있다 [17]. L²MS 는 계속해서 아스팔텐과 암석의 상호작용

(interaction) 예측에도 적용되었고, Wettability 물성예측에도 연계되었다. 이 방법은 석유 생산과정에 나타나는 유체의 흐름특성예측으로 이어졌다. 다른 분석방법으로, 레이저 유도 음향 이탈(Laser-induced acoustic desorption, LIAD)이 있다. LIAD는 분석시료를 이온화 시키는 것 대신, 중성 분자를 증발시킴으로 측정하였으며 아스팔텐의 분자량이 400-1000 Da의 범위에 있음을 보여 주었다. 아스팔텐의 분자량에 대한 다른 결과와 나오는 것에 대한 견해의 차이는 분석 방법에 있다고 여겨진다. 아스팔텐이 아일랜드 구조를 가지며 분자량이 1000 Da 이하라고 주장하는 Mullins 입장에서는, 아스팔텐 분자량이 2000-3000 Da 을 가지게 되는 이유는 분석 중기화된 아스팔텐이 응집(aggregation)되어 나오는 결과로 설명하고 있다 [21]. 캐나다 오일샌드 연구자들이 주장하는 아스팔텐의 분자량이 2000-3000 Da 과 Mullins 의 1000 Da 이하라는 양쪽의 견해는 계속해서 진행 중에 있다 [22-25]. 그러함에도, 아스팔텐 분자량은 1000 Da 이하라는 흐름이 보다 많은 경우에 활용되고

있다. 참고로 표 1에는 최근 10년동안 집중적으로 보고된 아스팔텐의 분자량 측정을 요약 정리한 자료를 가져와 나타내었다.

3. 결 론

중질유의 생산이 늘어남에 따라 유체흐름 예측에 중요한 역할을 하는 아스팔텐에 대한 재조명이 활발하게 이루어지고 있다. 석유 유전에 남아 있는 탄화수소의 추가적인 회수와 오일샌드 비추멘(btumen)의 거동예측을 위한 중요한 정보로서 아스팔텐의 분자구조와 분자량은 매우 중요하다. 아스팔텐은 매우 낮은 농도에서도 분자가 응집하는 성질을 가지고 있다. 분석기술의 발전은 아스팔텐이 g/L 농도 수준에서 응집이 되는 것을 측정하던 것에서 지금은 mg/L 수준에서 나노응집 현상이 관찰되고 측정된다. 아스팔텐의 분자량 측정과 연계된 분자구조 해석에서는, 아스팔텐이 하나의 축합고리를 지닌 아일랜드 모델인지 아니면 아일랜드가 이어진

Table 1. Molecular weight and molecular size of asphaltenes. These are rearranged from Table shown in literature [2,21]

Ref.	Method	Molecular weight	Molecular size
6	Field-ionization mass spectrometry (FI-MS)	800 g/mol	-
19	Electrospray ionization, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FT-ICR MS)	Mainly 300-800 g/mol, with a range of 300-1,400 g/mol	-
26	Atomospheric pressure photoionization mass spectrometry (APPI MS)	750 g/mol, with a range of 400-1,200 g/mol	-
27	Field-description / field-ionization mass spectrometry (FD-FI MS)	~ 1,000 g/mol with a broad distribution	-
28	Laser desorption ionization (LDI)	800~1,000 g/mol	-
3	Time-resolved fluorescence depolarization (TRFD)	750 g/mol with a range of 500~1,000 g/mol	~ 2nm diameter
29	Nuclear magnetic diffusion	-	~ 2.6 nm diameter
30	Fluorescence correlation spectroscopy (FCS)	750 g/mol	~ 2.4 nm diameter
31	Taylor dispersion diffusion	-	~ 1.4 nm diameter for coal asphaltenes

아키펠라고 모델에 가까운가는 아직 결정되지 않았다. 그러함에도 아일랜드 모델에 더 가깝다는 흐름이 대체를 이루고 있다. 아스팔텐의 거동모사에 필요한 분자량 수치도 아일랜드 모델에서 사용되는 1000 Da를 사용하는 경우가주를 이루고 있다. 한 가지 고려할 점은, 아스팔텐이 아일랜드 구조를 가진다 하더라도 석유가 생산되는 지역에 따라 다른 축합 고리구조를 갖는다는 점이다. 즉, 아스팔텐의 침전을 막는 억제제를 개발할 경우 지역마다 다른 침전 억제제가 필요하다는 이야기가 된다. 따라서, 아스팔텐 분야에서 가장 활발한 연구를 진행하고 있는 Mullins도 지역별 아스팔텐의 구조와 분자량 측정을 위해서는, 국제간 공동 연구의 필요성을 제시하였다. 실제로 다양한 형태의 국제간 공동연구가 이루어지고 있으며, 공동연구 활동은 지역별로 차이가 있는 아스팔텐 구조해석에 유리할 것으로 예상된다.

References

1. C.H. Arnaud, Digging into Asphaltenes, *Chem. Eng. News*, 87, 12 (2009).
2. http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors07/sum07/p22_43.pdf (accessed on March 18, 2014)
3. H. Groenzin, O.C. Mullins, Asphaltene Molecular Size and Structure, *J. Phys. Chem. A*, 21, 3161 (1999).
4. J. D. McLean, P.K. Kilpatrick, Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 189, 242 (1997).
5. http://www.prweb.com/releases/asphaltene_inhibitors/paraffin_inhibitors/prweb11648700.htm (accessed on March 18, 2014)
6. M.M. Boduszynski, In Chemistry of Asphaltenes; J.W. Bunger, N.C.Li, Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1981; Chapter 7.
7. <http://www.glossary.oilfield.slb.com> (accessed on March 18, 2014)
8. K. Oh, M.D. Deo, "Near Infrared Spectroscopy to Study Asphaltene Aggregation in Solvents" in *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*(Mullins, O.C.; Sheu, E.Y.; Hammami, A.; Marshall, A.G. Ed., Ch.18), 2006, 465-484.
9. K. Oh, T.A. Ring, M.D. Deo, Asphaltene Aggregation in Organic Solvents, *J. Colloid Interface Sci.*, 271, 212 (2004).
10. K. Oh, S.C. Oblad, F.V. Hanson, M.D. Deo, Examination of Asphaltenes Precipitation and Self-Aggregation, *Energy Fuels*, 17, 508(2003).
11. K. Oh, M.D. Deo, Effect of Organic Additives on the Onset of Asphaltene Precipitation, *Energy Fuels*, 16, 694 (2002).
12. E.Y. Sheu, D.A. Storm, M.M. DeTar, Asphaltenes in Polar Solvents, *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133, 347 (1991).
13. R.S. Mohamed, A.C.S. Ramos, W. Loh, Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents, *Energy Fuels*, 13, 323 (1999).
14. S.I. Andersen, S.D. Christensen, The Critical Micelle Concentration of Asphaltenes as Measured by Calorimetry, *Energy Fuels*, 14, 38 (2000).
15. E. Rogel, O. Léon, G. Torres, J. Espidel, [Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurement s](#), *Fuel*, 79, 1389 (2000).
16. O.C. Mullins, The Modified Yen Model, *Energy Fuels*, 24, 2179 (2010).
17. O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A.B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare, Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model, *Energy Fuels*, 26, 3986 (2012).
18. H. Sabbah, A.L. Morrow, A. E. Pomerantz, O.C. Mullins, X. Tan, M.R. Gray, K. Azyat, R.R. Tykwinski, R.N. Zare, Comparing Laser Desorption/Laser

- Ionization Mass Spectra of Asphaltenes and Model Compounds, *Energy Fuels*, 24, 3589 (2010).
19. R.P. Roger, A.G. Marshall, *Petroleomics: Advances Characterization of Petroleum Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy (FT-ICR MS)*. Chapter 3 in *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*; Springer, New York, 2007.
 20. A.A. Herod, K.D. Bartle, R. Kandiyoti, Characterization of Heavy Hydrocarbons by Chromatographic and Mass Spectroscopic Methods: An Overview, *Energy Fuels*, 21, 2176 (2007).
 21. O.C. Mullins, B. Martínez-Haya, A.G. Marshall, Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight. This comment vs the Overview of A.A. Herod, K.D. Bartle, and R. Kandiyoti, *Energy Fuels*, 22, 1765 (2008).
 22. D. Borton II, D.S. Pinkston, M.R. Hurt, X. Tan, K. Azyat, A. Schere, R. Tykwinski, M. Gray, K. Qian, H.I. Kenttämä, Molecular Structure of Asphaltenes Based on the Dissociation Reactions of Their Ions in Mass Spectroscopy, *Energy Fuels*, 24, 5548 (2010).
 23. H. Sabbah, A.L. Morrow, A.E. Pomerantz, R.N. Zare, Evidence for Island Structures at the Dominant Architecture of Asphaltenes, *Energy Fuels*, 25, 1597 (2011).
 24. F. Alvarez-Ramírez, R. Ruiz-Morales, Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies, *Energy Fuels*, 27, 1791 (2013).
 25. M.P. Hoepfner, H.S. Fogler, Multiscale Scattering Investigations of Asphaltene Cluster Breakup, Nanoaggregate Dissociation, and Molecular Ordering, *Langmuir*, 29, 15423 (2013).
 26. I. Merdrignac, B. Desmazieres, P. Terrier, A. Delobel, O. Laprevote, Proceedings, Heavy Organics Deposition, "Analysis of raw and hydrotreated asphaltenes using off-line and on-line SEC/MSCoupling," Los Cabos, Baja California, Mexico, 2004.
 27. K. Qian, K.E. Edwards, M. Siskin, W.N. Olmstead, A.S. Mennito, G.J. Dechert, N.E. Hoosain, Deposition and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular weight Distributions. *Energy Fuels*, 21, 1042 (2007).
 28. B. Martínez-Haya, A.R. Hortal, P.M. Hurtado, M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, Laser desorption/ionization determination of molecular weight distributions of polyaromatic carbonaceous compounds and their aggregates, *J. Mass. Spectrom.*, 42, 701 (2007).
 29. D.E. Freed, N.V. Lisitza, P.N. Sen, Y.-Q. Song, Asphaltene Molecular composition and Dynamics from NMR diffusion measurements. Chapter 11 in *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*; Springer, New York, 2007.
 30. A.B. Andrew, R. Guerra, P.N. Sen, O.C. Mullins, Diffusivity of asphaltene molecules by Fluorescence correlation spectroscopy, *J. Phys. Chem. A.*, 110, 8095 (2006).
 31. V.J. Wargadalam, K. Norinaga, M. Iino, Size and shape of a coal asphaltene studied by viscosity and diffusion coefficient measurements. *Fuel*, 81, 1403 (2002).