DOI http://dx.doi.org/10.9725/kstle.2015.31.6.251

중유용 분산제 구조에 따른 중유 분산 특성

 $extbf{손정매}^1 \cdot \text{김남균}^1 \cdot \text{신지훈}^1 \cdot \text{양영도}^2 \cdot \text{김영운}^{1,\dagger}$

'한국화학연구원 융합화학연구본부 산업바이오화학연구센터 '이맥솔루션 중앙연구소

Dispersing Properties of Heavy Crude Oil according to Dispersant Structures

Jeong-Mae Son¹, Nam-Kyun Kim¹, Jihoon Shin¹, Youngdo Yang² and Young-Wun Kim^{1,†}

¹Integrated Chemistry Research Division, Industrial Bio-based Materials Research Group, RICT, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea ²EMAX solutions Co., LTD

(Received September 21, 2015; Revised November 1, 2015; Accepted November 5, 2015)

Abstract – Heavy oil production is receiving significant attention because of increased demands for thermal power generation systems of the diesel engine and boilers. However, asphaltene, which is a heavy oil components (6-8 wt%), reduces the heat efficiency of the fuels owing to its agglomerated sludge of asphaltene during the burning process. Therefore, for hassle-free operation, we should develop asphaltene dispersants to suppress the formation of the sludge. We prepare variable salt-type polymeric dispersants using poly(isobutenyl succinic anhydride) and poly(amine) through both condensation esterification and acid-base neutralization reactions, which we subsequently evaluate for dispersing performance, using Turbiscan measurement. Total acid number (TAN) and total base number (TBN) of 75Lec-25SynDis.2 composed of lecithin and the prepared polymeric salt having the ratio of 3: 1 are 18.9 and 33.7 mg KOH/g, respectively, which are comparable to those of the commercial dispersants (15.8 and 26.5 mg KOH/g). We determine the initial turbidity observed for 15 min of the polymeric dispersant was determined with transmittance (%), which can be calculated to separability number (SN). The SN value of 75Lec-25SynDis.2 is close to zero, which is superior to that of commercial dispersants and lecithin (0.015 and 0.017).

Keywords - heavy crude oil(중유), asphaltenes(아스팔텐), dispersants (분산제)

1. 서 론

석유는 정제과정을 거쳐 다양한 형태의 연료로 제조되어 산업의 여러 분야에서 사용되고 있는데, 그 중에서 중유는 원유로부터 LPG, 가솔린, 등유, 경유 등을 증류하고 남은 기름이다[1,2]. 중유는 주로 디젤기관이나 보일러 가열용, 화력발전용으로 사용되고 있으며, 비중이나 점도 등에 따라 A중유, B중유, C중유의 세종류로 나누어진다. C중유는 점착성이 강한 중유로서 병

커 C유 (bunker fuel oil C)라고도 하는데, 대형 보일러, 대형 저속 디젤 기관 등의 연료로서 예열 보온설비가 갖추어진 연소장치에 쓰인다. 또한, C중유는 대기오염의 문제로 황 함유량이 제한되며, 화학구조와 분자량이 다른 여러 화합물의 혼합물로 포화분, 방향족분, 레진 및 아스팔텐분 등의 화합물로 이루어져 있다[3, 4]. 이중 아스팔텐은 가장 무겁고, 극성이며 비휘발성 성분으로 light 탄화수소계 용제에는 용해되지 않지만 벤젠이나 톨루엔 용제에는 용해된다. 또한, 알리파틱 및 나프테닉 측쇄 시슬을 함유하는 축합된 방향족 환의 구조로 황, 산소, 질소 등을 함유하고 있는 물질이다[5-8]. 레진 성분은 탄화수소계 용제에 용해되고 에틸아세테이트

[†]Corresponding author : ywkim@krict.re.kr Tel: +82-42-860-7605, Fax: +82-42-860-7049 용제에는 용해되지 않는 성분으로 아스팔텐 보다 덜 방향족 성분으로 구성되어 있다. 분자량이 크고 극성물질인 아스팔텐 성분은 레진과 콤플렉스를 형성하여 뭉치는성질이 있기 때문에 탄소의 연소속도가 낮고 연소시 잔류 탄소분이 많아 불완전 연소로 배출가스 중에 매연과분진의 발생을 증가시키며 쉽게 응집되어 상분리되는 문제가 발생하게 된다[9,10]. 이러한 아스팔텐성분과 레진의 응집과 슬럿지 생성은 저장조와 유정 배관 및 기타보조 장비들의 고형물을 유발하여 저장조의 손상, 생산성 감소, 장비 손상 현상을 일으키게 된다. 따라서, 중유를 사용하는 과정에서 아스팔텐성분의 응집현상 및 슬럿지(Sludge) 생성을 억제하고 생성된 슬럿지를 재분산함으로써 에너지 절감 및 열효율을 향상할 수 있는 효과적인 방법을 개발하는 것은 매우 중요하다[11-12].

중유 중에 함유되어 있는 아스팔텐 성분의 응집 및 침전을 방지하기 위하여 중유의 온도, 압력 및 조성 등의 변화로 상전이를 유도하거나 아스팔텐 분산제를 첨가하는 방법 등 다양한 방법들이 사용되고 있다. 이 중 아스팔텐 분산제의 사용이 효과적인데 아스팔텐 성 분의 루이스 염기 특성으로 인하여 분산제는 루이스 산의 특성을 가지는 것이 효과적이며 아스팔텐 성분과 π - π stacking, 수소결합, 산-염기 상호작용, 반데르발스 힘, coordination complex 등을 형성하여 응집 및 침 전을 방지하여야 한다[13, 14]. 많은 연구자들이 아스팔 텐 분산제로 amphiphilic organic compounds, synthetic inhibitor, alkyl phenol 중합체, asphaltenes stabilizers (alkylbenzene-derived amphiphiles)등을 사용하여 중유 의 분산성을 향상하는 연구를 진행하고 있다[15-19]. 하지만, 아스팔텐 성분의 화학구조가 매우 복잡하여 분 산제 구조에 따른 아스팔텐 응집 및 침전을 야기하는 원인을 규명하기 위하여 노력하였으나, 중유 중 함유 되어 있는 다양한 혼합물로 인하여 명확하게 규명하지 못하고 있으며 분산제의 다양한 구조에 따른 중유 분 산성에 관한 연구 논문은 거의 없다.

따라서, 본 논문에서는 다양한 분산제 구조에 따른 중유의 분산성능을 고찰하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 실험

2-1-1. 시약 및 분석방법

본 논문에서 사용한 중유용 분산제로는 레시틴계 (Solae, LLC, SOLEC™ 2F-UB), 숙신산 이미드계(E

Table 1. Physical properties of heavy crude oil

Analy	Heavy Crude Oil			
Elemental Analysis, %	С	85.4		
	Н	10.5		
	N	0.2		
	S	3.2		
	О	1.0		
Aspha	altene, %	6.1		
As	sh, %	0.037		
Elements in	V	117		
Residual Fuel Oil by ICP, ppm	Al	11		
	Si	<10		
	Na	18		
TAN,	mgKOH/g	0.147		
TBN,	3.45			

사, ECI), 폴리이소부테닐 숙신산 이미드-아마이드계합성 분산제(SynDis. 1), 폴리이소부테닐 숙신산 이미드계합성 분산제(SynDis. 2), 레신틴계 및 숙신산 이미드계 분산제 혼합물(75Lec-25SynDis. 2), 상용 제품(일본 N사)등 6종의 분산제를 사용하였으며, 사용된중유의 물성을 Table 1에 나타내었다. 분산제합성을 위하여 폴리이소부테닐 숙신산 무수물(PIBSA, Mw=1097.06 g/mol), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA, Aldrich, Technical grade)를 사용하였다. 분산성 평가를 위하여사용한 중유는 S사의 것을 사용하였으며, 기본물성은 Table 1에 나타내었다.

합성 분산제의 구조는 'H-NMR (500MHz, Bruker), FT-IR (FTS165, Bio-Rad)을 통하여 분석하였다. EA, Asphaltene % (ASTM D6560)[20], Ash % (ISO 6245) [21], ICP (IP 501), TAN (Total Acid Number)은 Metrohm 888 Titrando Model을 사용하여 ASTM D664 분석방법으로 분석하였으며[22] TBN(Total Base Number)은 Metrohm 702 Sm Titrino Model을 사용하여 ASTM D2896 분석 방법으로 분석하였다 [23].

2-2. 합성과정

폴리에스테르 폴리아민 분산제는 아래 Fig. 1에서 보는 바와 같이 축합 에스테르화 반응 및 산-염기 중 화반응을 행하여 합성하였다.

BIP Ring Opening Imidization
$$\Delta$$

Ring Opening Δ

Ring Opening SynDis. 2

NH₂(CH₂CH₂NH)₄H

NH—(CH₂CH₂NH)₄H

NH—(CH₂CH₂NH)₄H

NH—(CH₂CH₂NH)₄H

SynDis. 1

Fig. 1. Synthetic scheme of polyisobutenylsuccinic acid--polyamine salts derivatives.

2-2-1. 폴리이소부테닐 숙신산 TEPA 이미드-아마이드 합성(PIBSA-TEPA-imide-amide)

테트라에틸렌펜타이민 3.38 g (17.84 mmol)과 감마부티로락톤 0.77 g (8.92 mmol)을 100 mL 3구 flask에 주입하여 2시간 정도 반응하고, 이렇게 반응한 반응물을 100 mL의 2구 flask에 폴리이소부테닐 숙신산무수물 용액 30 g [PIBSA (46.93%): 14.08 g, Xylene (53.07%) 15.92 g]에 2.03 g을 넣고 90 ℃에서 기밀한 상태에서 6시간 반응 후 테트라에틸렌펜타아민과 감마부티로락톤의 반응물 2.03 g을 추가적으로주입하여 Dean-stark trap을 설치하고 170 ℃에서 3시간 반응을 진행하였다.

PIBSA

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.70~2.85 (m, 3H), 0.72~1.66 (m, polyisobutylene H)

FT-IR ν (cm⁻¹)=2956, 1866, 1789, 1464, 1389, 1366, 1230, 1071, 923

SynDis. 1 (J8): PIBSA-TEPA-Succinic imide-amide 1 H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.72~2.87 (m, 3H), 2.52 (s, 32H), 0.74~1.66 (m, polyisobutylene H)

FT-IR ν (cm⁻¹)=2956, 1706, 1643, 1559, 1464, 1389, 1366, 1230, 1071, 923

2-2-2. 폴리이소부테닐 숙신산-이미드 합성 (PIBSA-TEPA-Succinic imide)

테트라에틸렌펜타아민 112.1 g (562.0 mmol)과 감마부터로락톤 25.5 g (296.2 mmol)을 250 mL 3구 flask에 주입하여 2시간 정도 반응하고, 이렇게 반응한 반응물을 3 L의 3구 flask에 폴리이소부테닐 숙신산 무수물 1982.4 g [PIBSA (46.93%): 930.4 g, Xylene (53.07%)

HFO:toluene=(1:9) 2mL



Dilution of oil in heptane 23mL -15 mins analysis

Fig. 2. Apparatus for dispersion properties of heavy crude oil.

1052.0 g]에 13.76 g을 넣고 140~145 °C에서 Dean-stark trap을 이용하여 물을 제거하며 6시간 반응을 진행하였고, FT-IR 스펙트럼으로 반응을 확인하였다.

SynDis. 2 (J10): PIBSA-TEPA-Succinic imide 1 H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.72~2.87 (m, 3H), 2.52 (s, 16H), 0.74~1.66 (m, Polyisobutylene H) FT-IR ν (cm⁻¹)=2956, 1706, 1464, 1389, 1366, 1230, 1071, 923

2-2-3. 중유 분산성능 평가

중유의 분산성능은 다음 Fig. 2의 *Turbiscan LAb* Model 장비를 사용하여 ASTM D7061-04 분석방법으로 분석하였다[24].

중유를 60°C로 가열하여 합성 분산제 일정농도를 첨가한 후 교반하였다. 교반 후 시료 1g에 톨루엔 9 g 으로 희석한 후 30분간 교반하고 2 mL를 취하여 헵탄 23 mL에 혼합하여 5분간 교반한다. 이 용액을 turbiscan tube (vial)에 넣고 1 min마다 스캔하여 15 min동안 분석한다. 분산성능은 다음 식 (1)에서와 같이 Separability Number(Standard deviation on Delta T(t)) 를 계산하여 평가한다.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - X_T)_2}{n - 1}}$$
 (1)

3. 결과 및 고찰

3-1. 중유용 분산제의 합성

중유용 분산제는 Fig. 1에서와 같이 두 단계 반응으로 합성하였다. 첫 번째 단계 반응은 폴리이소부테닐

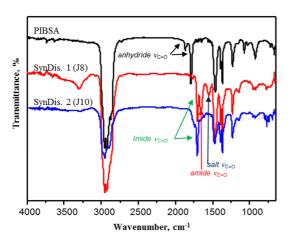


Fig. 3. FT-IR spectra of PIBSA, SynDis.1 (J8) and SynDis.2 (J10).

무수 숙신산(PIBSA)을 사용하여 테트라에틸렌펜타아 민(TEPA)의 링개환반응을 행하여 폴리이소부테닐 테트라에틸렌펜타아민의 아믹산(PISA-TEPA)을 합성하였다. 두 번째 단계 반응은 PIBSA-TEPA을 사용하여 다양한 폴리아민과 산-염기 중화반응을 행하여 폴리이소부테닐 숙신산-폴리아민 이미드-아마이드 분산제(PIBSA-TEPA-Succinic imide-amide)와 폴리이소부테닐 숙신산-폴리아민 이미드 분산제(PIBSA-TEPA-Succinic imide)를 합성하였다. 구조분석은 FT-IR 스펙트럼 분석을 행하여 확인하였으며 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3의 FT-IR 스펙트라 분석에서 PIBSA의 무수 숙신산 링에 기인한 카르보닐 피크(ν 1789 및 1866 cm⁻¹)가 사라지고 PIBSA-TEPA의 링개환에 의한 아마이드 카르보닐 피크(ν 1643 cm⁻¹)가 새로이 생성되었다. PIBSA-TEPA의 아마이드 카

르보닐 피크(ν 1643 cm⁻¹)는 변함없이 존재하고 폴리이소부테닐-폴리아민 염의 생성에 의한 카르보닐 피크(ν 1559 cm⁻¹)가 새롭게 나타나는 것으로 폴리이소부테닐 숙신산-폴리아민 이미드-아마이드 분산제(PIBSA-TEPA-Succinic imide-amide)가 합성되었음을 확인하였다.

또한, PIBSA의 무수 숙신산 링에 기인한 카르보닐 피크 (ν 1789 및 1866 cm⁻¹)가 사라지고 PIBSA-TEPA의 링개환에 의한 이미드 카르보닐 피크(ν 1706 cm⁻¹)가 새롭게 나타나는 것으로 폴리이소부테닐 숙신산-폴리아민 이미드 분산제(PIBSA-TEPA-Succinic imide)가합성되었음을 확인하였다.

3-2. 중유용 분산제의 기본물성

중유용 분산제의 기본물성을 전산가(TAN) 및 전염 기가(TBN) 분석을 행하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이, Lecithin의 전산가 값은 25.3 mgKOH/g, 전염기가 값은 33.3 mgKOH/을 나 타내었다. 합성한 폴리이소부테닐 숙신산 이미드-아마 이드계 합성 분산제(SynDis. 1) 및 폴리이소부테닐 숙 신산 이미드계 합성 분산제(SynDis. 2)의 전산가는 각 각 0.75 mgKOH/g, 전염기가 값은 55.1 및 40.9 mgKOH/g을 각각 나타내었다. Lecithin과 합성한 폴리 이소부테닐 숙신산 이미드계 합성 분산제를 75:25 비 율로 혼합한 75Lec-25SynDis. 2분산제의 전산가는 18.9 mgKOH/g, 전염기가 값은 33.7 mgKOH/g으로 나타났다. 그리고 시중에 나와있는 제품인 N 사와 E 사 제품은 전산가는 각각 15.8 및 0.34 mgKOH/g 이 었으며, 전염기가 값은 26.5 및 41.1 mgKOH/g으로 각각 나타났다. 합성 분산제 1wt%를 톨루엔 용제에 첨가하여 톨루엔에 대한 용해성능을 평가한 결과 잘

Table 2. Physical Properties of Used Dispersants

	Dispersants	TAN, mgKOH/g	TBN, mgKOH/g	Solubilities ¹ in Toluene
Lecithin	Solae, LLC, SOLEC TM 2F-UB	25.3	33.3	Sol
SynDis. 1 (J8)	PIBSA-TEPA-Succinic imide- amide	0.75	55.1	Sol
SynDis. 2 (J10)	PIBSA-TEPA-Succinic imide	0.75	40.9	Sol
75Lec-25SynDis. 2	Mixture of Lecithin(75*)/SynDis.1(25)	18.9	33.7	Sol
Commercial 1	N 사	15.8	26.5	Sol
Commercial 2	E 사	0.34	41.1	Sol

^{1. 1} wt% of dispersant added in toluene.

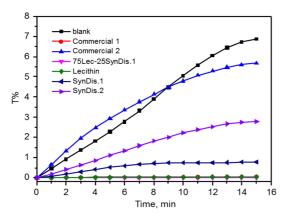


Fig. 4. Change in transmittance % according to the dispersibility of the dispersant (15 min).

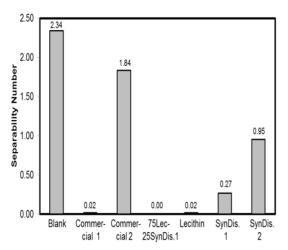


Fig. 5. Separability Number according to the dispersibility of the dispersant (15 min).

용해되었다.

3-3. 중유용 분산제의 분산 성능

중유에 분산제를 첨가하면, 분산제가 용액 내에 분산되어 있는 중유의 아스팔덴을 침강되는 것을 억제하고 분산된 상태를 유지하게 함으로써 평균 투과율이 변화하지 않게 된다. 이런 이유로 중유용 분산제 1000 ppm을 중유에 첨가하여 *Turbiscan LAb* Model 장비를 사용하여 분산성능을 투과율로 15분간 평가하였으며, Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

초기 15분 동안 분산성능을 분석한 결과, blank로 중유만 하였을 때는 Transmittance %가 6.87까지 올 라갔고, Commercial 2는 9분까지는 중유만 했을 때

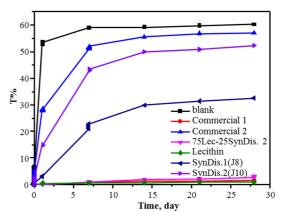


Fig. 6. Change in transmittance % according to the dispersibility of the dispersant (28days).

보다 올라갔으나, 9분 이후에는 blank보다 낮은 수치를 나타냈으며, 그 다음으로 SynDis. 2 및 SynDis. 1 분산제 순으로 높게 나타났고, Commercial 1, 75Lec-25SynDis. 2, 및 Lecithin 분산제는 초기 15분 동안에거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 즉, 분산제의 전산가값이 상대적으로 높을수록 분산성능이 우수하게 나타났는데, 이는 중유에 함유되어 있는 아스팔텐 화합물이 염기성을 나타내기 때문에 분산제와 아스팔텐의 흡착이 용이하기 때문으로 판단된다.

초기 15분 동안의 Separability Number를 계산하여 Fig. 5에 나타내었으며 75Lec-25SynDis이 0에 가까운 수치로 가장 좋은 것으로 나타났고, 그 다음으로 Commercial 1과 Lecithin이 0.02로 좋게 나타났다. SynDis. 1 및 SynDis. 2 분산제의 SN값은 0.27 및 0.95 순으로 나타났다.

초기 15분 동안 분산성능을 분석한 결과 시간이 더지남에 따른 분산성능을 확인하기 위하여 28일 동안 장기 분산 성능을 분석하여 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다.

중유용 분산제의 장기저장 분산성능을 분석한 결과, 7일 이후에는 Transmittance % 수치의 변화가 크게 나타나지 않고, 일정 수준의 분산성능을 유지하는 것으로 나타났으며, Commercial 1, 75Lec-25SynDis. 2, Lecithin의 경우에는 28일이 지난 후에는 크게 변화하지 않는 것으로 나타나 분산성능이 우수한 것으로 나타났다.

Table 3에서와 같이 28일 동안 저장 후 Separability Number의 경우, 중유 자체의 경우에는 초기에 2.339

					<u> </u>	• /	
Test time	Blank	Commercial 1	Commercial 2	75Lec- 25SynDis. 2	Lecithin	SynDis. 1 (J8)	SynDis. 2 (J10)
15 min	2.339	0.015	1.837	0.000	0.017	0.268	0.954
1 day	12.182	0.083	6.213	0.050	0.112	0.690	3.357
7 day	17.088	0.199	12.493	0.249	0.199	5.047	10.160
14 day	20.148	0.318	16.358	0.511	0.254	8.062	14.324
21 day	22.315	0.404	19.023	0.665	0.308	10.053	17.042
28 day	23.932	0.520	20.922	0.873	0.355	11.530	19.080

Table 3. Separability Number according to the dispersibility of the dispersant (28 days)

에서 23.932로 상승하였으나, Lecithin 분산제를 함유한 중유의 SN값이 0.355로, Commercial 1 분산제를 함유한 중유의 SN값은 0.520, Lecithin과 SynDis. 2 를 혼합한 75Lec-25SynDis. 2 분산제를 함유한 중유의 SN값은 0.873으로 상승하여 초기 SN값에 비해 크게 상승하지 않으므로 분산성능이 아주 우수함을 알수 있었다. 한편, SynDis. 1 분산제를 함유한 중유의 SN값은 11.530으로, SynDis.2 분산제를 함유한 중유와 Commercial 2 분산제를 함유한 중유의 SN값은 19.080과 20.922로 상승하여 blank와 비슷한 장기저장 분산성능을 나타내었다.

4. 결 론

중유의 분산성을 향상시킬 목적으로 상용제품 분산 제와 합성 폴리이소부테닐 숙신산-폴리아민 염 분산제 를 사용하여 중유의 아스팔덴 분산성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1. 시중의 중유용 분산제인 상용품 1 (N 사) 전산가가 15.8 mgKOH/g 이었으며, 전염기가 값은 26.5 mgKOH/g이었으며, Lecithin과 합성한 폴리이소부테닐 숙신산이미드계 합성 분산제를 75:25 비율로 혼합한 75Lec-25SynDis. 2분산제의 전산가는 18.9 mgKOH/g 이었으며, 전염기가 값은 33.7 mgKOH/g으로 시중 제품과비슷한 물성을 제조하였다.
- 2. 초기 분산 성능은 75Lec-25SynDis 분산제를 함유한 중유의 SN값이 거의 0에 가까운 수치로 상용제품 1분산제를 함유한 중유의 분산성능 보다 우수한 결과를 나타내었다.
- 3. 상용제품 1 분산제를 함유한 중유의 분산성능과 레시텐 분산제를 함유한 중유의 분산성능 경향이 이주 비슷한 경향을 나타내었다.

Acknowledgements

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원 재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다(과제번호 : GT-11-C-01-270-0).

References

- [1] Al-Besharah, J. M., Salman, O. A., Akashah, S. A. "Viscosity of crude oil blends", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, pp. 2445-2449, 1987.
- [2] Speight, J. G. Petroleum chemistry and refining. Philadelphia: Taylor and Francis; 1998.
- [3] Schwartz, J. A., Aldridge, B. M., Lasley, B. L., Snyder, P. W., Stott, J. L., Mohr, F. C. "Chronic fuel oil toxicity in American mink (Mustela vison): systemic and hematological effects of ingestion of a low-concentration of bunker C fuel oil", *Toxicology and Applied Pharmacology*. Vol. 200, No. 2, pp. 146-158, 2004.
- [4] Wang, J., Buckley, J. S. "Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents - The Influence of Oil Composition". *Energy and Fuels*. Vol. 17, No. 6, pp. 1445-1451, 2003.
- [5] Liao, Z. W., Zhao, J., Creux, P., Yang, C. P., "Discussion on the structural features of asphaltene molecules", *Energy & Fuels*, Vol. 23, pp. 6272-6274, 2009.
- [6] Fenistein, D., Barre, L., Broseta, D., Espinat, D., Livet, A., Roux, J. N., Scarsella, M. "Viscosimetric and neutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed toluene / heptane solvents", *Langmuir*, Vol. 14, pp. 1013-1020, 1998.
- [7] Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., Kilpatrick, P. K. "Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions", *Journal of Colloid and*

- Interface Science, Vol. 267, pp. 178-193, 2003.
- [8] Cao, K., Zhu, Q. J., Wei, X. X., Yao, Z. "Study on the Influence of the Imidization Degree of Poly(styrene- co -octadecyl maleimide) as a Flow Improver in Waxy Crude Oils with Asphaltenes", Energy & Fuels, Vol. 29, pp. 993-1000, 2015.
- [9] González, G, Middea, A, "The properties of the calcite—solution interface in the presence of adsorbed resins or asphaltenes", *Colloids and Surfaces*, Vol. 33, pp. 217-229, 1988.
- [10] Dicharry, C., Arla, D., Sinquin, A., Graciaa, A., Bouriat, P. "Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology", *Journal of Colloid* and *Interface Science*, Vol. 297, pp. 785-791, 2006.
- [11] Barcenas, M., Orea, P., Buenrostro-González, E., Zamudio-Rivera, L. S., Duda, Y., "Study of medium effect on asphaltene agglomeration inhibitor efficiency", *Energy and Fuels*, Vol. 22, pp. 1917-1922, 2008.
- [12] Ghloum, E. F., Al-qahtani, M., Al-rashid, A., "Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs", *Journal of Petroleum Science and Engi*neering, Vol. 70, pp. 99-106, 2010.
- [13] Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., Trail, C. B., Kil-patrick, P. K., "Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 220, pp. 9-17, 2003.
- [14] Fan, Y., Simon, S., Sjöblom, J., "Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 366, pp. 120-128, 2010.
- [15] Chávez-Miyauchi, T. E., Zamudio-Rivera, L. S., Barba-López, V., "Aromatic polyisobutylene succinimides as viscosity reducers with asphaltene dispersion capability for heavy and extra-heavy crude oils", *Energy* and Fuels, Vol. 27, pp. 1994-2001, 2013.

- [16] Chang, C. L., Fogler, H. S., "Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization", *Langmuir*, Vol. 10, pp. 1749-1757, 1994.
- [17] Chang, C. L., Fogler, H. S., "Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 2. Study of the Asphaltene-Amphiphile Interactions and Structures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering Techniques", *Langmuir*, Vol. 10, pp. 1758-1766, 1994.
- [18] González, G, Middea, A., "Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles", *Colloids and Surfaces*, Vol. 52, pp. 207-217, 1991.
- [19] Lima, A. F., Mansur, C. R. E., Lucas, E. F., González G., "Polycardanol or sulfonated polystyrene as flocculants for asphaltene dispersions", *Energy and Fuels*, Vol. 24, pp. 2369-2375, 2010.
- [20] D6560, "Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products", ASTM international, west Conshohocken, PA, 2012
- [21] ISO 6245, "Petroleum products Determination of ash", ISO international organization for standardization, 2001.
- [22] D664, "Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
- [23] D2896, "Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
- [24] D7061-04, "Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.