

**Mgr inż. Katarzyna Bagińska**

**WPLYW CHARAKTERU CHEMICZNEGO SUROWCA  
I SPOSOBU JEGO PRZERÓBK  
NA STRUKTURĘ ASFALTÓW NAFTOWYCH**

Praca została wykonana w Instytucie Chemii i Technologii  
Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej  
i przedłożona Radzie Naukowej Instytutu  
celem uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych



**Promotor  
Dr hab. inż. Irena Gawel**

**WROCLAW 1999**

*Promotorowi pracy Pani Doktor hab. inż. Irenie Gawęł  
składam najserdeczniejsze podziękowania za ustalenie  
tematu pracy, bardzo cenne rady i wskazówki udzielane  
mi w czasie wykonywania badań, opracowywania  
i interpretacji wyników oraz za życzliwą opiekę podczas  
realizacji pracy.*



# SPIS TREŚCI

<b>I. Wstęp</b> .....	1
<b>II. Część teoretyczna</b> .....	4
1. Skład chemiczny asfaltu.....	4
1.1. Skład grupowy.....	4
1.2. Skład elementarny.....	9
1.3. Masa cząsteczkowa.....	11
1.4. Parafina w asfalcie.....	14
2. Makro- i mikrostruktura asfaltów naftowych.....	17
3. Budowa koloidalna asfaltów.....	26
4. Odporność asfaltów na starzenie.....	30
5. Wpływ składu i struktury chemicznej na właściwości asfaltu.....	33
<b>III. Cel pracy</b> .....	38
<b>IV. Część doświadczalna</b> .....	39
1. Charakterystyka surowców do badań.....	39
2. Dobór metod wytwarzania asfaltów.....	42
2.1. Otrzymywanie asfaltów destylacyjnych .....	43
2.2. Wytwarzanie asfaltów utlenionych.....	46
2.3. Przygotowanie próbek do badania wpływu czasu utleniania na skład i strukturę chemiczną asfaltu.....	48
3. Badanie właściwości otrzymanych asfaltów.....	51
3.1. Metody badań.....	51
3.2. Porównanie właściwości asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	53
3.3. Wpływ czasu utleniania na właściwości asfaltów.....	56

4. Skład chemiczny asfaltów.....	60
4.1. Skład grupowy.....	61
4.1.1. Metoda badań.....	61
4.1.2. Omówienie wyników.....	67
4.2. Skład elementarny.....	73
4.3. Masa cząsteczkowa.....	73
4.4. Zawartość parafiny i jej charakterystyka.....	74
4.4.1. Oznaczanie zawartości parafiny.....	74
4.4.2. Metody analizy parafiny.....	75
4.4.3. Omówienie wyników.....	75
4.5. Porównanie składu asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	82
4.6. Wpływ czasu utleniania na skład chemiczny asfaltów.....	86
5. Struktura chemiczna asfaltów.....	90
5.1. Metody badań.....	90
5.2. Struktura chemiczna asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	93
5.3. Zmiany w strukturze chemicznej asfaltów z czasem ich utleniania.....	95
6. Budowa koloidalna asfaltów.....	101
6.1. Badanie struktury koloidalnej metodą Korcaka.....	101
6.2. Stabilność koloidalna.....	107
6.3. Dyskusja wyników.....	108
7. Podatność asfaltów na starzenie.....	111
8. Podsumowanie wyników badań.....	116
9. Wnioski.....	121
<b>LITERATURA.....</b>	<b>124</b>
Spis rysunków.....	138
Wykaz tabel.....	141

## I. WSTĘP

Asfalty stanowią ciężki produkt z przeróbki rafineryjnej ropy. Większą część produkowanych w świecie asfaltów to asfalty drogowe. W Polsce stanowią one ok. 80% wszystkich wytwarzanych asfaltów. Z tego względu jako materiał do badań wybrano asfalty drogowe.

Asfalty produkuje się jedną z niżej podanych metod:

- destylacja próżniowa ropy,
- utlenianie pozostałości po destylacji próżniowej,
- odasfaltowanie propanem ciężkiej pozostałości,
- komponowanie asfaltów.

Destylacja próżniowa ropy może być stosowana jako metoda otrzymywania asfaltów, jeśli surowiec do produkcji stanowi ropa o charakterze naftenowym. Pozostałości otrzymane w wyniku destylacji próżniowej rop parafinowo-naftenowych nie stanowią gotowego produktu, ponieważ są zbyt miękkie. Aby otrzymać asfalt destylacyjny z tych rop należało by prowadzić destylację próżniową dwustopniowo. W Polsce, gdzie przerabiane są ropy parafinowo-naftenowe, w celu otrzymania asfaltów drogowych poddaje się pozostałość próżniową utlenianiu.

Asfalty uzyskiwane z procesu odasfaltowania propanem są kruche i nie nadają się bezpośrednio do stosowania jako asfalty drogowe; bywają jednak stosowane jako komponent asfaltów drogowych, np. w Rafinerii Gdańskiej, gdzie komponuje się asfalt propanowy z gudronem i asfaltem utlenionym. Asfalty komponowane stanowią niewielką część całkowitej ilości asfaltów produkowanych w Polsce. Dominująca część to asfalty utlenione.

Najbardziej odpowiednimi surowcami do produkcji asfaltów są ciężkie ropy naftenowe. Panuje opinia, że lekkie ropy parafinowo-naftenowe, o dużej zawartości parafiny, nie powinny być stosowane do tego celu. Jako kryterium przydatności ropy do produkcji asfaltów przyjmuje się najczęściej wartość

ciężaru właściwego oznaczonego metodą API. Przewidywanie wydajności asfaltu wyłącznie na tej podstawie nie zawsze jest możliwe. Z rop o niższym ciężarze API (cięższych) uzyskuje się zazwyczaj więcej asfaltu niż z rop lekkich, charakteryzujących się większym ciężarem właściwym w stopniach API, jednak od tej reguły istnieją odstępstwa [1,2]. Dla rop typu parafinowo-naftenowego, których na świecie jest najwięcej, zaproponowano [3] ocenianie ich przydatności jako surowców do produkcji asfaltów na podstawie wartości ciężaru właściwego (API), zawartości parafiny i asfaltenów oraz lepkości (w 60°C) pozostałości po destylacji tych rop. W Polsce przerabia się aktualnie na asfalty ropy typu parafinowo-naftenowego, jednak poszczególne z tych surowców różnią się między sobą charakterem chemicznym. W wyniku przeróbki tych rop będzie się uzyskiwać najprawdopodobniej różne wydajności asfaltu tego samego gatunku, a otrzymane produkty będą się różniły właściwościami. O ile typ chemiczny na to pozwala, powinno się otrzymywać asfalt wyłącznie na drodze destylacji atmosferycznej i próżniowej. Jeśli w sposób ekonomiczny nie można oddzielić frakcji olejowej od pozostałości poprzez destylację, należy pozostałość utlenić. Utlenianie pozostałości po destylacji próżniowej prowadzi się również wtedy, gdy konieczne jest zwiększenie lepkości asfaltu oraz jego indeksu penetracji. Do wyprodukowania asfaltów drogowych zalecana jest metoda ciągła utleniania, bo w tym procesie konwersja zachodzi w mniejszym stopniu niż podczas periodycznego utleniania.

Ze względu na bardzo złożoną budowę chemiczną asfaltów nie są dotychczas dobrze poznane korelacje pomiędzy naturą chemiczną surowca, sposobem jego przeróbki na asfalty a strukturą i właściwościami uzyskiwanych asfaltów drogowych. Istnieje wprawdzie wiedza na temat budowy koloidalnej asfaltów, nie są jednak wystarczająco opisane w literaturze zależności między naturą chemiczną surowca, metodą otrzymywania asfaltów, ich strukturą chemiczną a budową koloidalną. Brak jest jednoznacznych danych odnośnie wpływu składu i struktury chemicznej

asfaltu na jego podatność na starzenie, a przedstawiane w literaturze poglądy na ten temat bywają kontrowersyjne.

Podjęte przez autorkę badania zmierzały do poszerzenia wiedzy na temat zależności pomiędzy charakterem chemicznym surowca i metodami jego przeróbki na asfalty, a składem i strukturą chemiczną oraz budową koloidalną otrzymanych asfaltów.

## II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 1. Skład chemiczny asfaltu

#### 1.1. Skład grupowy

Asfalty są substancjami o bardzo skomplikowanej budowie chemicznej. Stanowią one mieszaninę różnych typów węglowodorów oraz związków heteroorganicznych. Z tego powodu badanie struktury chemicznej asfaltu powinno być poprzedzone jego rozdzieleniem na składniki o zbliżonym charakterze chemicznym.

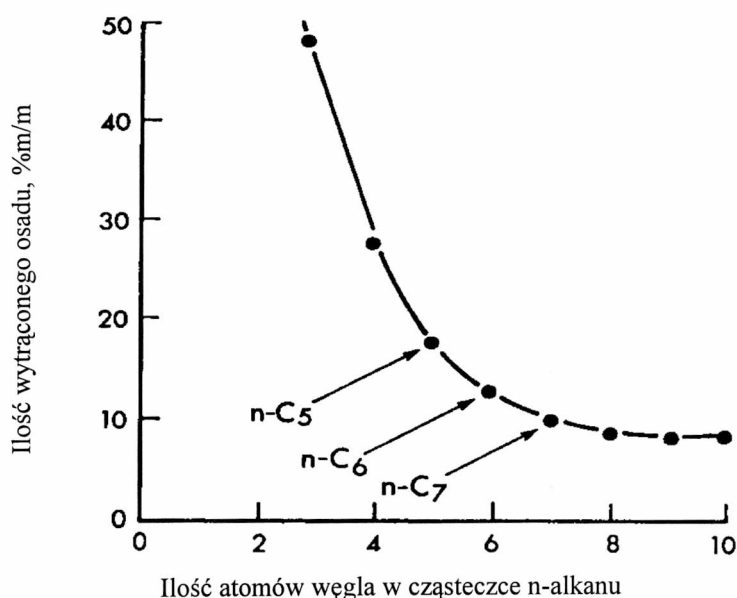
Richardson [4] jako pierwszy dokonał rozdziału asfaltu na składniki grupowe metodą opartą na różnicach w ich rozpuszczalności. Wyróżnił on następujące składniki:

- malteny – substancje rozpuszczalne w niskowrzących alkanach,
- asfalteny – składniki nierozpuszczalne w niskowrzących alkanach,
- karbeny – substancje rozpuszczalne w  $CS_2$ , lecz nierozpuszczalne w  $CCl_4$ ,
- karboidy – substancje nierozpuszczalne w  $CS_2$ .

Marcusson [5] rozdzielił malteny na żywice i oleje, a ponadto wyodrębnił z asfaltu kwasy asfaltogenowe i ich bezwodniki. Zawartość karbenów i karboidów w asfaltach jest bardzo mała. Składniki te nie występują w ogóle w asfaltach wyprodukowanych w warunkach zachowawczych. Kwasy i bezwodniki asfaltogenowe występują w tak małych ilościach, że najczęściej nie są wydzielane odrębnie, lecz z frakcją żywiczną [6].

Asfalteny najczęściej definiuje się jako składniki asfaltów nierozpuszczalne w niskowrzących n-alkanach. Wilkens i Neumann [7] zaproponowali definicję żywic i asfaltenów, uwzględniającą ich występowanie w asfalcie w stanie koloidalnym. Zgodnie z podaną przez tych autorów definicją asfalteny stanowią koloidalnie rozproszone składniki ropy lub asfaltu, które z n-pentanem nie tworzą układów o rozdrobnieniu molekularnym ani koloidalnym. Żywice są składnikami rop lub asfaltów

koloidalnie rozproszonymi w n-pentanie. Według Neumanna i innych [8] definicja asfaltenów oparta wyłącznie na ich nierozpuszczalności w n-alkanach nie jest słuszna, ponieważ takie ciecze, jak alkohole, niektóre estry, również wytrącają asfaltyny. Niekiedy stosuje się podział asfaltenów na lekkie, tj. nierozpuszczalne w n-pentanie i rozpuszczalne w wyżej wrzących alkanach (najczęściej w n-heptanie), i ciężkie, tzn. te składniki, które nierozpuszczalne są zarówno w n-pentanie jak i w wyżej wrzących n-alkanach (w zależności od przyjętej metody) [9]. Ilość wytrąconych asfaltenów zmienia się wraz z liczbą atomów węgla w użytym węglowodorze parafinowym (rysunek 1). Ilości substancji wydzielonych n-heptanem i wyższymi węglowodorami parafinowymi są zbliżone, natomiast w przypadku zastosowania niższych n-alkanów różnice w ilości wytrąconego osadu są znaczne, w zależności od długości łańcucha parafinowego (rys.1). Speight i inni wykazali [10], że wytrącanie asfaltenów z asfaltu należy prowadzić w temperaturze pokojowej, zachowując czas kontaktowania asfaltu z węglowodorem wynoszący 8-20 godzin.



Rysunek 1. Zależność między ilością atomów węgla w cząsteczce n-alkanu a wydajnością wytrąconych asfaltenów

Istnieje wiele metod frakcjonowania asfaltów. Zazwyczaj pierwszy etap rozdziału stanowi wytrącanie asfaltenów za pomocą n-alkanów. Zasadnicze różnice dotyczą dalszego etapu, a mianowicie sposobu rozdziału maltenów na składniki. W metodach rozpuszczalnikowych, rozdziału maltenów dokonuje się w oparciu o różnice w rozpuszczalności poszczególnych grup substancji. Rozdziału selektywnymi rozpuszczalnikami można dokonać na drodze ekstrakcji lub wytrącania. Metoda ekstrakcyjna polega na bezpośrednim traktowaniu asfaltu rozpuszczalnikami selektywnymi w stosunku do określonego składnika. W przypadku wytrącania próbkę asfaltu rozpuszcza się najpierw w odpowiednim rozpuszczalniku (najczęściej w benzenie lub toluenie), a następnie z otrzymanego roztworu wytrąca się działaniem selektywnych rozpuszczalników węższe lub szersze frakcje. Ilość i skład wyodrębnionej frakcji zależy przede wszystkim od selektywności i natury chemicznej rozpuszczalnika oraz wzajemnych proporcji rozpuszczalnika i rozdzielanej substancji. Możliwie dokładne oddzielenie olejów od żywicy można osiągnąć przy użyciu butanolu lub izopropanolu. Żywice frakcjonuje się najczęściej acetonem i fenolem. Zaletą metody rozpuszczalnikowej jest możliwość rozdzielenia asfaltu bez zmiany składu, chociaż w przypadku wytrącania składników z roztworu, podczas rozpuszczania asfaltu w benzenie, zostaje naruszona struktura koloidalna. W metodzie rozpuszczalnikowej nie osiąga się dobrego rozdziału składników.

Metody rozpuszczalnikowe zalicza się do starszych, aktualnie rzadko stosowanych. Obecnie stosuje się do rozdziału asfaltu najczęściej metody adsorpcyjno-rozpuszczalnikowe.

W metodzie adsorpcyjno-rozpuszczalnikowej malteny rozdzielane są chromatograficznie. Najczęściej stosowane adsorbenty to żel krzemionkowy, nadający się zwłaszcza do oddzielenia węglowodorów nasyconych od nienasyconych oraz tlenek glinu, szczególnie przydatny do rozdzielania węglowodorów aromatycznych według liczby pierścieni. Istotną rolę odgrywa właściwy dobór eluentów i kolejność ich stosowania. Przeważnie stosuje się eluenty w kolejności według ich wzrastającej polarności.



Wachal w swoich pracach [11,12] dokonał przeglądu metod rozpuszczalnikowych i rozpuszczalnikowo-adsorpcyjnych frakcjonowania asfaltu, opublikowanych w okresie 1903-1967r. Do najczęściej cytowanych w literaturze tego okresu sposobów frakcjonowania asfaltów rozpuszczalnikami należały metody Traxlera i Schweyera [13] oraz Rostlera i Sternberga [14]. Ze starszych metod adsorpcyjno-rozpuszczalnikowych do bardziej znanych zalicza się metodę Marcussona [5], która doczekała się licznych modyfikacji, polegających głównie na uproszczeniu czynności i zastosowaniu rozpuszczalników zapewniających bardziej efektywny rozdział [15]. Jednym ze sposobów analizy grupowej za pomocą adsorbentów i rozpuszczalników jest tzw. ekstrografia [16], łącząca proces ekstrakcji z chromatografią. Pozwala ona rozdzielić asfalt na frakcje o zróżnicowanej polarności.

Obecnie do rozdziału asfaltu na składniki grupowe stosuje się szereg metod różniących się rodzajem adsorbentu oraz stosowanymi rozpuszczalnikami, a także ilością wydzielonych frakcji [16-25]. Używa się często jednakowego nazewnictwa względem składników, wydzielonych różnymi metodami. Zatem, aby uniknąć błędów, należy przy podawaniu zawartości poszczególnych składników przedstawić metodę zastosowaną do rozdziału asfaltu. Wallace i inni dokonali porównania niektórych metod stosowanych aktualnie do rozdziału asfaltu [26]. Są to metody: SARA [22], SAPA [27] oraz zmodyfikowana metoda Selucky [21].

Metoda SARA polega na rozdzieleniu maltenów (po uprzednim wytrąceniu asfaltenu n-pentanem) na glince attapulgit oraz na żelu krzemionkowym i Alumina F-20. W wyniku tego rozdziału otrzymuje się 5 frakcji, a mianowicie: składniki nasycone, aromaty, żywice I, żywice II oraz asfalteny. Metoda SAPA opiera się na rozdziale maltenów na żelu krzemionkowym na składniki nasycone, aromaty i składniki polarne. Zmodyfikowana metoda Selucky'go polega na rozdziale maltenów na składniki grupowe kolejno na żelu krzemionkowym i tlenku glinu, w wyniku czego otrzymuje się następujące frakcje: składniki nasycone, aromaty jednopierścieniowe, aromaty

dwupierścieniowe, poliaromaty, oraz 3 frakcje składników polarnych. W obu metodach, tj. SARA i SAPA nie uzyskuje się pożądanej czystości rozdzielanych frakcji, możliwe jest jednakże porównanie poszczególnych asfaltów i określenie kierunków zmian w ich składzie. Metoda SAPA, w porównaniu z metodą SARA, daje lepsze rezultaty ze względu na zastosowanie wyższej jakości adsorbentu. Zmodyfikowana metoda Selucky'go pozwala natomiast na wydzielenie bardziej czystych frakcji składników, ale jest pracochłonna.

Często stosowaną techniką rozdziału asfaltów na składniki jest chromatografia permeacyjna na żelu polistyrenowym (GPC) [28-33], która umożliwia rozdzielenie substancji na składniki wg rozmiarów cząsteczek. Za pomocą GPC oznacza się tzw. rozkład masy cząsteczkowej (pkt.1.3. części teoretycznej) w molekułę. Metoda ta ma jednak pewne ograniczenia w zastosowaniu do tak skomplikowanych substancji jak asfalty. Zdaniem Dicksona [34] adsorpcja na żelu polistyrenowym wywołuje zmiany w strukturze składników aromatycznych i alifatycznych. Ponadto, metoda ta obciążona jest błędem, ze względu na znaczne straty składników nie dających się w sposób ilościowy usunąć z żelu.

Obecnie najczęściej stosuje się do frakcjonowania asfaltu metodę HPLC [35,36], która pozwala stosunkowo szybko rozdzielić asfalt na składniki grupowe. Wadą metody są: wysoki koszt kolumny oraz dość duży rozrzut uzyskanych wyników spowodowany faktem, że kolumna w metodzie HPLC nie jest każdorazowo wymieniana jak wypełnienie w klasycznej chromatografii. Z tego powodu wyniki poszczególnych analiz tej samej próbki mogą się różnić między sobą.

Ostatnio do badania składu grupowego asfaltów często stosuje się metodę chromatografii cienkowarstwowej z detektorem płomieniowym TLC/FID [37-39]. Jest to szybka metoda analityczna, nadająca się do ilościowej oceny składu grupowego asfaltu. Istotną wadą tej metody jest brak możliwości uzyskania frakcji do badań strukturalnych, jak to ma miejsce w przypadku metod preparatywnych.

## 1.2. Skład elementarny

Skład elementarny asfaltów oraz ich składników grupowych zależy przede wszystkim od chemicznej natury ropy naftowej, z której zostały wyprodukowane, a także od metody otrzymywania, oraz sposobu wydzielenia poszczególnych frakcji. W tabeli 1 podano przykładowo składy elementarne asfaltów i wydzielonych z nich składników grupowych.

Tabela 1. Skład elementarny asfaltów i ich składników grupowych.

Asfalt/ <i>metoda rozdziatu</i>	Fracja	Skład elementarny, %m/m					Wg literatury
		C	H	N	S	O*	
Athabasca I		83,8	10,6	0,7	4,2	0,6	[26]
• <i>SAPA</i>	Nasycone	86,4	12,5	0,3	1,3	0,3	
	Aromaty	83,1	9,6	0,4	6,1	1,4	
	Polarne-aromaty	76,0	9,9	0,7	6,0	8,2	
	Asfalteny	80,4	8,1	1,2	8,7	2,3	
Athabasca II		83,0	10,3	0,5	4,6	1,2	[26]
• <i>SARA</i>	Nasycone	86,4	13,4	<0,1	<0,1	<0,1	
	Aromaty	85,1	10,2	<0,1	4,4	0,2	
	Żywice I	81,2	9,5	0,5	6,0	2,7	
	Żywice II	79,6	9,8	0,9	4,8	4,6	
	Asfalteny	80,5	8,1	1,1	7,8	1,8	
Wenezuelski		84,1	9,7	0,7	3,6	1,9	[40]
• <i>ASTM D4124</i>	Nasycone	86,5	11,5	0	0,4	1,6	
	Nafteno-aromaty	82,8	10,1	0,7	4,9	1,5	
	Polarne aromaty	82,8	9,9	0,7	5,4	1,2	
	Asfalteny	84,4	7,1	1,2	3,8	3,5	

\*oznaczono z różnicą

Na podstawie wyników analizy elementarnej składników grupowych, pochodzących z różnych źródeł, przyjęto dla tych substancji następujący skład elementarny: składniki nasycone – 85-90% węgla, 9,5-14% wodoru i do 2% siarki; aromaty – 82-86% C, 8,5-10,5% H, do 1% N, do 7% S oraz do 5% O; żywice – 77-88% C, 9-12% H, 0,4-10% S, 0,4-7,2% O oraz 0,2-0,8% N; asfalteny – 78-89% C, 6,5-11% H, 0,3-10,3% S, 0,3-4,9% O oraz 0,6-3,3% N. W przypadku asfaltenów pochodzących z tego samego źródła ich skład elementarny jest uzależniony od rodzaju rozpuszczalnika użytego do wytrącania tych składników. Ilustrują to dane zestawione w tabeli 2.

Tabela 2. Skład elementarny asfaltenów [41].

Pochodzenie asfaltu	Rozpuszczalnik użyty do wytrącenia asfaltenów	Skład elementarny, %m/m				
		C	H	N	S	O
Kanada	n-pentan	79,5	8,0	1,2	7,5	3,8
	n-heptan	78,4	7,6	1,4	8,0	4,6
Iran	n-pentan	83,8	7,5	1,4	5,0	2,3
	n-heptan	84,2	7,0	1,6	5,8	1,4
Irak	n-pentan	81,7	7,9	0,8	8,5	1,1
	n-heptan	80,7	7,1	0,9	9,8	1,5
Kuwejt	n-pentan	82,4	7,9	0,9	7,4	1,4
	n-heptan	82,0	7,3	1,0	7,8	1,9

W żywicach i asfaltenach jest skoncentrowana większość metali występujących w ropie naftowej, tj. V, Ni, Fe, Cu, Mg, Ca, Ti, Mo, Co, Cr, Al. Z wyszczególnionych mikroelementów metalicznych największy udział mają wanad i nikiel. Wanad występuje przede wszystkim w asfaltenach i żywicach, natomiast nikiel jest obecny również we frakcji olejowej. Przykładowo [42], w asfaltenach wydzielonych z pozostałości destylacyjnej z ropy romaszkińskiej wykazano obecność 58,5% całego wanadu oraz 54% całego niklu znajdującego się w ropie, a w żywicach z tej pozostałości odpowiednio 38,7% V i 32,2% Ni.

### 1.3. Masa cząsteczkowa

Oznaczenie średniej masy cząsteczkowej asfaltu i jego składników grupowych wykonuje się w celu porównania poszczególnych próbek oraz wyznaczenia parametrów struktury chemicznej tych składników.

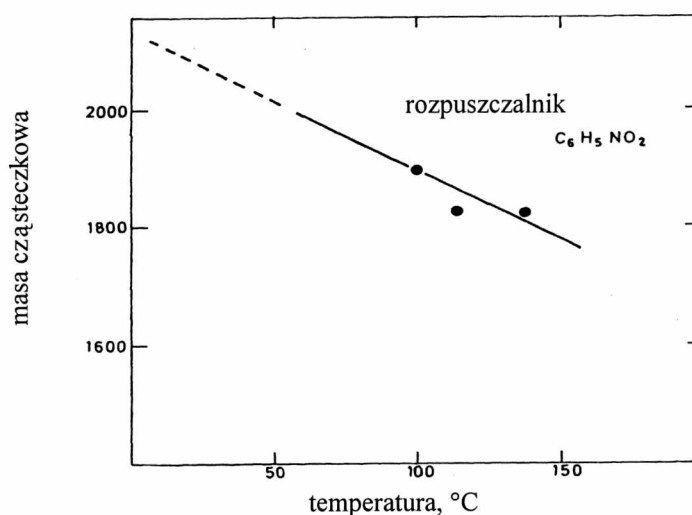
Istnieje szereg metod oznaczania masy cząsteczkowej, spośród których najczęściej stosowane są: osmometryczna VPO (Vapor Pressure Osmometry) [43-50], krioskopowa [44,51], ebullioskopowa [52-54], Size Exclusion Chromatography (SEC) oraz Gel Permeation Chromatography (GPC) [49,55-60]. Do oznaczenia masy cząsteczkowej składników grupowych asfaltów stosowane są również takie metody, jak ultrawierowanie [61], ultrafiltracja [62] a także niektóre metody spektroskopowe, wykorzystujące promieniowanie neutronowe (SANS) i rentgenowskie (SAXS) [63-65]. Oprócz ww. sposobów istnieją jeszcze inne metody oznaczania masy cząsteczkowej. Przeglądu metod oznaczania masy cząsteczkowej dokonał Vellut i inni [54].

Wartości średniej masy cząsteczkowej asfaltów, a także ich składników grupowych wykazują znaczne zróżnicowanie w zależności od metody wyznaczenia. W tabeli 3 podano średnie masy cząsteczkowe asfaltu drogowego, asfaltenów, maltenów i frakcji polarno-nafteno-aromatycznej (PNA).

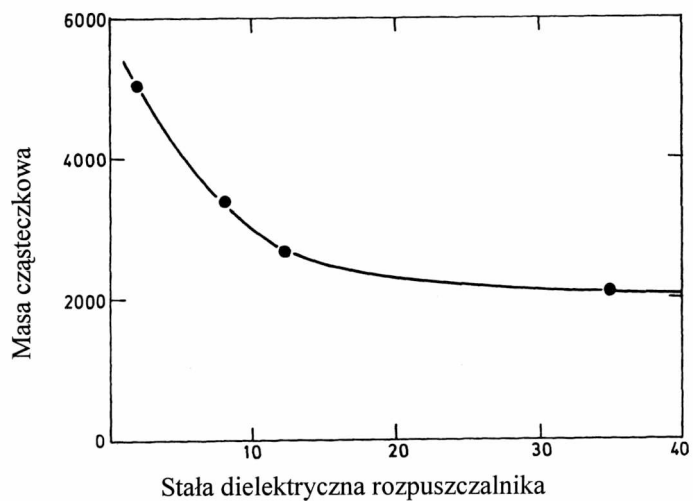
Tabela 3. Średnie masy cząsteczkowe asfaltu drogowego oraz jego składników grupowych, oznaczone różnymi metodami, wg [53]

Próbka	Średnia masa cząsteczkowa oznaczona metodą		
	ebuliometryczną	GPC	VPO
Asfalt	833	985	970
Asfalteny	1013	2018	1070
Malteny	739	665	730
PNA	530	619	560

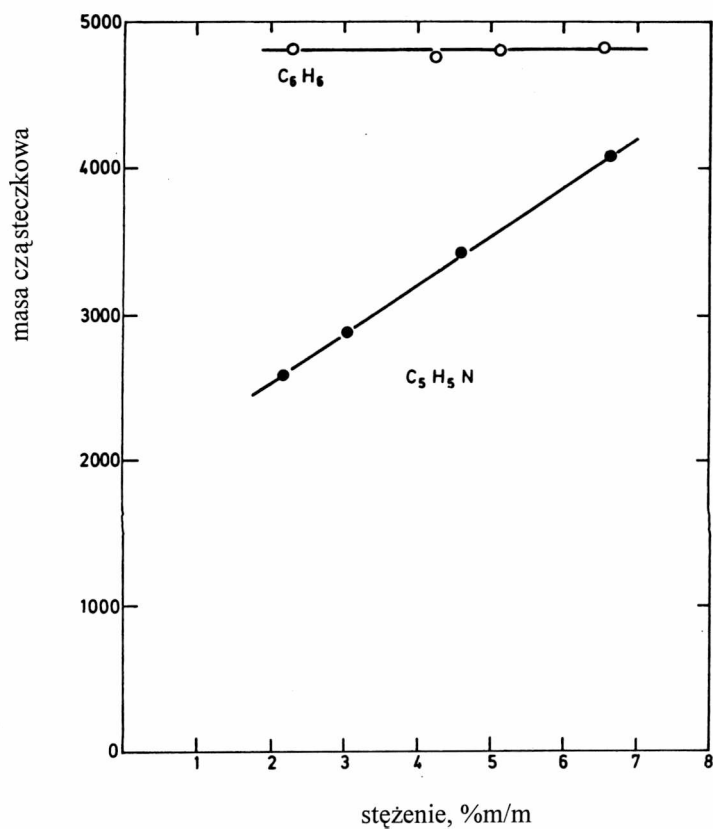
Największe zróżnicowanie wartości masy cząsteczkowej w zależności od zastosowanej metody obserwuje się dla asfaltenów. Np. masy cząsteczkowe asfaltenów oznaczone metodą ultrawierowania dochodzą do 300 000 [66], podczas gdy oznaczone metodą ebulioskopową – do 6500 [53], krioskopową – do 10 000 [44], metodą lepkościową – do 7 000 [54]. Zróżnicowanie w wartościach mas cząsteczkowych tej samej próbki jest związane przede wszystkim ze zjawiskiem asocjacji [67, 68], które ma miejsce głównie w przypadku asfaltenów. Przy zastosowaniu tej samej metody oznaczania, mogą także wystąpić różnice w wartościach masy cząsteczkowej, w zależności od temperatury pomiaru (rys.2), polarności użytego rozpuszczalnika (rys.3) oraz stężenia (rys.4). Z powyższych względów, pomiary masy cząsteczkowej asfaltów i ich składników grupowych należy wykonywać stosując rozcieńczone roztwory tych składników w rozpuszczalnikach [45]; ograniczenie stanowi tutaj czułość użytego aparatu. Dlatego wykonuje się najczęściej oznaczenie masy cząsteczkowej asfaltu lub jego frakcji stosując roztwory substancji o różnych stężeniach i dokonuje ekstrapolacji do stężenia równego 0, na wykresie zależności wskazań osmometru (proporcjonalnych do różnicy prężności par nad roztworem i czystym rozpuszczalnikiem) i stężenia, od stężenia roztworu. Podwyższenie temperatury prowadzi do zmniejszenia zjawiska asocjacji (rys.2).



Rysunek 2. Wpływ temperatury pomiaru na masę cząsteczkową asfaltenów



Rysunek 3. Wpływ polarności rozpuszczalnika na masę cząsteczkową asfaltenów



Rysunek 4. Zależność masy cząsteczkowej asfaltenów od ich stężenia w roztworze

Biblioteka  
Pol. Wrocław.

Metoda VPO jest aktualnie najczęściej stosowana do oznaczania średniej masy cząsteczkowej asfaltu. W przypadku, gdy interesuje nas nie bezwzględna wartość masy cząsteczkowej, lecz jej rozrzut w miceli asfaltowej, zalecana jest metoda GPC [60,69]. Ma to miejsce zwłaszcza wtedy, gdy śledzimy zmiany zachodzące w asfalcie podczas jego modyfikacji polimerami lub w procesie starzenia. Chociaż metoda ta jest często stosowana, uważa się, że jej dokładność nie jest zadowalająca, zwłaszcza w przypadku asfaltów modyfikowanych polimerami.

#### **1.4. Parafina w asfalcie**

Nazwą „parafina” określa się w asfalcie mieszaninę niepolarnych składników o temperaturze krzepnięcia powyżej 25°C. Są to głównie n-alkany oraz częściowo izo-alkany i nafteny. W parafinie wydzielonej z asfaltu przeważają długie proste łańcuchy parafinowe związane z pierścieniem naftenowym. Niewielką część stanowią struktury o budowie rozgałęzionej. Ze zwiększeniem udziału pierścieni naftenowych i rozgałęzionych łańcuchów parafinowych w średniej cząsteczce obniża się temperatura krzepnięcia parafiny. Stwierdzono [70,71], że składniki asfaltu krystalizujące w temperaturze -30°C i niżej mogą zawierać ponadto niewielką ilość struktur parafinowo-aromatycznych, odznaczających się jeszcze niższą temperaturą krzepnięcia, jednakże materiał krystalizujący w temperaturze -20°C przyjętej w większości znanych metod wydzielania parafiny z asfaltu nie wykazuje obecności pierścieni aromatycznych [72].

Zawartość parafiny oraz jej skład są uzależnione od metody jej wydzielania z asfaltu. Zastosowane do tej samej próbki różne metody oznaczania zawartości parafiny dają odmienne wyniki, często znacznie odbiegające od siebie [72-74].



Wszystkie konwencjonalne metody oznaczania parafiny w asfalcie obejmują dwa etapy:

- 1) usunięcie składników asfaltenowo-żywicznych celem przygotowania próbki do wydzielenia parafiny;
- 2) wymrożenie parafiny z roztworu uzyskanej próbki w selektywnym rozpuszczalniku i oddzielenie wykrystalizowanej parafiny od roztworu poprzez sączenie w niskiej temperaturze, najczęściej  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Poszczególne metody oznaczania zawartości parafiny w asfalcie różnią się głównie sposobem przygotowania próbki do odparafinowania, natomiast technika odparafinowania jest podobna, a różnice polegają tutaj na stosowaniu rozmaitych rozpuszczalników.

Do najbardziej znanych metod oznaczania parafiny w asfalcie należą: metoda wg DIN 52015, wg NF T66-015 oraz metoda ekstrakcyjna. Polska norma oznaczania zawartości parafiny w asfaltach PN-91/C-04109 zgodna jest z ww. normą DIN, wg której asfalt poddaje się destrukcyjnej destylacji w celu uzyskania próbki do odparafinowania. Podczas takiej destylacji w wysokiej temperaturze struktury zawierające długie łańcuchy parafinowe, związane z pierścieniem naftenowym ulegają częściowej destrukcji, co potwierdza zarówno skład parafiny wydzielonej tą metodą [72], jak i mniejsze jej zawartości w porównaniu z wynikami uzyskiwanymi przy stosowaniu innych metod [73,74]. Tak więc metoda DIN, stosowana powszechnie do oznaczania zawartości parafiny w asfalcie, zmienia skład chemiczny badanego materiału, przez co otrzymana parafina różni się od obecnej pierwotnie w asfalcie, a wyniki oznaczenia jej zawartości są nierzeczywiste.

W metodzie wg NF T66-015 przygotowanie próbki do wydzielenia parafiny polega na traktowaniu asfaltu stężonym kwasem siarkowym celem usunięcia składników polarno-aromatycznych.

W metodzie ekstrakcyjnej próbkę asfaltu rozpuszczoną w toluenie miesza się z ziemią aktywną, po czym adsorbent z zatrzymaną na nim substancją suszy się i poddaje ekstrakcji toluenem.

Wszystkie opisane wyżej metody powodują zmiany chemiczne asfaltu, w największym stopniu metoda według DIN, najmniej metoda ekstrakcyjna.

Opracowana została metoda oznaczania zawartości parafiny w asfalcie [72] pozwalająca na wydzielenie jej w postaci, w jakiej znajduje się w analizowanym materiale. Polega ona na wytrąceniu asfaltenów z próbki asfaltu, wydzieleniu z maltenów frakcji składników nasyconych metodą chromatografii kolumnowej, a następnie wytrąceniu parafiny za pomocą mieszaniny eteru z etanolem. Metoda ta pozwala uniknąć drastycznych warunków stosowanych podczas destylacji próbki asfaltu zgodnie z polską normą. Wyniki uzyskane tą metodą są ok.2 do ok.3,5 razy większe niż otrzymane metodą wg PN-91/C-04109.

Oprócz metod omówionych wyżej, znane są jeszcze inne techniki oznaczania parafiny w asfalcie, jak dylatacyjna [73] lub różnicowa kalorymetria skaningowa [71], jednak nie mają one szerszego zastosowania praktycznego.

Uważa się, że nie ma prostej zależności pomiędzy zawartością parafiny w asfalcie a właściwościami eksploatacyjnymi mieszanki mineralno-asfaltowej [73,75], jednakże badania wykazały niekorzystny wpływ parafiny na podstawowe właściwości asfaltu. Szkodliwy wpływ parafiny w asfaltach na ich właściwości tłumaczy się zakłóceniem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami przez kryształy parafiny [76] oraz zmianą objętości parafiny przy przejściu ze stanu ciekłego w stały [77, 78].

Asfalty parafinowe charakteryzują się mniejszymi siłami wzajemnego oddziaływania cząsteczek niż asfalty z rop naftenowych, i tym tłumaczy się ich mniejszą lepkość [79]. W porównaniu z asfaltami bezparafinowymi o takiej samej penetracji wykazują one mniejszą ciągliwość i większą kruchość w niskich temperaturach oraz gorszą przyczepność do kruszywa [78]. Przedział plastyczności tych asfaltów jest węższy. Badania powierzchni asfaltów o wysokiej zawartości parafiny oraz bezparafinowych wykazały mniejszy połysk w przypadku asfaltów parafinowych [80].

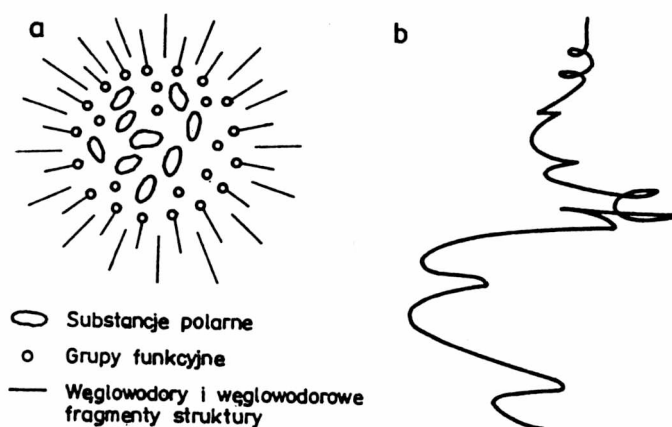
Oddziaływanie parafiny na właściwości asfaltu jest zróżnicowane w zależności od składu chemicznego i budowy koloidalnej asfaltu oraz od budowy krystalicznej parafiny. W miękkich asfaltach, o dużej zawartości składników polarno-aromatycznych, wpływ parafiny na ich właściwości użytkowe jest znikomy [74,81]. W asfaltach o budowie zolu oddziaływanie parafiny jest mniejsze niż w asfaltach typu żelu [82]. Parafina grubokrystaliczna jest znacznie bardziej szkodliwa niż drobnokrystaliczna [78,81]. W skrajnych przypadkach obecność w asfalcie parafiny o dużych rozmiarach kryształów może doprowadzić do jego niehomogeniczności. Również parafina twarda ma bardziej ujemny wpływ na jakość asfaltu niż parafina miękka.

## **2. Makro- i mikrostruktura asfaltów naftowych**

Struktura asfaltów naftowych oraz rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych połączeń wchodzących w skład asfaltów były przedmiotem badań wielu autorów. Poglądy na strukturę chemiczną asfaltów ulegały ewolucji wraz z rozwojem technik badawczych i możliwości ich zastosowania do analizy strukturalnej asfaltów.

Prekursorem w dziedzinie badań struktury asfaltów był Nellenstejn. Zgodnie z jego teorią [83] asfalt naftowy zbudowany jest z micel, których centra stanowią asfalteny. Część maltenów, głównie żywice, ulegają adsorpcji na maltenach, tworząc warstwę ochronną. Utworzone micelle są zdyspergowane w składnikach olejowych. Podobne poglądy na makrostrukturę asfaltu reprezentowali Pfeiffer i Saal [84]. Ich zdaniem asfalteny stanowią centra micel i są otoczone cięższymi składnikami maltenów, natomiast lżejsze węglowodory, o niższym stopniu aromatyczności, tworzą fazę rozpraszającą (międzymicelarną). Neumann podważył pogląd, że żywice są ochronną warstwą asfaltów, twierdząc, że żywice i asfalteny tworzą odrębne cząstki zdyspergowane w fazie olejowej [85]. Micelle

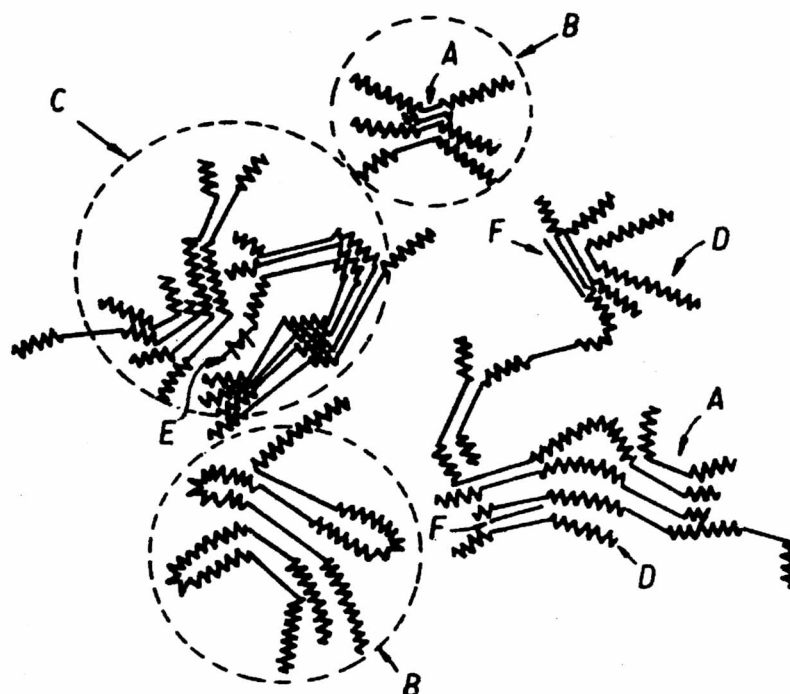
asfaltenowe i żywiczne różnią się rozmiarami i składem chemicznym. Micele asfaltenowe są większe. Na podstawie wyników badań mikroskopowych oraz ultrafiltracji przyjmuje się [86], że wielkości micel asfaltenowych mieszczą się w przedziale 5-10nm, zaś żywic między – 1 a 5 nm. W żywicach i asfaltenach bogatych w metale stwierdzono obecność większych cząstek (1-30nm). Model cząsteczki asfaltenowej i żywicznej zaproponowanej przez Neumanna [85] przedstawiono na rysunku 5. Cząsteczki, z których zbudowana jest micela asfaltenowa, zawierają znaczne ilości składników polarnych związanych ze sobą siłami dipolowymi w ten sposób, że grupy polarne są skierowane do środka miceli, a niepolarne struktury węglowodorowe na zewnątrz. Na podstawie wyników pomiarów lepkości zaproponowano [85] śrubowy kształt miceli żywicznej (rys.5).



Rysunek 5. Model miceli asfaltenowej (a) i żywicznej (b), wg [85]

Dickie i Yen, na podstawie wyników badań rentgenowskich przedstawili [87] model makrostruktury asfaltów naftowych (rysunek 6), który pozwala na wyjaśnienie wielu właściwości asfaltów. Znalazł on potwierdzenie w wynikach badań innych autorów [88, 89]. W przedstawionym na rysunku 6 modelu makrostruktury wyróżnia się trzy jednostki struktury asfaltów:

- warstwa elementarna,
- cząsteczka,
- micela.



Rysunek 6. Model makrostruktury asfaltów, wg [87]

A - pojedyncza warstwa, B - cząsteczka, C - micela, D - żywica,  
E - metal, F - metaloporfiryna

Yen i inni przedstawili [90,91] model asfaltów (rysunek 7), opracowany na podstawie wyników badań rentgenowskich. Poprawność tego modelu została potwierdzona wynikami badań innymi metodami instrumentalnymi [68]. W modelu asfaltów zaprezentowanym na rysunku 7 elementarną jednostką struktury są płaskie układy skondensowanych pierścieni aromatycznych, o średnicy 0,85-1,50nm [90].

Wyniki badań Koots i Speighta [92] wykazały, że asfaltyny są nierozpuszczalne we frakcji olejowej. Obecnie uważa się, że asfaltyny „otoczone” są cząstkami żywicy, które powodują ich dyspersję w składnikach niepolarnych (olejowych). Stopień aromatyczności oraz zawartość heteroatomów mają znaczny wpływ na zdolność żywicy do rozpuszczania (dyspergowania) asfaltów w oleju.

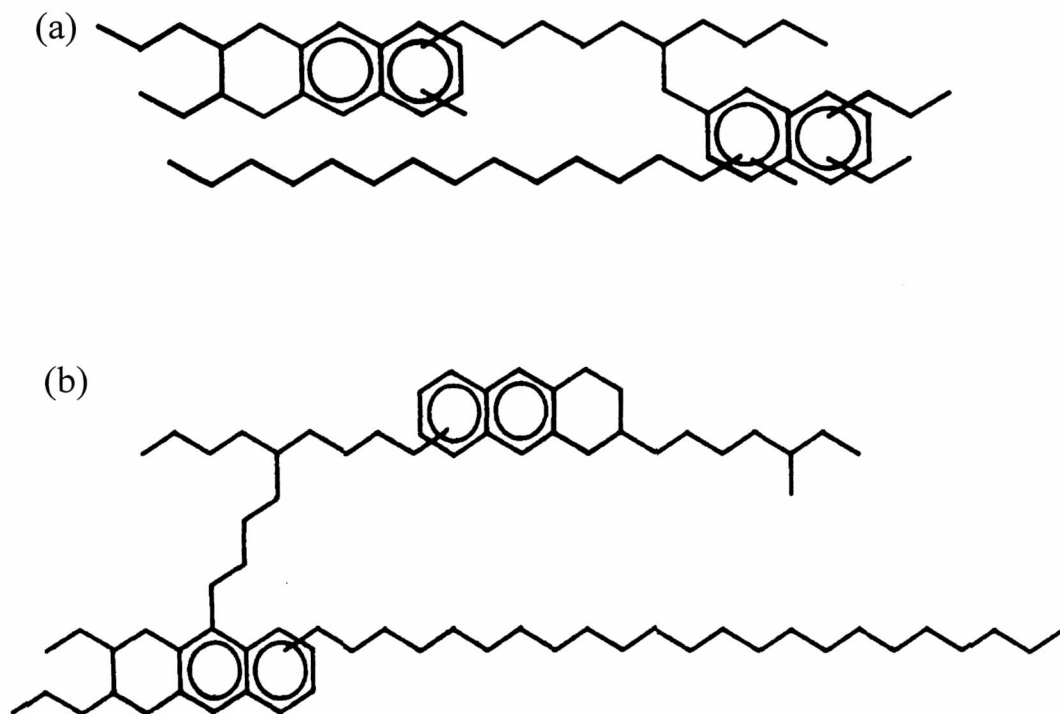


Jednym z głównych czynników wpływających na skłonność asfaltenów do asocjacji jest obecność wolnych rodników. Informacje na temat występowania i struktury wolnych rodników uzyskano za pomocą badań metodą EPR [96]. W żywicach również obecne są wolne rodniki, jednakże w mniejszej ilości niż w asfaltenach. Stwierdzono, że rodniki obecne w asfaltenach są mniej labilne (ruchliwe) w porównaniu z rodnikami w lżejszych frakcjach. Wskazuje to na większą stabilność struktur asfaltenów. Wykazano [97], że istotną rolę w tworzeniu asocjacji odgrywają metaloporfiryny wanadowe i niklowe, obecne w asfaltenach. Mogą one asocjować z płaszczyznami aromatycznymi pochodzącymi np. z dwóch różnych cząstek. Prowadzi to do powstawania układów nadmolekularnych. Takie struktury zawierają pewną ilość zaadsorbowanych żywic a także składników olejowych.

Postępy w poznaniu makrostruktury asfaltów dokonały się dzięki zastosowaniu do badań takich metod jak: ultrafiltracja, ultrawirowanie, mikroskopia elektronowa, oraz metody spektroskopowe SANS i SAXS.

Rozwój nowych technik badawczych i ich wykorzystanie do badań struktury asfaltów, umożliwiło wyznaczenie parametrów strukturalnych oraz przedstawienie koncepcji budowy elementarnych jednostek strukturalnych w cząsteczkach składników występujących w asfaltach. Ogólnie cząsteczki te są zbudowane ze skondensowanych pierścieni aromatycznych, pierścieni naftenowych, łańcuchów alifatycznych oraz elementów zawierających heteroatomy. Łańcuchy alkilowe są związane z układami pierścieni jako podstawniki, jedynie we frakcji składników nasyconych pewna część struktur alifatycznych może występować w stanie wolnym.

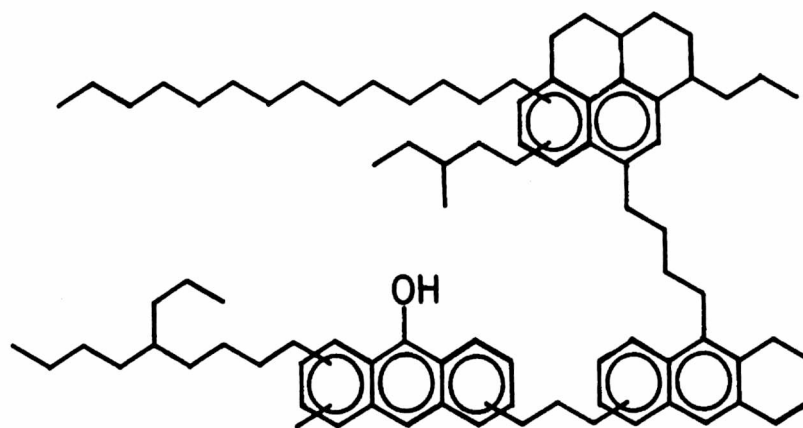
W cząsteczce frakcji nasyconej przeważają struktury parafinowe, podczas gdy cząsteczka składników aromatycznych składa się głównie z pierścieni aromatycznych. Struktury naftenowe występują zarówno we frakcji nasyconej jak i aromatycznej. Modele cząsteczek aromatów wydzielonych z pozostałości z destylacji próżniowej ropy irańskiej ciężkiej oraz Taching przedstawiono na rysunku 8 [46].



Rysunek 8. Model hipotetycznej cząsteczki frakcji aromatycznej z pozostałości próżniowej z rop: (a) irańskiej ciężkiej, (b) Taching, wg [46]

Struktura żywic i asfaltenów, pochodzących z tego samego źródła, wykazuje różnice przede wszystkim we fragmentach nasyconych, natomiast policykliczne układy skondensowanych pierścieni aromatycznych są zdaniem badaczy [9,98] w przybliżeniu jednakowe. Na podstawie wyników badania struktury składników wydzielonych z asfaltu Athabasca Speight wnioskuje [9], że żywice są zbudowane z takich samych elementarnych jednostek struktury, jak frakcje asfaltenów o mniejszej masie cząsteczkowej, z tą różnicą, że cząsteczka żywicy zawiera jedną taką jednostkę strukturalną, natomiast cząsteczki odpowiednich frakcji asfaltenów składają się średnio z czterech jednostek elementarnych. Na rysunku 9 przedstawiony został model cząsteczki żywicy zaproponowany przez autorów japońskich [46].

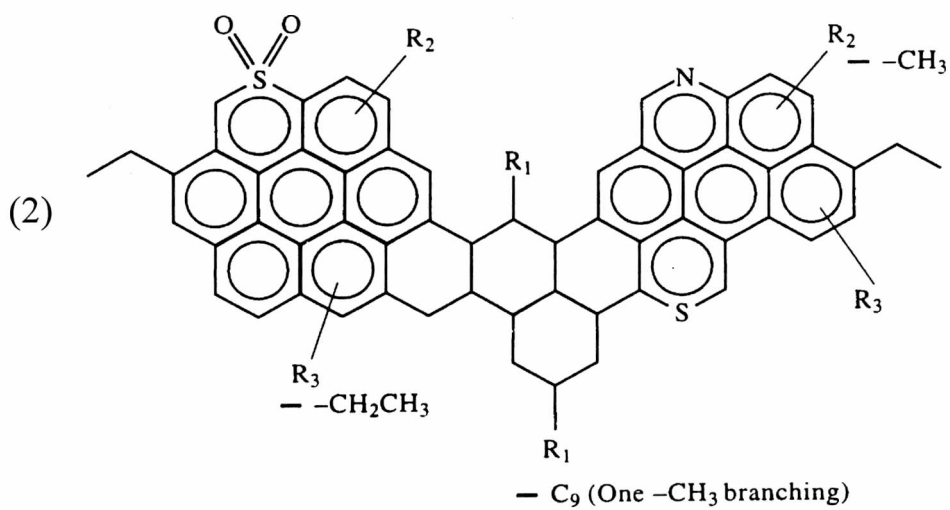
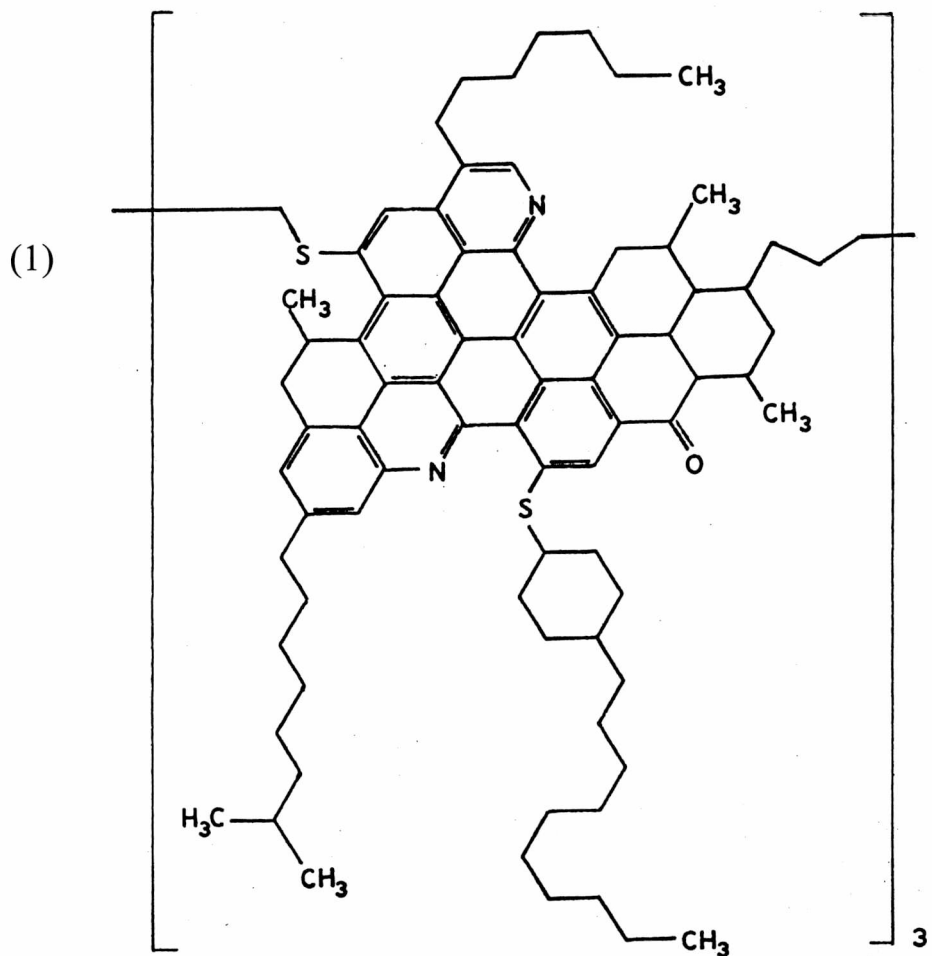




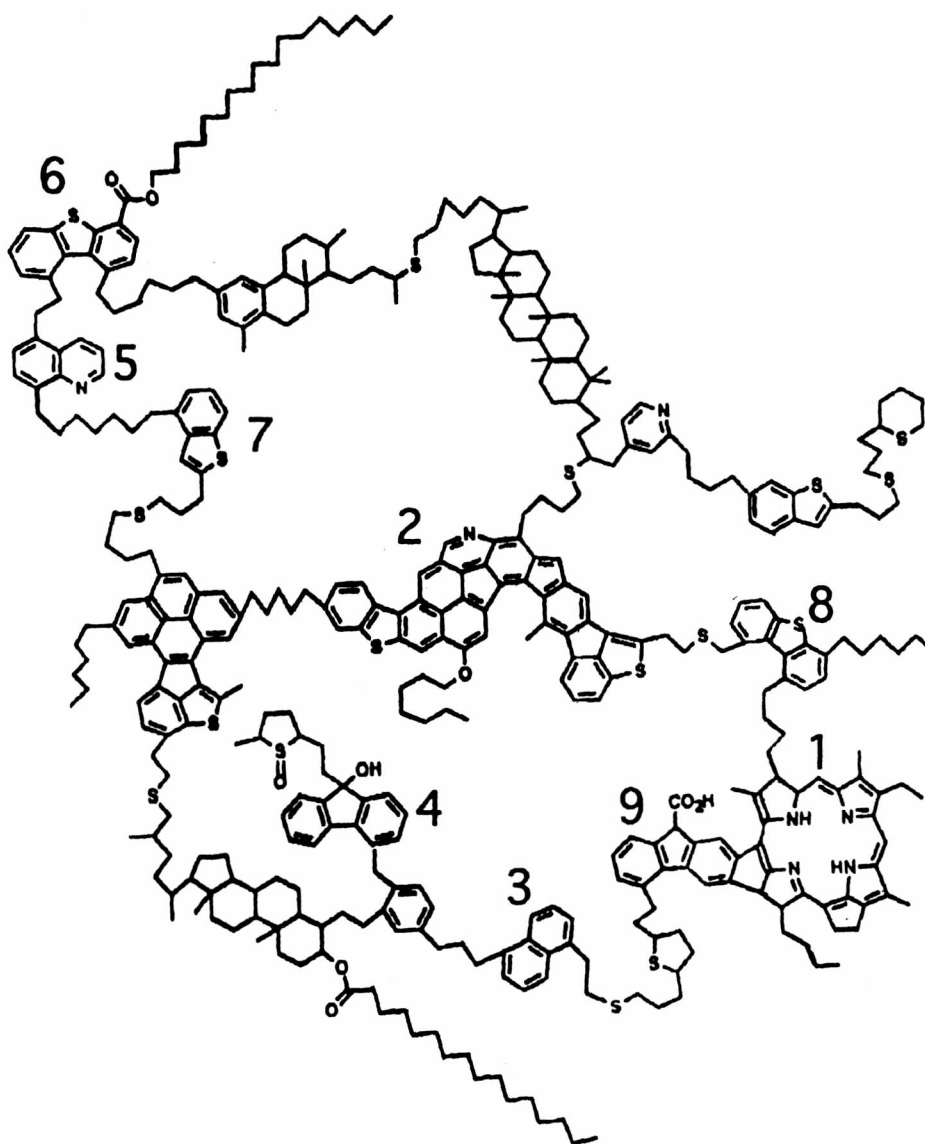
Rysunek 9. Model cząsteczki żywicy, wg [46]

Badania spektroskopowe asfaltenów wydzielonych z wielu surowców naftowych i asfaltów, przeprowadzone przez różnych autorów, umożliwiły bliższe poznanie struktury tych skomplikowanych składników. Potwierdzona została hipoteza, że cząsteczka asfaltenów składa się z układu skondensowanych pierścieni aromatycznych (rdzenia) z przyłączonymi podstawnikami alifatycznymi. Heteroatomy (tj. azot, tlen i siarka) znajdują się wewnątrz tego układu, tworząc połączenia heterocykliczne [99,100]. Stwierdzono [101], że układy pierścieni aromatycznych są wyłącznie periskondensowane; wyjątek stanowią asfaltyny z pozostałości z procesu krakingu, w których mogą występować kataskondensowane fragmenty struktur aromatycznych. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej asfaltenów, rośnie także aromatyczność tych składników oraz zawartość heteroatomów [102].

Proponowane przez różnych autorów modele struktur asfaltenów różnią się między sobą głównie wielkością układów pierścieni naftenowych i podstawników parafinowych oraz wzajemnym rozmieszczeniem poszczególnych fragmentów w elementarnej jednostce struktury, podczas gdy stopień kondensacji układów pierścieni aromatycznych jest podobny. Na rysunku 10 przedstawiono kilka hipotetycznych modeli cząsteczek asfaltenów zaproponowanych przez Speighta [103], Christopher'a i innych [104], oraz Murgich i Abanero [105].



Rysunek 10a. Modele struktury asfaltenów zaproponowane przez:  
 (1) Speighta, (2) Christophera'a i innych



Rysunek 10b. Model struktury asfaltenów wg Murgich i Abanero [105] (numery od 1 do 9 oznaczają fragmenty struktury identyfikowane przez autorów metodą RICO)

Do badania struktury asfaltów stosuje się różne metody. Oprócz wymienionych już wcześniej często wykorzystywane są metody pozwalające wyznaczyć parametry struktury:  $^1\text{H}$  NMR [106,107],  $^{13}\text{C}$  NMR [108,109]. Technika EPR umożliwia określenie stopnia kondensacji i podstawienia układu pierścieni aromatycznych [94,110]. Obecność grup funkcyjnych można stwierdzić przy pomocy badań w podczerwieni FT-IR [111,112]. Najczęściej w badaniach struktury asfaltu stosuje się jednocześnie kilka z wymienionych metod.

Do badania struktury asfaltów stosuje się ponadto pirolizę, zwykle połączoną z chromatografią gazową [113,114]. Z najnowszych osiągnięć w dziedzinie badania struktury asfaltu na uwagę zasługuje metoda RICO, oparta na termicznym rozkładzie asfaltenów z następującym po nim rozdziałem otrzymanego pirolizatu na 8 frakcji metodami chemicznymi [115].

### **3. Budowa koloidalna asfaltów**

Poglądy na strukturę asfaltu ukształtowały się na podstawie teorii Nellensteyna [83], zgodnie z którą asfalt stanowi układ koloidalny, gdzie asfalteny są fazą zdyspergowaną w maltenach będących fazą dyspersyjną. Według tej teorii liofobowe cząstki asfaltenów adsorbują na swojej powierzchni składniki maltenów o najwyższym stopniu aromatyczności, tj. żywice, które spełniają rolę stabilizującego koloidu ochronnego. Powstałe micelle, składające się z „jądra” asfaltenowego otoczonego warstwą żywic, są zdyspergowane w medium olejowym.

Zastosowanie do analizy asfaltów nowych technik badawczych, a mianowicie ultrafiltracji [116-118], ultrawierowania [119], mikroskopu elektronowego [66,116] oraz wytrącanie koloidów za pomocą estru etylowego kwasu octowego, pozwoliło zakwalifikować asfalty do typu koloidów micelowych (tzw. liofilowych asocjatów) [86]. Poglądy na temat występowania żywic w asfalcie jako „warstwy” ochronnej asfaltenów, podważył Neumann [85]. Zgodnie z wynikami jego badań asfalt jest układem koloidalnym, w którym składniki polarne są zdyspergowane w fazie olejowej. Wg Neumanna żywice i asfalteny tworzą odrębne micelle. Żywice i asfalteny należą do grupy polidispersyjnych, sferycznych, olefilnych koloidów micelowych, które są solwatyzowane przez węglowodory naftenowe i aromatyczne.

Potwierdzeniem poglądu na koloidalną naturę asfaltu były badania pozostałości naftowych metodą spektroskopii rentgenowskiej (SAXS) [119,120]. Obecność cząstek koloidalnych stwierdzili Klm i Long [121] w pozostałości atmosferycznej, Storm i inni [122] w pozostałości próżniowej oraz Pollack i Yen [123] w asfalcie. Wyniki pomiarów lepkości istotnej (ang. intrinsic viscosity) roztworów asfaltenów w rozpuszczalnikach takich jak benzen, toluen, tetrahydrofuran i 1-metylnaftalen [124-126] były podstawą do stwierdzenia, że asfalteny tworzą makromolekuły.

Badania natury koloidalnej różnych asfaltów prowadzone przez Storma wykazały [127], że heteroatomy umiejscowione są wewnątrz cząstek koloidalnych i mają niewielki wpływ na zakłócenia hydrodynamiki spowodowane przez cząsteczki w zawiesinie fluidalnej.

Typ układu koloidalnego w asfaltach jest zdeterminowany przez ich skład grupowy i chemiczną naturę składników. Badania wykazały [6,128], że zawartość żywic i olejów oraz struktura chemiczna tych składników mają większy wpływ na typ budowy koloidalnej niż zawartość asfaltenów, przy czym dominującą rolę odgrywa charakter chemiczny składników grupowych. Mała zawartość asfaltenów w asfaltach o charakterze aromatycznym sprzyja tworzeniu się struktury koloidalnej typu zolu. W asfaltach o strukturze żelu micelle asfaltenowe są większe i obecne w dużej ilości, co powoduje utworzenie się sztywnej struktury sieciowej [129]. Duża ilość miceli asfaltenowych oraz wysoki stopień aromatyczności maltenów, dobrze peptyzujących asfalteny prowadzi do utworzenia struktury mieszanej, typu zol – żel. Duża obecność żywic w stosunku do asfaltenów umożliwia dobrą dyspersję tych ostatnich i tworzenie się większej ilości niewielkich micel. Niska proporcja żywic do asfaltenów jest natomiast przyczyną powstawania większych cząstek asfaltenów, i sprzyja ich wytrącaniu. Struktura koloidalna typu żelu charakteryzuje się mniejszą homogenicznością w porównaniu ze strukturą zolową, co wykazały badania asfaltów metodą mikroskopii elektronowej [129].

Stan koloidalny asfaltu charakteryzuje się przy pomocy tzw. wskaźnika koloidalnego (colloidal index), który wyraża się ilorazem sumy zawartości asfaltenów i składników nasyconych (powodujących flokulację), do sumy zawartości żywic (peptyzujących asfalteny) i aromatów (spełniających rolę „rozpuszczalnika” cząstek koloidalnych) [130]. Niższa wartość indeksu koloidalnego wskazuje na lepszą peptyzację asfaltenów przez żywice.

Przy stałej zawartości asfaltenów istnienie określonego typu budowy koloidalnej jest uzależnione od chemicznej struktury maltenów w następujący sposób:

- aromatyczne malteny o znacznej zdolności do peptyzacji sprzyjają tworzeniu struktury typu zolu,
- mniejsza aromatyczność oraz przewaga struktur naftenowych prowadzi do utworzenia struktury typu zol-żel,
- przewaga struktur naftenowych i parafinowych w maltenach powoduje powstanie struktury żelowej.

Obecność parafiny powoduje zakłócenia w strukturze koloidalnej asfaltu [131]. Ten niekorzystny wpływ parafiny spowodowany jest obniżeniem się aromatyczności i zdolności maltenów do peptyzacji asfaltenów. Obecność parafiny ma także wpływ na tendencję żywicznych składników maltenów do orientacji grupami polarnymi w kierunku asfaltenów. Poza tym, w niskich temperaturach żywice ulegają adsorpcji na powierzchni wytrąconej parafiny.

Na strukturę koloidalną ma także wpływ sposób otrzymywania asfaltu. Utlenianie pozostałości z destylacji próżniowej sprzyja formowaniu się w asfalcie struktury koloidalnej typu żelu [132]. Jest to zrozumiałe, ponieważ wskutek utleniania zmniejsza się w asfalcie ilość frakcji aromatów i żywic, podczas gdy zawartość asfaltenów wzrasta.

Właściwości reologiczne trzech typów koloidalnych asfaltów różnią się znacznie między sobą. W tabeli 4 podano niektóre właściwości charakterystyczne dla poszczególnych typów koloidalnych asfaltów, wg Bartha [6].

Tabela 4. Charakterystyka typów koloidalnych asfaltów, wg [6].

Typ koloidalny	Zol	Zol-żel	Żel
Sposób otrzymywania	ekstrakcja	destylacja próżniowa	utlenianie
Właściwości reologiczne	typ newtonowski	typ lepko-sprężysty	typ sprężysty
Indeks starzenia <sup>1</sup>	<0,1	0,2-0,9	>1,0
Indeks penetracji	<-1,0	-1,0-0,0	>0,0
Ciągliwość w 25°C, cm	>200	160	5,5
Temperatura mięknięcia, °C	50	55	65

<sup>1</sup>Indeks starzenia (m) liczony jest ze wzoru:  $n=bt^m$  ( $\log n=\log b+m \log t$ ),  
gdzie: n - lepkość w 25°C, t - czas starzenia, b - współczynnik.

Do badania struktury koloidalnej asfaltów stosuje się szereg metod. Z wcześniejszych należy wymienić ultrafiltrację [116-118], ultrawiórowanie roztworów asfaltowych [119], wytrącanie koloidów metodami chemicznymi oraz obserwacja przy użyciu mikroskopu elektronowego [66,116,133]. Tą ostatnią metodę stosuje się do dziś [131]. Obecnie do badania natury koloidalnej asfaltów wykorzystuje się często metody spektroskopii SANS [131,134,135] i SAXS [131,136,137], a także metodę opartą na określeniu lepkości istotnej [127]. Do badania struktury koloidalnej asfaltów stosuje się także opracowaną ostatnio przez Crickmora i Hruska metodę Korcaka [138]. Autorzy metody, opierając się na prawie Korcaka przedstawili wzór wiążący masę asfaltu w roztworze w danym rozpuszczalniku (M) z charakterystyczną długością cząsteczek tego rozpuszczalnika (L). Szczegółowy opis metody Korcaka znajduje się w części doświadczalnej niniejszej pracy (pkt.6.1.), ponieważ zastosowano ją do badania struktury koloidalnej asfaltów.

Trwałość struktury koloidalnej, tj. brak tendencji do wydzielania się asfaltenów, określa się mianem stabilności koloidalnej. Wielkość tą oznacza się metodą Heithausa [139], polegającą na określeniu ilości n-heptanu, która zapoczątkuje wytrącanie się asfaltenów z roztworu asfaltu w toluenie. Metoda ta doczekała się szeregu modyfikacji, różniących się głównie sposobem oznaczania początku flokulacji asfaltenów. Opracowana przez Pauliego [140] zautomatyzowana metoda oznaczania stabilności koloidalnej opiera się na

ciągłym pomiarze absorpcji w zakresie podczerwieni przez roztwór asfaltu w toluenie podczas jego miareczkowania n-heptanem. Z chwilą rozpoczęcia wytrącania się asfaltenów absorpcja gwałtownie rośnie. Inni autorzy zaproponowali pomiar lepkości podczas miareczkowania roztworu asfaltenów [141], ponieważ początek wytrącania asfaltenów z roztworu powoduje gwałtowny wzrost lepkości.

#### **4. Odporność asfaltów na starzenie**

Zmiany w składzie i strukturze chemicznej oraz koloidalnej asfaltu prowadzące do zmian w jego właściwościach w kierunku zwiększenia twardości i kruchości nazywane są starzeniem. Jest to proces złożony, na który składa się wiele przebiegających równocześnie przemian [142]. Wyróżnia się dwa etapy starzenia asfaltu. Pierwszy ma miejsce podczas przygotowywania, transportu i układania mieszanki. Asfalt jest wtedy poddany działaniu podwyższonej temperatury (140-200°C) oraz powietrza. W czasie użytkowania nawierzchni zachodzi dalsze starzenie asfaltu. Wówczas temperatura rzadko przekracza 60°C, ale asfalt jest wtedy narażony nie tylko na działanie powietrza, lecz również promieniowania słonecznego, wody, obciążenia mechanicznego związanego z ruchem samochodowym na drogach, oraz innych czynników o mniejszym znaczeniu.

Twardnienie asfaltu powodują następujące czynniki:

- działanie tlenu powietrza, które wywołuje zmiany składu i struktury chemicznej asfaltu; ten czynnik jest dominujący podczas eksploatacji nawierzchni, jednak występuje już podczas przygotowywania mieszanki;
- odparowywanie składników olejowych z asfaltu podczas operacji przebiegających w podwyższonej temperaturze;
- fizyczne twardnienie, które jest praktycznie niezależne od czynników zewnętrznych.



Głównym czynnikiem odpowiedzialnym za starzenie asfaltu jest utlenianie. Tworzą się wówczas związki tlenowe, pośród których przeważają ketony i sulfotlenki (tabela 5). W czasie użytkowania nawierzchni proces utleniania jest katalizowany przez działanie promieni ultrafioletowych [143].

Tabela 5. Grupy funkcyjne tworzące się w asfalcie podczas starzenia [144].

Asfalt	Stężenie, mol/dm <sup>3</sup>			Indeks stwardnienia <sup>2</sup>
	ketony	kwasy karboksylowe <sup>1</sup>	sulfotlenki	
Meksykański	0,50	0,008	0,30	38,0
Ark. – Lake	0,55	0,005	0,29	27,0
Boscan	0,58	0,009	0,29	132,0
Kalifornijski	0,77	0,005	0,18	30,0

<sup>1</sup>Uwzględniono naturalną zawartość kwasów w asfaltach przed starzeniem – przedstawiono ilość kwasów powstałych wyłącznie podczas starzenia

<sup>2</sup>Iloraz lepkości w 60°C po odparowaniu do lepkości w 60°C przed odparowaniem

Odparowywanie lotnych składników asfaltów ma marginalne znaczenie w przypadku stosowania twardszych gatunków asfaltów drogowych (D70 i twardsze). Większy wpływ na starzenie asfaltu ma natomiast wnikanie jego lżejszych składników w pory kruszywa, co prowadzi do twardnienia lepiscza i przyczynia się do zniszczenia nawierzchni [145].

Najmniej rozpoznane jest zjawisko starzenia fizycznego, powodującego efekt tiksotropii charakterystyczny dla układów koloidalnych. Prowadzi ono do zwiększenia lepkości asfaltu (głównie jej wrażliwości na zmiany szybkości ścinania) bez zmiany jego składu i struktury [146]. Wprawdzie twardnienie fizyczne zachodzi bardzo powoli, jednak przy długotrwałym użytkowaniu nawierzchni może mieć znaczący wpływ na jej kruchość.

Oprócz omówionych wyżej głównych przyczyn starzenia asfaltu, inne czynniki mają mniejszy lub większy wpływ na jego trwałość. Nieodwracalna adsorbcja polarnych składników asfaltu na powierzchni kruszywa nie powoduje wprawdzie twardnienia lepiscza, lecz prowadzi do zmian w jego składzie i może mieć wpływ na starzenie. Oddziaływanie wody na trwałość

nawierzchni asfaltowych polega na zmniejszeniu adsorpcji składników asfaltu na powierzchni kruszywa. Innym czynnikiem powodującym niszczenie nawierzchni jest zmęczenie asfaltu spowodowane obciążeniem.

Podatność asfaltu na starzenie zależy głównie od jego składu chemicznego, rodzaju surowca (ropy naftowej), technologii produkcji asfaltu i typu mieszanki mineralno-bitumicznej [146-148]. Podczas starzenia asfaltu zmienia się jego skład grupowy. Panuje ogólnie przyjęty pogląd [149,150], że na skutek starzenia zachodzi przemiana składników nasyconych w aromaty, a aromatów w składniki polarne (żywice, a następnie asfalteny). Potwierdzeniem tego schematu przemian jest fakt, że lepkość poszczególnych składników asfaltu rośnie w kierunku od składników nasyconych, poprzez aromaty, do żywic [151].

Podczas starzenia zachodzi pogorszenie stabilności koloidalnej asfaltu. W związku z tym proponuje się [152] stosowanie w konstrukcji nawierzchni lepszego asfaltowego o wysokiej (nadmiarowej) stabilności koloidalnej, ponieważ ulegnie ona znacznemu zmniejszeniu podczas długotrwałej eksploatacji nawierzchni, i nawet dodatek tzw. „odnawiaczy” (ang. rejuvenators) do zużytego asfaltu nie pozwoli odzyskać całkowicie jego pierwotnych właściwości.

Znane są różne metody symulacji procesu starzenia w laboratorium, jednak najczęściej są stosowane trzy spośród nich, a mianowicie TFOT wg ASTM D1754 (stosowana w Polsce zgodnie z normą BN-70/0537), RTFOT zgodnie z normą ASTM D2872 oraz test starzenia w kolbie obrotowej wg DIN 52016. Żadna z tych metod nie daje wyników odpowiadających rzeczywistemu starzeniu podczas użytkowania nawierzchni, jednak metody TFOT oraz RTFOT wykazują najlepszą korelację ze starzeniem asfaltu zachodzącym podczas przygotowywania i układania mieszanki [153]. Uważa się, że metoda PAV (Pressure Ageing Vessel) symulacji procesu starzenia asfaltu, opracowana w ramach programu SHRP, daje wyniki najbardziej zbliżone do uzyskanych podczas starzenia asfaltu w nawierzchni. Wydaje się jednak, że stosowana w tej metodzie temperatura 100°C przy równoczesnym

oddziaływaniu nadciśnienia, po uprzednim starzeniu metodą RTFOT lub TFOT jest zbyt wysoka, ponieważ za maksymalną temperaturę nawierzchni przyjmuje się 60°C.

## 5. Wpływ składu i struktury chemicznej na właściwości asfaltu

Przydatność asfaltu jako lepiszcza dla drogownictwa ocenia się głównie na podstawie jego właściwości. O praktycznej przydatności asfaltu decydują przede wszystkim jego właściwości reologiczne oraz adhezja do kruszywa mineralnego.

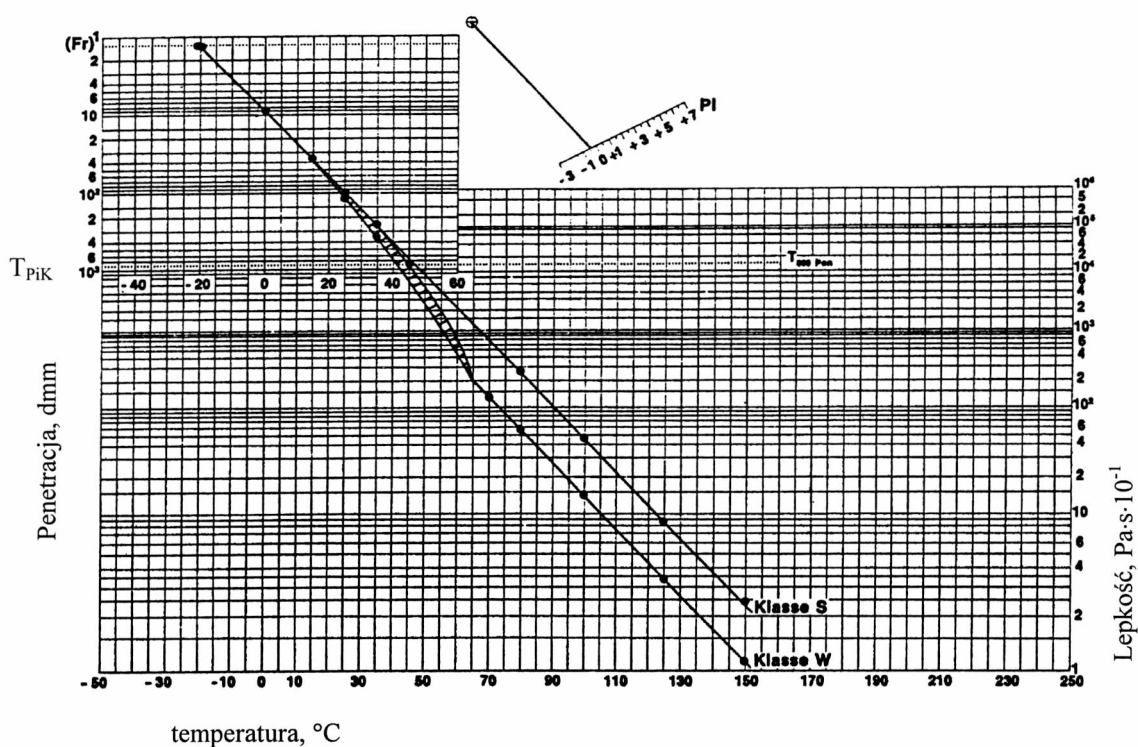
Asfalt może występować w trzech różnych stanach reologicznych [77]:

- ⇒ lepkim,
- ⇒ lepkosprężystym,
- ⇒ sprężystym.

Podstawową właściwością reologiczną asfaltu jest jego lepkość. Dostarcza ona informacji o zachowaniu asfaltu w wysokiej temperaturze, a zatem za pomocą lepkości można opisać reologiczny stan lepki asfaltu. Zmianę lepkości z temperaturą nazywa się wrażliwością temperaturową lepkości. Jest to wrażliwość temperaturowa asfaltu w zakresie wyższych temperatur. Wartość penetracji i temperatury mięknięcia asfaltu pozwala ocenić w zakresie lepkosprężystym właściwości asfaltów. Kruchość asfaltu ocenia się na podstawie wartości temperatury łamliwości. Różnicę pomiędzy temperaturą mięknięcia a temperaturą łamliwości asfaltu nazywa się przedziałem plastyczności. O plastyczności asfaltu mówi wartość jego ciągliwości.

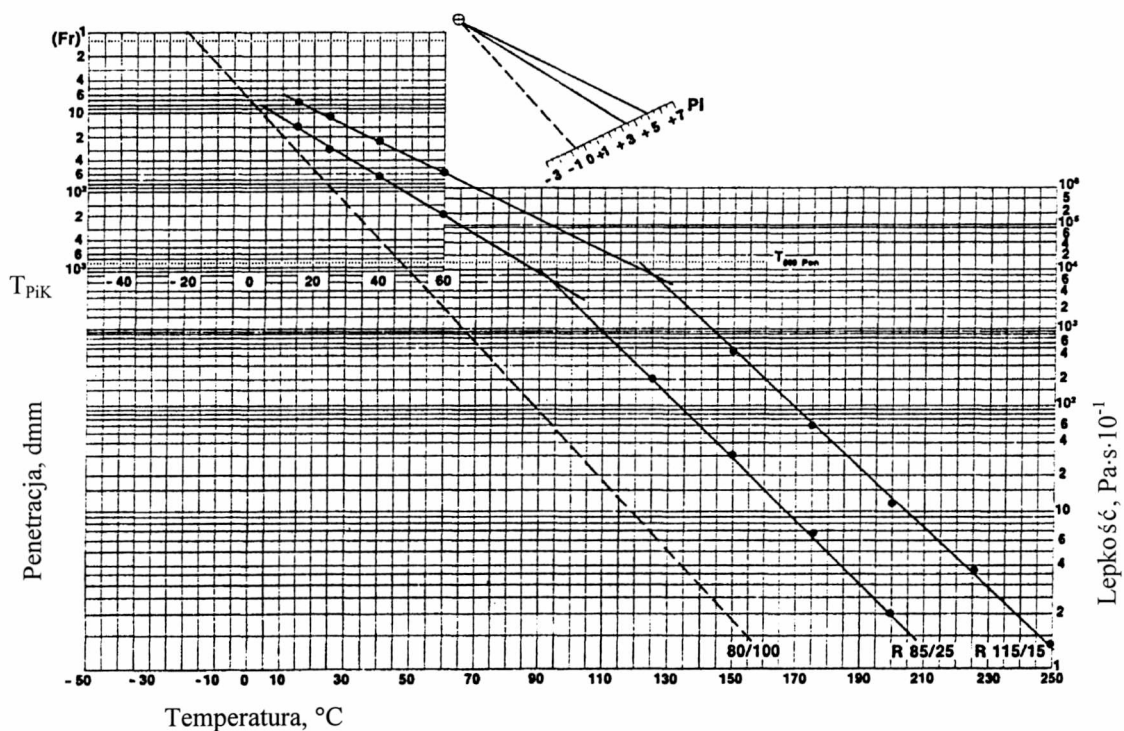
W zakresie temperatur poniżej temperatury mięknięcia wrażliwość termiczną asfaltu charakteryzuje się za pomocą indeksu penetracji [154]. Asfalty o IP mniejszym od -2 są najbardziej wrażliwe na zmiany temperatury. Są to asfalty o budowie koloidalnej typu zolu. Asfalty o IP pomiędzy -2 a +2 uważa się za asfalty typu zol-żel. Charakteryzują się one małą wrażliwością temperaturową oraz dużym zakresem lepkosprężystości [155]. Asfalty

o indeksie penetracji powyżej +2 mają charakter żelu i odznaczają się małą wrażliwością temperaturową. Właściwości reologiczne asfaltów, tj. wrażliwość temperaturowa penetracji oraz wrażliwość temperaturowa lepkości, temperatura łamliwości, temperatura mięknięcia i indeks penetracji zostały zestawione na wykresie "Bitumen Test Date Chart" [156], zwanym także Kartą Jakości Asfaltu (rysunek 11, rysunek 12). Z wykresu przedstawionego na rysunku 11 jest widoczne, że krzywe zależności lepkości oraz penetracji od temperatury przedstawiają dla asfaltów parafinowych dwie odrębne, prawie równoległe linie (klasa W). Obserwowany na rysunku 11 dla asfaltów parafinowych zakres przesunięcia krzywych zależności lepkości i penetracji od temperatury odpowiada przedziałowi temperatur krzepnięcia składników parafiny. W przypadku asfaltów destylacyjnych z rop naftenowych zależności temperaturowe penetracji i lepkości tworzą na wykresie BTDC linię prostą (klasa S).



Rysunek 11. Wykres BTDC dla asfaltu klasy W w porównaniu z asfaltem klasy S

Dla asfaltów utlenionych (klasa B) krzywe zależności penetracji i lepkości od temperatury leżą na dwóch przecinających się prostych (rysunek 12). W zakresie wysokich temperatur nachylenie tych prostych dla asfaltów klasy B i asfaltu klasy S - tego samego pochodzenia, jest bardzo zbliżone. Różnica występuje w zakresie niskich temperatur, w których asfalty klasy B wykazują niższą wrażliwość temperaturową. Z wykresu BTDC można wyznaczyć indeks penetracji, jest to jednak mniej dokładna metoda niż zastosowana w części doświadczalnej niniejszej pracy metoda obliczania wartości IP ze wzoru [154].

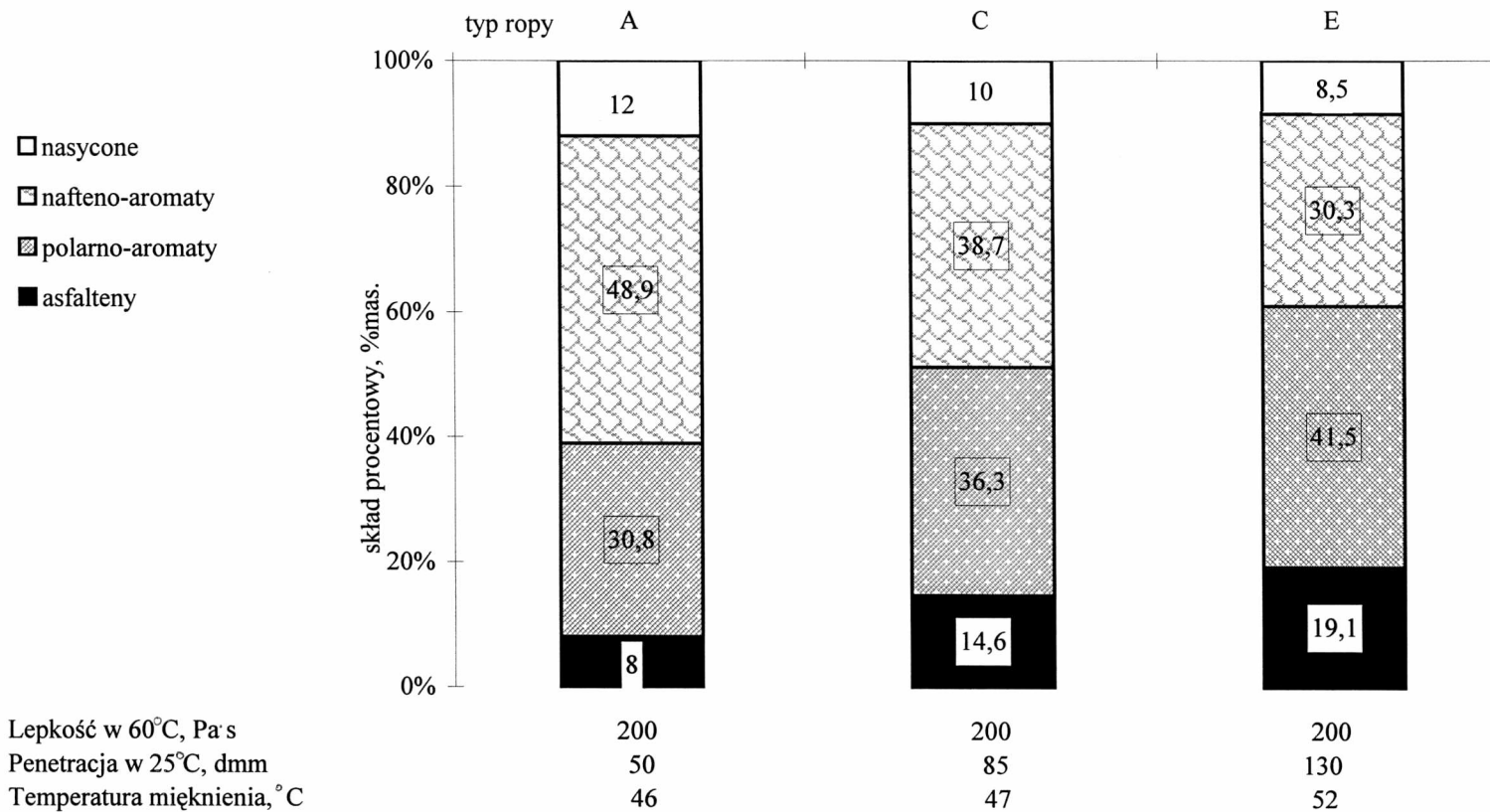


Rysunek 12. Wykres BTDC dla asfaltów klasy B w porównaniu z asfaltem klasy S (tego samego pochodzenia), wg [156]

Decydujący wpływ na właściwości reologiczne asfaltu ma jego budowa koloidalna [85,157]. Asfalty o strukturze żelu są twardsze, mają mniejszą ciągliwość i znacznie większą lepkość niż asfalty typu zolu, i charakteryzują się mniejszą wrażliwością na zmiany temperatury. Stwierdzono [157], że właściwości asfaltów zależą w mniejszym stopniu od zawartości składników o dużej masie cząsteczkowej niż od stopnia ich peptyzacji w roztworze koloidalnym.

Istnieje korelacja pomiędzy właściwościami a składem i strukturą asfaltu. Zwiększenie zawartości asfaltenów oraz wielkości micel asfaltenowych prowadzi do zwiększenia lepkości [158]. Podstawowy wskaźnik jakości asfaltów, tj. ich penetracja jest uzależniona od składu chemicznego w ten sposób, że dla prób o jednakowych temperaturach mięknięcia wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych powoduje zmniejszenie penetracji. Stwierdzono [159], że w obszarze stanu plastycznego ciągliwość asfaltu zwiększa się wraz ze zwiększaniem się zawartości żywic, a maleje ze zwiększaniem zawartości węglowodorów parafinowych. Dobra adhezja asfaltu do kruszywa jest uwarunkowana odpowiednio dużą zawartością składników polarnych [85]. O ile obecność struktur polarno-aromatycznych wpływa korzystnie na adhezję, o tyle zwiększenie zawartości połączeń nasyconych prowadzi do pogorszenia przyczepności [160].

Wartość penetracji mierzonej w temperaturze 25°C stanowi podstawę klasyfikacji asfaltów drogowych w Europie, podczas gdy w Stanach Zjednoczonych podział asfaltów drogowych opiera się głównie na ich lepkości. Corbett wykazał [161] korelację pomiędzy typem ropy a wydajnością asfaltu o określonej lepkości oraz jego właściwościami i składem grupowym (rysunek 13). Podział rop na 5 klas od A do E został dokonany na podstawie malejących wartości ciężaru właściwego w stopniach API, co oznacza przejście od rop lekkich (typ A) do najcięższych (typ E).



Rysunek 13. Zależność składu i właściwości asfaltu od typu ropy, wg [161]

### **III. CEL PRACY**

Głównym celem niniejszej pracy było poznanie zależności pomiędzy naturą chemiczną ropy naftowej oraz stosowaną metodą jej przeróbki na asfalty, a ich składem, strukturą chemiczną i budową koloidalną.

Praca miała również na celu zbadanie wpływu metody otrzymywania asfaltów na ich strukturę i właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu warunków utleniania, z uwagi na technologię produkcji asfaltów stosowaną w kraju. Wyniki tych badań będą pomocne w doborze odpowiedniego surowca do produkcji asfaltów drogowych oraz właściwych metod przeróbki wybranych surowców na asfalty.



## IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 1. Charakterystyka surowców do badań

Dokonano doboru surowców do badań kierując się ich charakterem chemicznym. Przebadano pięć rop naftowych o zróżnicowanych właściwościach i składzie chemicznym, a mianowicie ropę Brent-blend, irańską, arabską, uralską oraz wenezuelską. Trzy pierwsze ropy przerabiane były okresowo w rafineriach krajowych, natomiast ropa uralska jest w Polsce głównym surowcem rafineryjnym. Ropa wenezuelska znana jest w świecie jako typowy surowiec do produkcji asfaltów.

Zbadano niektóre właściwości fizykochemiczne i skład ww. rop naftowych. W celu określenia ich typu chemicznego zastosowano metodę UOP oraz metodę Amerykańskiego Biura Górniczego (U.S.Bureau of Mines).

Zgodnie z metodą UOP, klasyfikacji rop dokonuje się w oparciu o wartości wskaźnika K, który oblicza się ze wzoru [162]:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{d} \quad /1/$$

gdzie:  $T_B$  - średnia temperatura wrzenia ropy w stopniach Rankina

(stopień Rankina=stopień Fahrenheita+460),

d - gęstość w 60°F (15°C).

Jako średnią temperaturę wrzenia ropy przyjmuje się temperaturę oddestylowania 50% objętościowych składników. Dla rop parafinowych wartość wskaźnika K mieści się w zakresie 12,5-13, dla parafinowo-naftenowych 11-12,5 a dla naftenowych 10-11 [163]. Metoda UOP jest najczęściej stosowaną metodą klasyfikacji rop naftowych.

Zgodnie z metodą Amerykańskiego Biura Górniczego (U.S.Bureau of Mines) oblicza się indeks korelacji CI ze wzoru [164]:

$$CI = 473,7d - 456,8 + \frac{48640}{K} \quad /2/$$

gdzie: K-średnia temperatura wrzenia ropy w Kelvinach.

Dla rop parafinowych indeks korelacji mieści się w zakresie 0-15, dla parafinowo-naftenowych od 15 do 50, zaś ropy naftenowe mają CI większy od 50 [165].

Niektóre właściwości, skład oraz wskaźniki charakteryzujące typ chemiczny analizowanych rop zamieszczono w tabeli 6.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 6, ropa wenezuelska ma charakter naftenowy a pozostałe cztery surowce są typu parafinowo-naftenowego. W oparciu o wartości liczby Conradsona i ciężaru właściwego w °API, ropy o liczbie Conradsona wyższej od 7 i ciężarze właściwym poniżej 20°API zaliczane są do ciężkich [162]. Ocena analizowanych rop w oparciu o wartości wymienionych dwóch wielkości, pozwala zaliczyć ropę wenezuelską do rop ciężkich, podczas gdy pozostałe surowce można uznać za lekkie. Najlżejsza z nich jest ropa Blent-blend. Spośród surowców tego samego typu ma ona najbardziej parafinowy charakter, na co wskazuje wysoka zawartość parafiny. Ropa ta charakteryzuje się znacznie niższą zawartością asfaltenów niż pozostałe ropy tego samego typu chemicznego oraz najmniejszą pozostałością po koksowaniu i zawartością siarki. Ropa uralska i irańska wykazują znaczne podobieństwa we właściwościach i składzie, jednakże ropa uralska wyróżnia się mniejszą zawartością parafiny. Spośród badanych surowców typu parafinowo-naftenowego ropa arabska jest najcięższa i ma największą zawartość siarki, asfaltenów oraz najwyższą liczbę Conradsona. Wartość indeksu korelacji (CI) ropy arabskiej wskazuje na jej bardziej aromatyczny charakter w porównaniu z pozostałymi surowcami tego samego typu chemicznego.

Tabela 6. Charakterystyka surowców na podstawie badań własnych oraz literatury [166,167].

Rodzaj oznaczenia	Rodzaj ropy				
	<i>Brent-blend</i>	<i>Irańska</i>	<i>Uralska</i>	<i>Arabska</i>	<i>Wenezuelska</i>
Gęstość w 15°C, kg/m <sup>3</sup>	842,1	857,7	857,5	863,8	983,6
Ciężar właściwy, °API	36,5	33,5	33,5	32,5	12,3
Pozostałość po koksowaniu, %m/m	2,61	5,23	4,62	5,42	12,6
Temperatura oddestylowania 50%obj. składników ropy, °C	280	296	306	304	318
Zawartość parafiny, %m/m	4,94	3,11	2,02	3,01	0,25
Zawartość siarki, %m/m	0,69	1,42	1,21	1,67	2,46
Zawartość asfaltenów, %m/m	0,54	1,50	1,34	1,95	9,71
Wskaźniki charakteryzujące ropę:					
-wskaźnik K	11,87	11,76	11,87	11,73	10,38
-indeks korelacji CI	30,1	34,9	33,5	36,7	91,4

Po wnikliwym przeanalizowaniu właściwości oraz składu przebadanych rop naftowych, do dalszych badań wybrano trzy surowce: ropę Brent-blend, uralską oraz wenezuelską. O wyborze ropy Brent-blend zdecydował fakt, że spośród analizowanych rop ma ona charakter najbardziej zbliżony do parafinowego. Ropa uralska jest typową ropą parafinowo-naftenową, a ponadto stanowi główny surowiec dla krajowego przemysłu rafineryjnego. Ropę wenezuelską wybrano do dalszych badań ze względu na jej zdecydowanie naftenowy charakter i wynikające stąd różnice we właściwościach i składzie w porównaniu z pozostałymi, przebadanymi ropami naftowymi.

Ponieważ podstawowym surowcem stosowanym w Polsce do produkcji asfaltów jest ropa uralska, część badań wykonano wyłącznie na tym surowcu. Jako surowiec w badaniach wpływu warunków utleniania na skład i strukturę asfaltów stosowano pozostałość po destylacji próżniowej tej ropy (gudron), wyprodukowaną w Zakładach Petrochemia S.A. w Płocku.

## **2. Dobór metod wytwarzania asfaltów.**

Większość rop występujących w przyrodzie może stanowić surowiec wyjściowy do produkcji asfaltu pod warunkiem doboru właściwej metody przeróbki. Najbardziej odpowiednie do tego celu są ropy naftenowe, o dużej zawartości ciężkich składników (powyżej 25%) wchodzących w skład pozostałości. Są to np. ropy: meksykańska, wenezuelska, Athabasca.

Jak już nadmieniono wcześniej, w Polsce głównym surowcem do produkcji asfaltów jest ropa uralska, typu parafinowo-naftenowego. Pozostałości po destylacji próżniowej tej ropy, produkowane w krajowych rafineriach, są zbyt miękkie, aby mogły być zastosowane bezpośrednio jako asfalty w drogownictwie, a tym bardziej dla celów przemysłowych.

Ponieważ instalacje do destylacji próżniowej znajdujące się w rafineriach krajowych nie są wyposażone w przeparniki asfaltowe, to w celu otrzymania asfaltów z tej pozostałości poddaje się ją utlenianiu metodą periodyczną lub ciągłą. Badania asfaltów gatunku D70, wytworzonych czterema różnymi metodami z ropy romaszkinińskiej o charakterze chemicznym podobnym do ropy uralskiej, wykazały [15], że najlepszymi właściwościami odznaczał się asfalt destylacyjny.

W celu zbadania wpływu metody wytwarzania asfaltów na ich strukturę chemiczną i koloidalną oraz na właściwości, wytworzono próbki asfaltów destylacyjnych i utlenionych tego samego gatunku D70. Asfalty destylacyjne i utlenione otrzymano z rop o różnej naturze chemicznej, których właściwości i skład zostały omówione w punkcie 1 części doświadczalnej.

## **2.1. Otrzymywanie asfaltów destylacyjnych**

Sposób otrzymywania asfaltów destylacyjnych z ropy uralskiej i Brent-blend różnił się nieco od metody wytwarzania asfaltu destylacyjnego z ropy wenezuelskiej. Ropę uralską oraz Brent-blend destylowano pod ciśnieniem atmosferycznym do temperatury 200°C, a następnie pod obniżonym ciśnieniem w obecności przegrzanej pary wodnej, do momentu uzyskania produktu o penetracji ok. 70 dmm. Ze względu na to, że ropa wenezuelska nie zawierała składników o temperaturze wrzenia poniżej 200°C, podczas otrzymywania asfaltu destylacyjnego z tej ropy pominięto destylację pod ciśnieniem atmosferycznym. Asfalt destylacyjny z ropy wenezuelskiej otrzymano poprzez jej destylację pod obniżonym ciśnieniem w obecności przegrzanej pary wodnej, do uzyskania produktu o penetracji ok. 70 dmm.

Destylację ww. rop prowadzono w aparaturze wielkolaboratoryjnej przedstawionej na rysunku 14. Wodę z biurety (1) doprowadzano za pomocą pompy dozującej (2) do wytwornicy pary wodnej (3). Przegrzaną parę wodną o żądanej temperaturze wprowadzano do kotła w ilości 70 g/godz·kg.

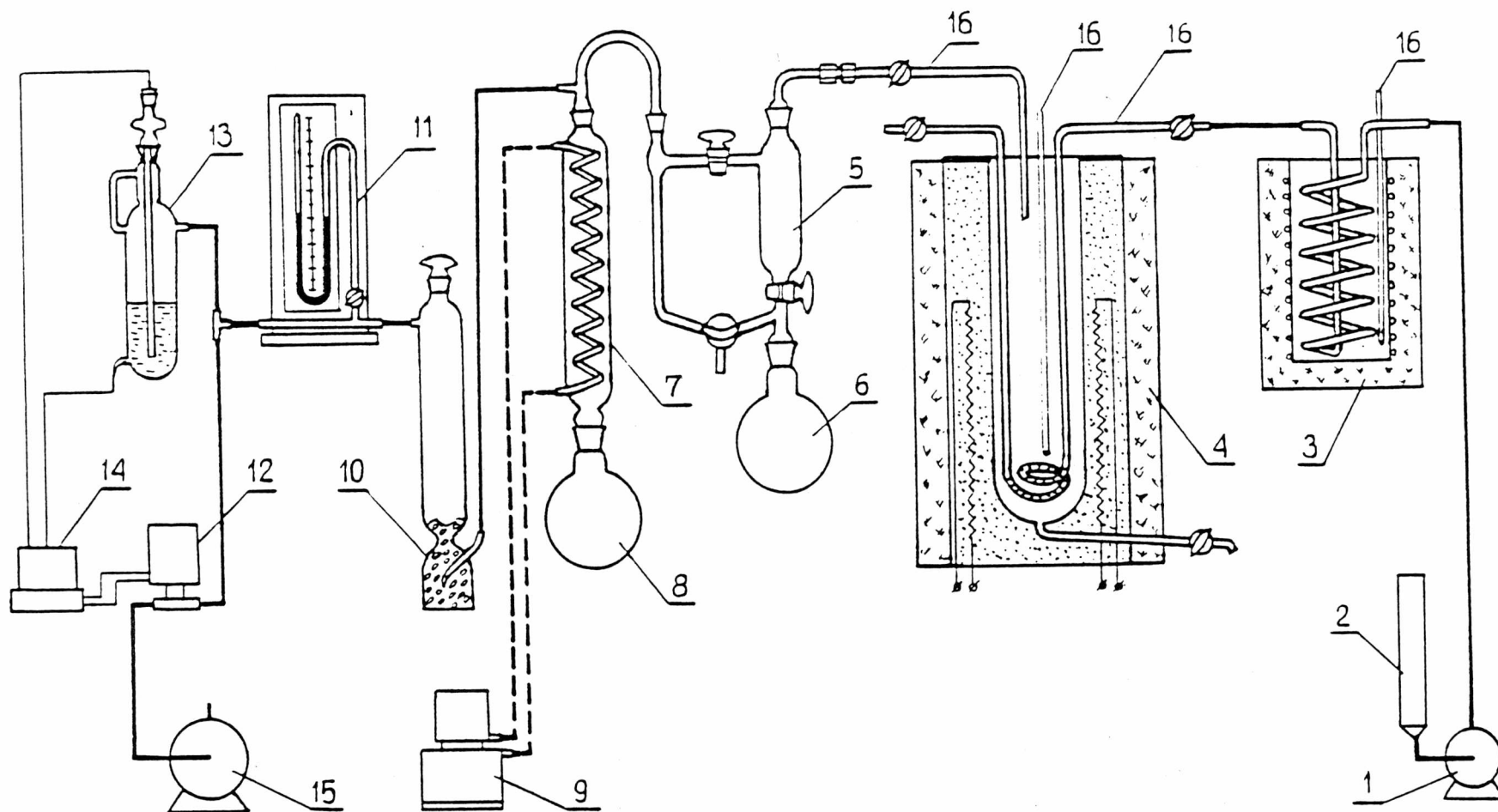
Lotne produkty destylacji oraz para wodna były oziębiane w chłodnicach (5,7) i odprowadzane odpowiednio do odbieralników (6,8). Aby zapobiec absorpcji resztek nie wykroplonych składników w oleju znajdującym się w pompie próżniowej, zatrzymywano je w płuczce (10) wypełnionej wyprażonymi sitami molekularnymi, dzięki czemu można było utrzymać odpowiednio niskie ciśnienie. Układ złożony z zaworu elektromagnetycznego (12), manostatu (13) i przekaźnika elektronicznego (14) zapewniał utrzymanie stałej wartości próżni.

Parametry oraz bilans procesu destylacji przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Warunki procesu destylacji różnych rop oraz wydajności asfaltów gatunku D70.

<b>Rodzaj ropy</b>	<b>Temperatura w kotle, °C</b>	<b>Temperatura pary wodnej, °C</b>	<b>Średnie ciśnienie, hPa</b>	<b>Wydajność asfaltu, %m/m</b>
<i>Brent-blend</i>	350	380	20	16,0
<i>Uralska</i>	350	375	20	21,0
<i>Wenezuelska</i>	294	300	20	80,3

Z danych zamieszczonych w tabeli 7 wynika, że z ropy wenezuelskiej uzyskuje się 4 do 5-krotnie więcej asfaltu gatunku D70 niż z pozostałych dwóch rop.



Rysunek 14. Schemat aparatury do destylacji z parą wodną

- (1) pompka dozująca, (2) biureta, (3) wytwornica pary wodnej, (4) uniwersalny kocioł do destylacji lub utleniania, (5) chłodnica destylatu, (6) odbieralnik destylatu, (7) wykrapacz wody, (8) odbieralnik wody, (9) ultratermostat, (10) płuczka wypełniona sitami molekularnymi, (11) manometr rtęciowy, (12) zawór elektromagnetyczny, (13) manostat, (14) przekaźnik elektroniczny, (15) pompa próżniowa, (16) termopary

## 2.2. Wytwarzanie asfaltów utlenionych

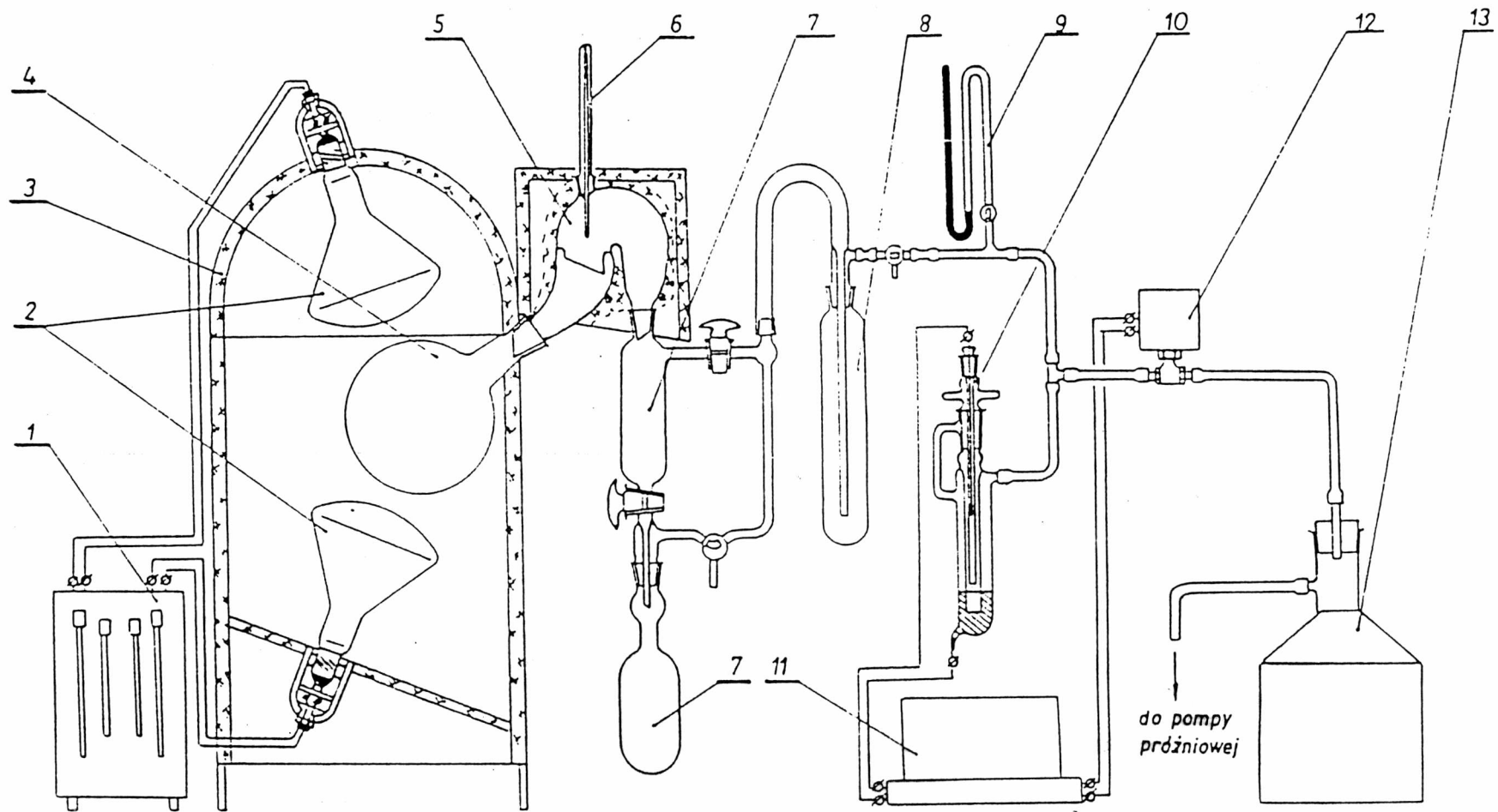
Próbki asfaltów utlenionych gatunku D70 otrzymano poddając utlenianiu pozostałości po destylacji rop naftowych. Sposób otrzymania asfaltów utlenionych z rop uralskiej i Brent-blend różnił się, podobnie jak w przypadku otrzymywania asfaltów destylacyjnych, od metody wytwarzania odpowiedniego asfaltu z ropy wenezuelskiej. Spowodowane to było znacznie większą lepkością i mniejszym udziałem lekkich składników w tym ostatnim surowcu.

Ropy uralską oraz Brent-blend destylowano pod ciśnieniem atmosferycznym do temperatury 200°C, a następnie pod obniżonym ciśnieniem wynoszącym ok. 35Pa, w celu uzyskania pozostałości o temperaturze wrzenia powyżej 520°C (w przeliczeniu na ciśnienie atmosferyczne). Sposób destylacji ropy wenezuelskiej różnił się tym od wyżej opisanego, że ropę destylowano od początku pod obniżonym ciśnieniem do temperatury 350°C (w przeliczeniu na ciśnienie atmosferyczne). Pozostałość z ropy wenezuelskiej, wytworzona w tych warunkach, odpowiadała w przybliżeniu penetracją pozostałościom o temperaturze wrzenia powyżej 520°C, otrzymanym z rop uralskiej i Brent-blend.

Destylację atmosferyczną i próżniową rop prowadzono w aparaturze laboratoryjnej przedstawionej na rysunku 15.

Pozostałości po destylacji próżniowej wszystkich trzech rop poddano utlenieniu. Utlenianie prowadzono w temperaturze ok. 200°C. Powietrze wprowadzano do pozostałości poprzez barbotkę, z szybkością 100 l/godz·kg, w czasie pozwalającym na uzyskanie produktu o penetracji ok. 70 dmm.





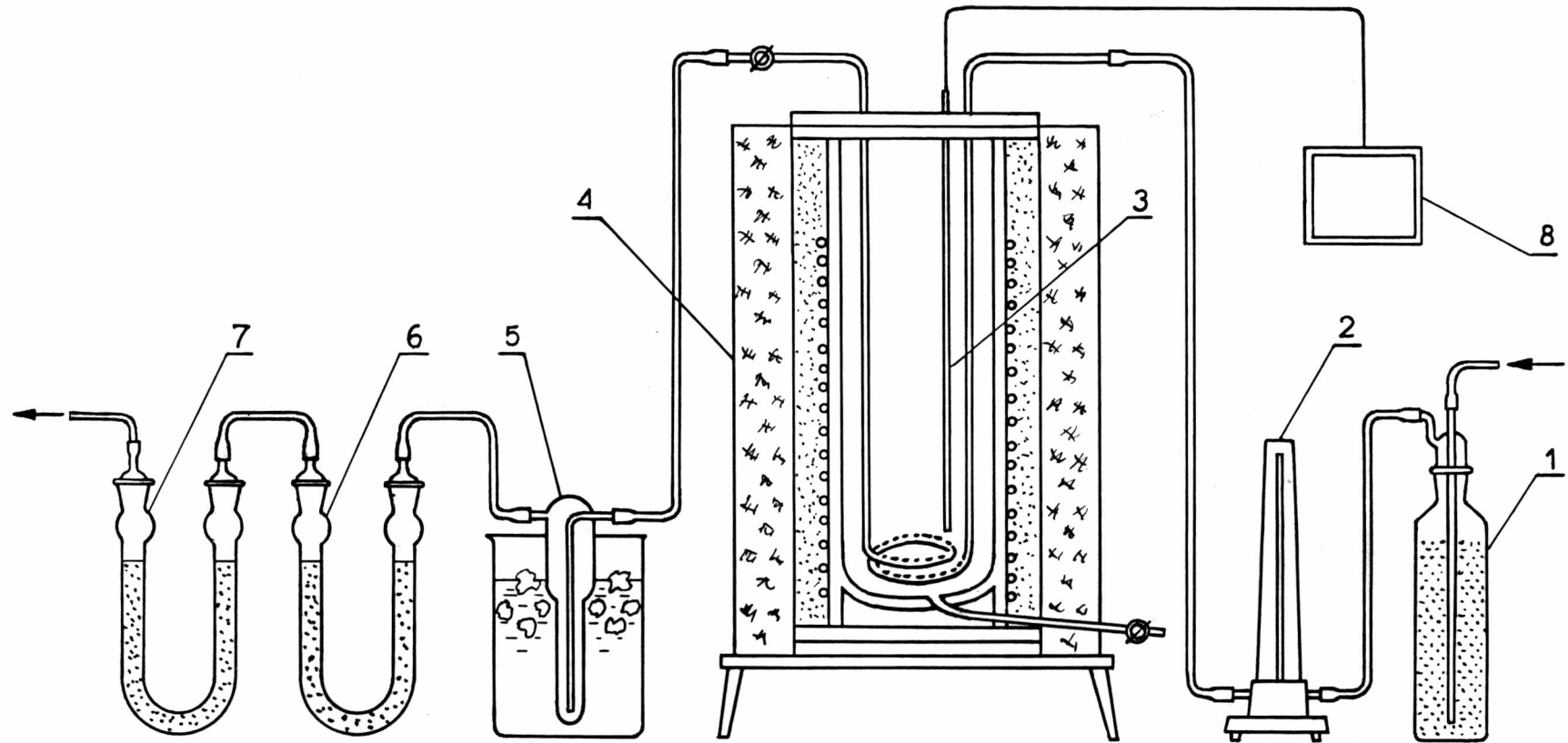
Rysunek 15. Schemat aparatury do destylacji próżniowej

- (1)-autotransformator, (2)- napromienniki, (3)- osłona, (4)-kolba destylacyjna, (5)-deflegmator, (6)-termometr, (7)-odbieralnik, (8)- wykrapacz par, (9)-manometr, (10)- manostat, (11)- wyłącznik elektroniczny, (12)-zawór elektromagnetyczny, (13)- naczynie wyrównawcze

### **2.3. Przygotowanie próbek do badania wpływu czasu utleniania na skład i strukturę chemiczną asfaltu**

Surowiec do badań stanowiła pozostałość po destylacji próżniowej ropy uralskiej, wyprodukowana w Zakładach Petrochemia S.A. w Płocku. Pozostałość tą poddano utlenianiu przez okres 70-ciu godzin. Zastosowano warunki zbliżone do utrzymywanych w krajowych instalacjach rafineryjnych podczas utleniania gudronu na asfalty. Temperatura utleniania wynosiła ok. 200°C a przepływ powietrza 100 l/godz·kg. Utlenianie prowadzono w aparaturze wielkolaboratoryjnej przedstawionej na rysunku 16. Powietrze z butli przepuszczano przez płuczkę z wyprażonymi sitami molekularnymi 5A w celu usunięcia wilgoci a następnie wprowadzano do kotła wypełnionego pozostałością podgrzaną do temperatury ok. 200°C. Lotne produkty utleniania przepuszczano przez płuczkę z wyprażonymi sitami molekularnymi 5A w celu usunięcia wilgoci, a następnie wprowadzano do kotła wypełnionego pozostałością podgrzaną do temperatury ok. 200°C. Lotne produkty utleniania poddawano ochłodzeniu poprzez wprowadzanie ich do łapacza kropeł zanurzonego w lodzie. Cięższe węglowodory oraz woda ulegały wykropleniu. Resztki nie skroplonej pary wodnej oraz niezidentyfikowane produkty lotne absorbowano w nadchloranie magnezu. Pozostałe składniki lotne, głównie dwutlenek węgla, ulegały absorpcji w askarycie. Lekkie produkty gazowe, które nie uległy wykropleniu i nie zostały zaabsorbowane w płuczkach wypełnionych nadchloranem magnezu i askarytem, opuszczały układ wraz z powietrzem. Łapacz kropeł oraz płuczki ważono po 2, 5, 10, 20, 40, 60 i 70 godzinach utleniania. W tych samych odstępach czasu pobierano z reaktora stały produkt w celu wykonania jego analizy.

Całkowity bilans procesu utleniania gudronu przedstawiono w tabeli 8.



Rysunek 16. Schemat aparatury do otrzymywania asfaltów utlenionych

- (1) płuczka wypełniona sitami molekularnymi, (2) rotametr, (3) kieszeń termopary, (4) oksydator, (5) wykrapacz kropel, (6) U-rurka wypełniona nadchloranem magnezu, (7) U-rurka wypełniona askarytem, (8) termoregulator, (9) autotransformator

Tabela 8. Bilans procesu utleniania gudronu.

Surowiec	Wydajność produktów	
	g	%m/m
Wsad do utleniania	1738,4	
Produkty stałe (asfalty utlenione)	1527,7	87,9
Produkty lotne wykroplone lub zaabsorbowane w płuczkach	104,3	6,0
Straty oraz niezaabsorbowane produkty lotne	106,0	6,1

Wskutek pobierania z kotła próbek do analizy ilość utlenianego surowca zmniejszała się. W obliczeniach wydajności lotnych produktów utleniania gudronu uwzględniono zmniejszoną ilość pozostałości w kotle. W tabeli 9 przedstawiono zmianę wydajności lotnych produktów utleniania gudronu w miarę przebiegu procesu.

Tabela 9. Zmiana wydajności lotnych produktów utleniania gudronu z czasem trwania procesu

Czas, godz	Wydajność produktu, w przeliczeniu na wsad w kotle, %m/m						
	2	5	10	20	40	60	70
Produkty wykroplone w łapaczu kropel	0,055	0,054	0,083	0,054	0,310	0,428	0,732
Produkty zaabsorbowane w płuczce z nadchloranem magnezu	0,229	0,387	0,490	0,732	0,972	1,143	1,282
Produkty zaabsorbowane w płuczce z askarytem	0,120	0,328	0,565	0,990	2,304	3,345	3,983
Całkowita ilość produktów lotnych	0,404	0,769	1,138	1,776	3,896	4,916	5,997

### 3. Badanie właściwości otrzymanych asfaltów

Wprawdzie głównym celem niniejszej pracy było określenie wpływu charakteru chemicznego ropy naftowej oraz sposobu otrzymywania z niej asfaltów na strukturę chemiczną i koloidalną tych produktów, jednak podstawowym kryterium oceny przydatności asfaltów w drogownictwie są ich właściwości. Dlatego uznano za niezbędne zbadanie właściwości otrzymanych asfaltów i znalezienie korelacji pomiędzy ich budową chemiczną oraz koloidalną a tymi właściwościami.

#### 3.1. Metody badań

Penetrację, temperaturę mięknięcia, temperaturę łamliwości oraz ciągliwość asfaltów oznaczano metodami wg polskich norm.

Penetrację asfaltów mierzono w trzech temperaturach w celu wyznaczenia indeksu penetracji (IP) ze wzoru:

$$IP = \frac{20 - 500A}{1 + 50A} \quad /3/$$

gdzie:

$$A = \frac{d \log pen}{dT} \quad /4/$$

Lepkość asfaltu oznaczano w aparacie rotacyjnym Rotovisco RV20 firmy Haake. Wykonywano pomiary naprężenia ścinającego ( $\tau$ ) w zależności od szybkości ścinania (D). Lepkość ( $\eta$ ) obliczano ze wzoru:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad /5/$$

Lepkość asfaltów mierzono w zakresie temperatur od 60 do 135°C.

Zawartość parafiny w asfalcie oznaczono metodą wg polskiej normy.

W celu symulacji procesu starzenia asfaltu zastosowano laboratoryjną metodę odparowania asfaltu, wg polskiej normy BN-70/05337-04 zgodnej z normą amerykańską ASTM D-1754 (TFOT). Zbadano zmiany niektórych właściwości w wyniku starzenia, a mianowicie zmianę penetracji i temperatury mięknięcia, ciągliwość, temperaturę łamliwości oraz lepkość.

Na podstawie wartości lepkości asfaltu przed i po jego starzeniu, oznaczonej w temperaturze 60°C, obliczono wskaźnik stwardnienia (WS) ze wzoru:

$$WS = \frac{\eta_{60 \text{ po starzeniu}}}{\eta_{60 \text{ przed starzeniem}}} \quad /6/$$

Zastosowane w niniejszej pracy metody badań właściwości asfaltów zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Metody badań właściwości asfaltów.

<b>Właściwość asfaltu</b>	<b>Metoda badania</b>
Penetracja	PN-84/C-04134
Temperatura mięknięcia PiK	PN-73/C-04021
Ciągliwość	PN/85-C-04132
Temperatura łamliwości	PN-89/C-04130
Lepkość dynamiczna	Pomiar w aparacie rotacyjnym
Zawartość parafiny	PN-91/C-04109
Odparowalność	BN-70/05337-04

### 3.2. Porównanie właściwości asfaltów destylacyjnych i utlenionych

Asfalty destylacyjne i utlenione gatunku D 70 otrzymane z ropy Brent-blend, uralskiej i wenezuelskiej zostały poddane analizie. Właściwości tych asfaltów zestawiono w tabeli 11.

Z danych przedstawionych w tabeli 11 wynika, że asfalty destylacyjne mają niższą temperaturę mięknienia, mniejszą lepkość oraz wyższą temperaturę łamliwości niż asfalty utlenione tego samego gatunku. Wszystkie przebadane asfalty destylacyjne spełniały jednak wymagania polskich norm względem tego gatunku asfaltu. Asfalty destylacyjne odznaczają się lepszą ciągliwością niż asfalty utlenione, i to zarówno w temperaturze 25°C jak i w niższej temperaturze (15°C). Jest to szczególnie wyraźne w przypadku asfaltów z ropy Brent-blend, o najbardziej parafinowym charakterze. O ile asfalt utleniony z tej ropy wykazuje znikomą ciągliwość (tylko 8 cm w 25°C), to odpowiedni asfalt destylacyjny ma ciągliwość większą od 100 cm, nawet w temperaturze 15°C.

Indeksy penetracji wszystkich analizowanych asfaltów mieszczą się w przedziale wartości optymalnych, tj. pomiędzy -1 a +1. Dla większości próbek mają one wartości zbliżone do 0. Najniższy indeks penetracji ma asfalt destylacyjny z ropy Brent-blend o IP równym -0,92, co świadczy o tym, że jego budowa jest najbardziej, spośród badanych asfaltów, zbliżona do typu zolu. Odwrotnie, asfalt utleniony z ropy wenezuelskiej, o indeksie penetracji +0,99, ma budowę zbliżoną do typu żelu. Wszystkie asfalty utlenione charakteryzują się wyższymi wartościami indeksów penetracji niż odpowiednie asfalty destylacyjne.

Dla asfaltów utlenionych obserwuje się mniejsze niż dla asfaltów destylacyjnych zmiany we właściwościach podczas ich starzenia w laboratorium. Można to tłumaczyć faktem, iż w przypadku tych pierwszych

Tabela 11. Właściwości asfaltów destylacyjnych i utlenionych gatunku D 70 otrzymanych z rop różnego pochodzenia

WŁAŚCIWOŚĆ	ASFALT BRENT-BLEND		ASFALT URALSKI		ASFALT WENEZUELSKI	
	destylacyjny	utleniony	destylacyjny	utleniony	destylacyjny	utleniony
Penetracja w 25°C, dmm	73	68	72	73	72	71
Indeks penetracji ( IP)	-0,92	+0,25	+0,16	+0,02	-0,16	+0,99
Temperatura mięknięcia, °C	45,0	54,0	46,0	46,5	48,0	52,0
Ciągliwość, cm:						
w 25°C	>100	8	>100	>100	>100	>100
w 15°C	>100	4	>100	48	>100	>100
Temperatura łamliwości, °C	-7	-24	-9	-21	-10	-12
Lepkość w 60°C, Pa·s	148	1275	207	440	372	715
Zawartość parafiny, %m/m	1,86	2,28	1,16	1,38	0,22	0,43
Zmiana masy po starzeniu, %m/m	-0,01	-0,02	+0,02	+0,01	-0,10	-0,10
Zmiany właściwości po starzeniu:						
-wzrost temperatury mięknięcia, °C	+9,0	+4,0	+8,0	+3,0	+6,5	+6,5
-zmiana penetracji, %	60	37	46	32	42	34
-lepkość w 60°C, Pa·s	607	6 000	4 000	2 000	875	2 340
-ciągliwość w 25°C, cm	>100	-	>100	70	>100	51
-temperatura łamliwości, °C	-6	-23	-8	-20	-8,5	-10,5
Wskaźnik stwardnienia ( WS )	4,1	4,7	29,0	4,5	2,4	3,3



oddziaływanie tlenu w podwyższonej temperaturze miało miejsce już podczas ich otrzymywania. Wyjątek stanowi asfalt utleniony z ropy wenezuelskiej, który wykazuje większe zmiany podczas starzenia niż odpowiedni asfalt destylacyjny. Ciagliwość wszystkich asfaltów utlenionych zmniejsza się w wyniku ich starzenia, podczas gdy ciagliwość asfaltów destylacyjnych pozostaje nadal wysoka ( powyżej 100 cm ). Temperatury łamliwości wzrastają wskutek starzenia o ok. 1°C, niezależnie od typu chemicznego asfaltu i metody jego otrzymywania.

Reasumując, z ropy naftenowej jaką jest ropa wenezuelska można otrzymać zarówno asfalt destylacyjny jak i utleniony o właściwościach optymalnych dla tego gatunku ( D70 ) [168]. Asfalt utleniony z tego surowca jest jednak, bardziej niż destylacyjny, podatny na starzenie, w związku z czym wydaje się korzystniejsze produkowanie z surowca naftenowego asfaltów wyłącznie metodą destylacyjną, zwłaszcza, że unika się w ten sposób dodatkowego utleniania pozostałości. Z ropy parafinowo-naftenowej, jaką jest ropa uralska, otrzymuje się lepszy asfalt utleniony niż destylacyjny ( gatunku D70 ) z wyjątkiem ciagliwości w temperaturze 15°C oraz ciagliwości asfaltu po jego starzeniu. Z ropy Brent-blend, o charakterze zbliżonym do parafinowego, można otrzymać asfalt destylacyjny gatunku D70 o zadowalających właściwościach, podczas gdy asfalt utleniony z tego surowca ma ciagliwość wynoszącą zaledwie kilka centymetrów, a jego lepkość jest zbyt wysoka, co dyskwalifikuje ten produkt jako lepiszcze dla drogownictwa.

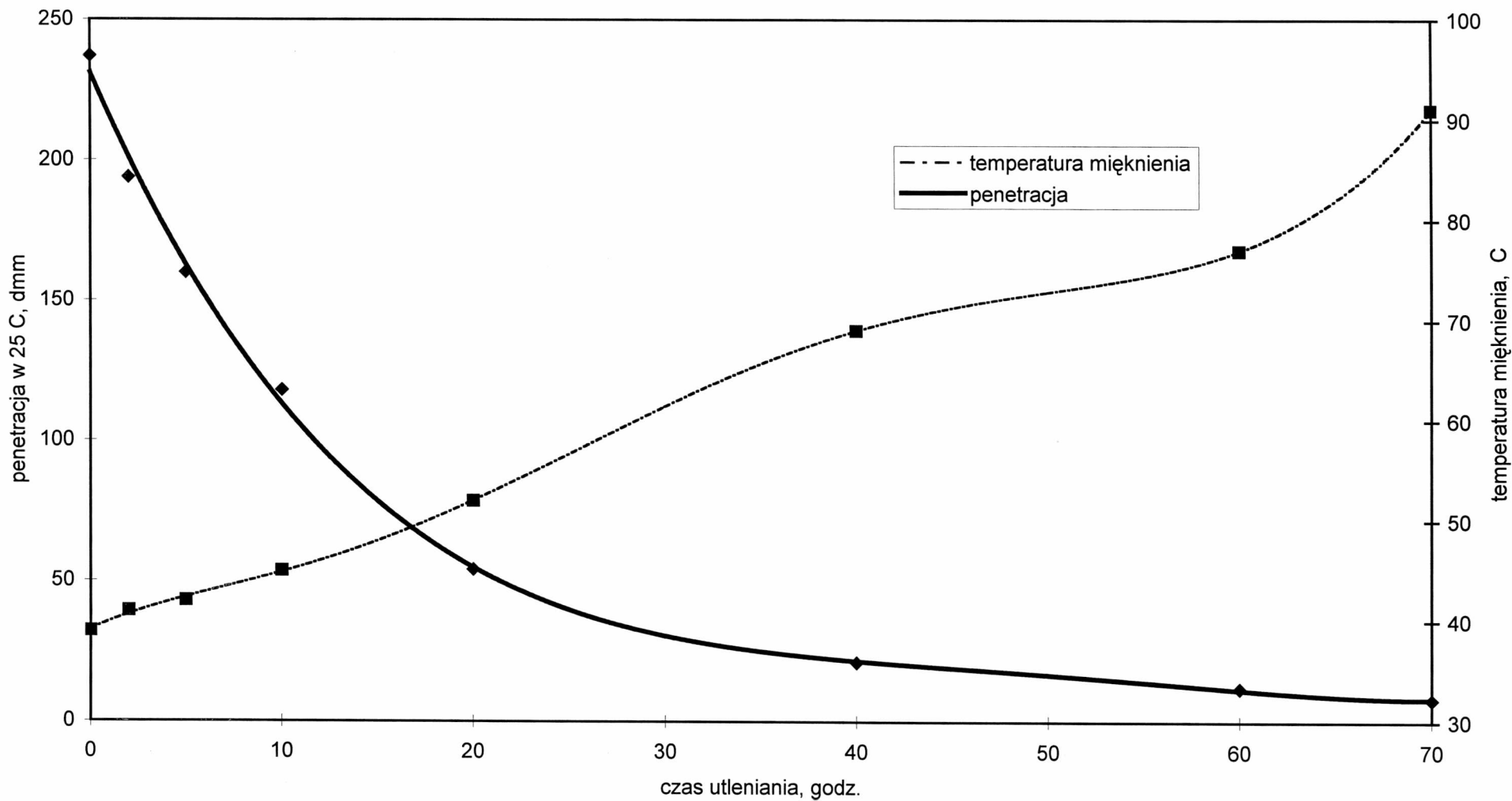
### 3.3. Wpływ czasu utleniania na właściwości asfaltów

Zbadano właściwości asfaltów o zróżnicowanym stopniu utlenienia, otrzymanych w wyniku utleniania gudronu w czasie od 2 do 70 godzin. Właściwości tych prób asfaltów oznaczono metodami opisanymi w pkt. 3.1., z tym wyjątkiem, że nie poddawano ich starzeniu, bowiem zmiany zachodzące w asfaltach w czasie ich długotrwałego utleniania są większe od tych, które mają miejsce podczas ich symulowanego starzenia w laboratorium. W przypadku asfaltów otrzymanych w wyniku utleniania gudronu przez 40 godzin i dłużej nie było możliwe zmierzenie ich lepkości w temperaturze 60°C ze względu na jej bardzo wysoką wartość. Dla tych prób wartości lepkości w 60°C wyznaczono z wykresu logarytm lepkości–temperatura, sporządzonego na podstawie wyników pomiarów lepkości w temperaturach powyżej 60°C.

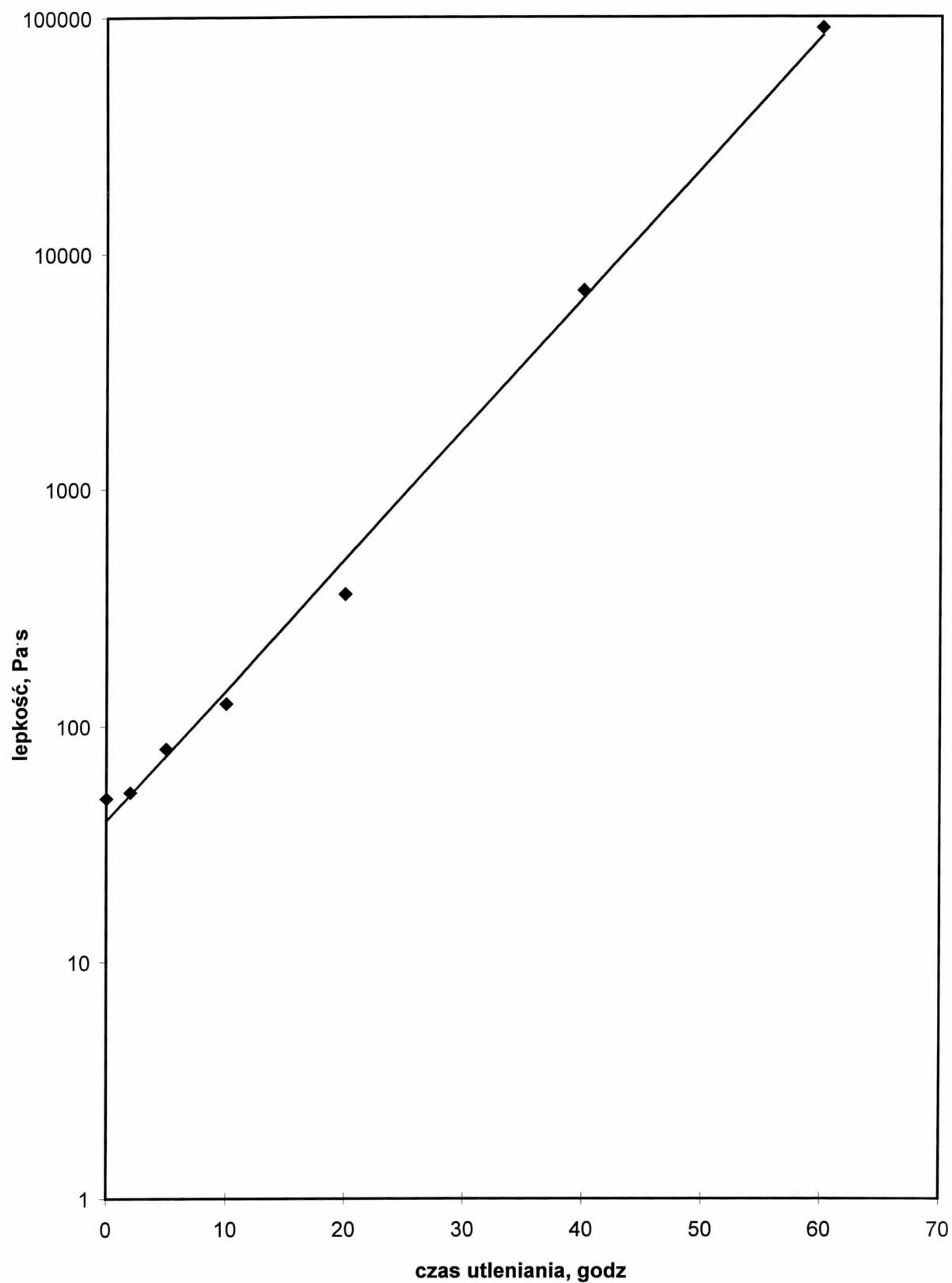
Z analizy zmian właściwości gudronu podczas jego utleniania na asfalty wynika (tab.12, rys.17), że penetracja zmieniła się w największym stopniu podczas pierwszych 20 godzin utleniania. Po tym czasie zmniejszyła się z wyjściowej 237 dmm do 54 dmm, co odpowiada penetracji asfaltu gatunku D50. Temperatura mięknięcia wzrasta wraz z czasem utleniania w sposób nierównomierny (rys.17). W ciągu pierwszych 40 godzin obserwuje się w przybliżeniu jej jednostajny wzrost, w następnych dwudziestu godzinach zmienia się w znacznie mniejszym stopniu, a między 60-tą a 70-tą godziną osiąga największy przyrost. Temperatura łamliwości zwiększa się wraz z czasem utleniania osiągając wartość dodatnią po 70 godzinach. Lepkość, odwrotnie niż penetracja, wzrasta znacznie szybciej w dalszej fazie utleniania (rysunek 18).

Tabela 12. Zmiana właściwości ciężkiej pozostałości z czasem jej utleniania

Właściwość	Czas utleniania, godz							
	0	2	5	10	20	40	60	70
Penetracja w 25°C, dmm	237	194	160	118	54	21	12	8
Indeks penetracji	-2,0	-1,7	-1,5	-1,4	-0,9	0,0	+0,5	+3,3
Temperatura łamliwości, °C	-17	-16	-15	-13	-10	-6	0	+3
Temperatura mięknięcia, °C	39	41	42	45	52	69	77	91
Ciągliwość, cm:								
w 25°C	-	-	-	>100	>100	11	6	2
w 15°C	-	-	-	>100	>100	-	-	-
Lepkość w 60°C, Pa·s	49	52	80	125	361	7 000	90 000	-
Zawartość parafiny, %m/m	2,02	1,73	1,58	1,17	0,95	0,90	0,52	0,16



Rysunek 17. Zmiana penetracji i temperatury mięknienia asfaltu z czasem utleniania



**Rysunek 18. Zmiana lepkości asfaltu z czasem utleniania**

Reasumując, w wyniku 20-godzinnego utleniania otrzymano produkt odpowiadający jakością asfaltowi gatunku D50, który odznacza się wysoką ciągliwością oraz optymalną lepkością i temperaturą mięknięcia. Można zatem uznać, że uzyskano bardzo dobry asfalt tego gatunku. Produkty otrzymane w wyniku utleniania pozostałości przez okres dłuższy niż 20 godzin mają właściwości dyskwalifikujące je jako lepiszczce dla drogownictwa. Są one kruche i nie wykazują plastyczności. Przykładowo, zwiększenie czasu utleniania z dwudziestu do czterdziestu godzin spowodowało obniżenie ciągliwości asfaltu z wartości pow. 100 cm do 11 cm oraz 20-krotne zwiększenie jego lepkości.

Z analizy właściwości produktów utleniania pozostałości po destylacji próżniowej ropy uralskiej wynika, że optymalny czas utleniania pozostałości o penetracji mieszczącej się w zakresie 200–250 dmm wynosi od 10 do 20 godzin, w zależności od żądanej twardości asfaltu. Podane czasy utleniania należy traktować jako orientacyjne, bowiem będą one uzależnione od szybkości przepływu powietrza i konstrukcji instalacji do utleniania.

#### **4. Skład chemiczny asfaltów**

Ze względu na bardzo złożoną budowę chemiczną asfaltu, jego rozdzielanie na pojedyncze związki nie jest możliwe przy użyciu znanych metod. Badanie struktury chemicznej tak skomplikowanego układu, jakim jest asfalt, metodami instrumentalnymi stosowanymi w analizie strukturalnej indywidualnych związków lub ich prostych mieszanin, jest nieefektywne. Dlatego badanie struktury chemicznej asfaltu jest poprzedzone zazwyczaj jego rozdzieleniem na frakcje, zwane składnikami grupowymi. Najczęściej rozdziela się asfalt na 4 składniki grupowe. Dopiero te składniki poddaje się badaniom różnymi metodami w celu zdefiniowania ich struktury chemicznej.

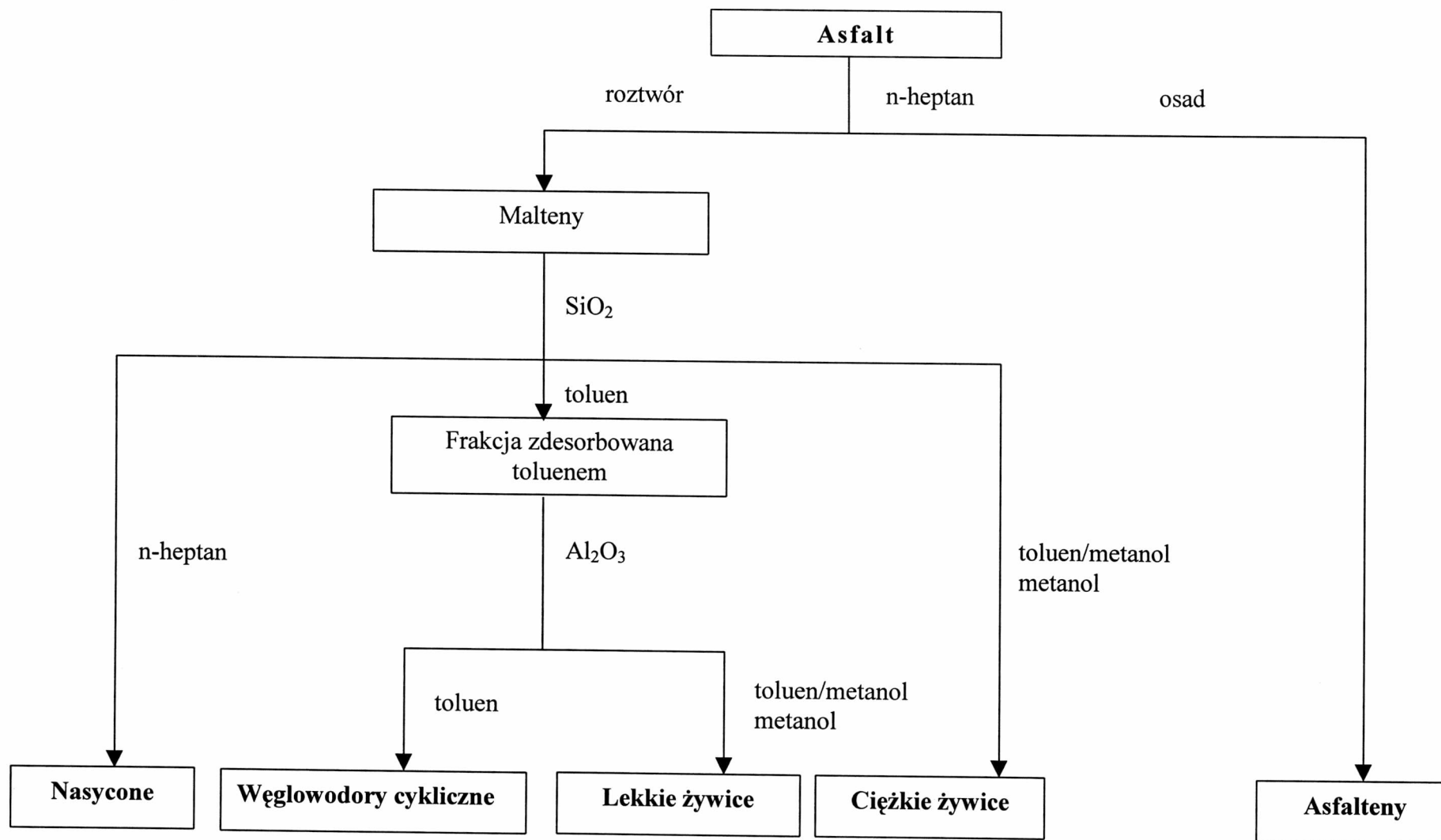
## 4.1. Skład grupowy

### 4.1.1. Metoda badań

Skład grupowy asfaltów badano metodą opracowaną przy współudziale autorki niniejszej rozprawy. Metoda ta polega na rozdzieleniu asfaltu na pięć składników grupowych. Opracowana metoda została przedstawiona schematycznie na rysunku 19.

Naważkę asfaltu o masie ok. 2,5g zadawano 40-krotną ilością n-heptanu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną, mieszając, aż do rozpuszczenia. Wzajemne proporcje n-heptanu i pozostałości dobrano na podstawie danych literaturowych [10], z których wynika, że ilość n-heptanu użytego do wytrącania asfaltenów powinna się mieścić w przedziale 30-100 ml/g próbki. Mieszaninę pozostawiano na 16 godzin w ciemnym miejscu, po czym sączono przez twardy sączek, namoczony uprzednio w toluenie i wysuszony. Sączek z osadem umieszczano w aparacie Soxhleta i ekstrahowano n-heptanem, a następnie suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 100-105°C do stałej masy. Ponieważ wcześniejsze doświadczenia wykazały, że w badanych asfaltach nie ma części nierozpuszczalnych w toluenie, ilość asfaltenów obliczano z różnicy masy wysuszonego sączka z osadem i pustego sączka. Ekstrakt składników rozpuszczonych w n-heptanie łączono z przesączem i oddestylowywano częściowo rozpuszczalnik zagęszczając ekstrakt do objętości ok. 20ml.

Rozdział chromatograficzny prowadzono na dwóch kolumnach o długości 1m. i średnicy wewnętrznej 20mm. Pierwszą kolumnę wypełniano żelem krzemionkowym firmy Merck, obojętnym, o granulacji 0,063–0,200 mm. Żel przed wsypaniem do kolumny prażono przez 5 godzin w temperaturze 160°C, i przechowywano w ekssykatorze nie dłużej niż 24 godziny.



Rysunek 19. Schemat rozdziału asfaltu na 5 składników



Stosowano 50-krotną ilość żelu w stosunku do masy próbki. Wypełnienie kolumny zwilżano 50 ml n-heptanu, a następnie wprowadzano zagęszczony ekstrakt składników w n-heptanie. Wymywanie poszczególnych składników prowadzono stosując eluenty w ilościach i kolejności podanej w tabeli 13.

Poszczególne frakcje odbierano z szybkością 2-3 ml na minutę. Roztwory składników rozpuszczonych w n-heptanie oraz w metanolu destylowano pod ciśnieniem normalnym a następnie pod obniżonym, w celu odpędzenia rozpuszczalnika. Otrzymane w ten sposób składniki nasycone oraz ciężkie składniki polarno-aromatyczne ( ciężkie żywice ) suszono do stałej masy w suszarce próżniowej. Z frakcji zdesorbowanej z żelu krzemionkowego toluenem oddestylowywano częściowo rozpuszczalnik zagęszczając ją do objętości ok. 20 ml.

Tabela 13. Składniki asfaltu zdesorbowane z kolumny wypełnionej żelem krzemionkowym

<b>Eluent</b>	<b>Ilość, ml</b>	<b>Barwa przesączu</b>	<b>Frakcja</b>
n-heptan	200	bezbarwny	składniki nasycone
toluen	350	pomarańczowy	frakcja węglowodorów cyklicznych (naftenowo-aromatycznych) oraz lekkie składniki polarno-aromatyczne (lekkie żywice)
metanol/toluen, 1:4	20	} ciemno-brunatny	ciężkie składniki polarno-aromatyczne (ciężkie żywice)
metanol	200		

Drugą kolumnę szklaną o wymiarach podanych wyżej, wypełniano obojętnym tlenkiem glinu firmy Merck, o granulacji 0,063–0,200 mm, wyprażonym przez 5 godzin w temperaturze 420°C i przechowywanym w eksykatorze nie dłużej niż 24 godziny. Stosowano 40-krotną ilość tlenku glinu w stosunku do masy wyjściowej próbki. Wypełnienie kolumny zwilżano 50 ml toluenu, a następnie wprowadzano zagęszczony ekstrakt składników

w toluenie i prowadzono desorbcję stosując eluenty w kolejności oraz ilościach podanych w tabeli 14. Wszystkie zastosowane w pracy rozpuszczalniki odznaczały się wysokim stopniem czystości. Toluenu oraz metanol przed użyciem odwodniono za pomocą sit molekularnych 5A, prażonych uprzednio w temperaturze 250°C przez trzy godziny, i oziębionych w eksykatorze.

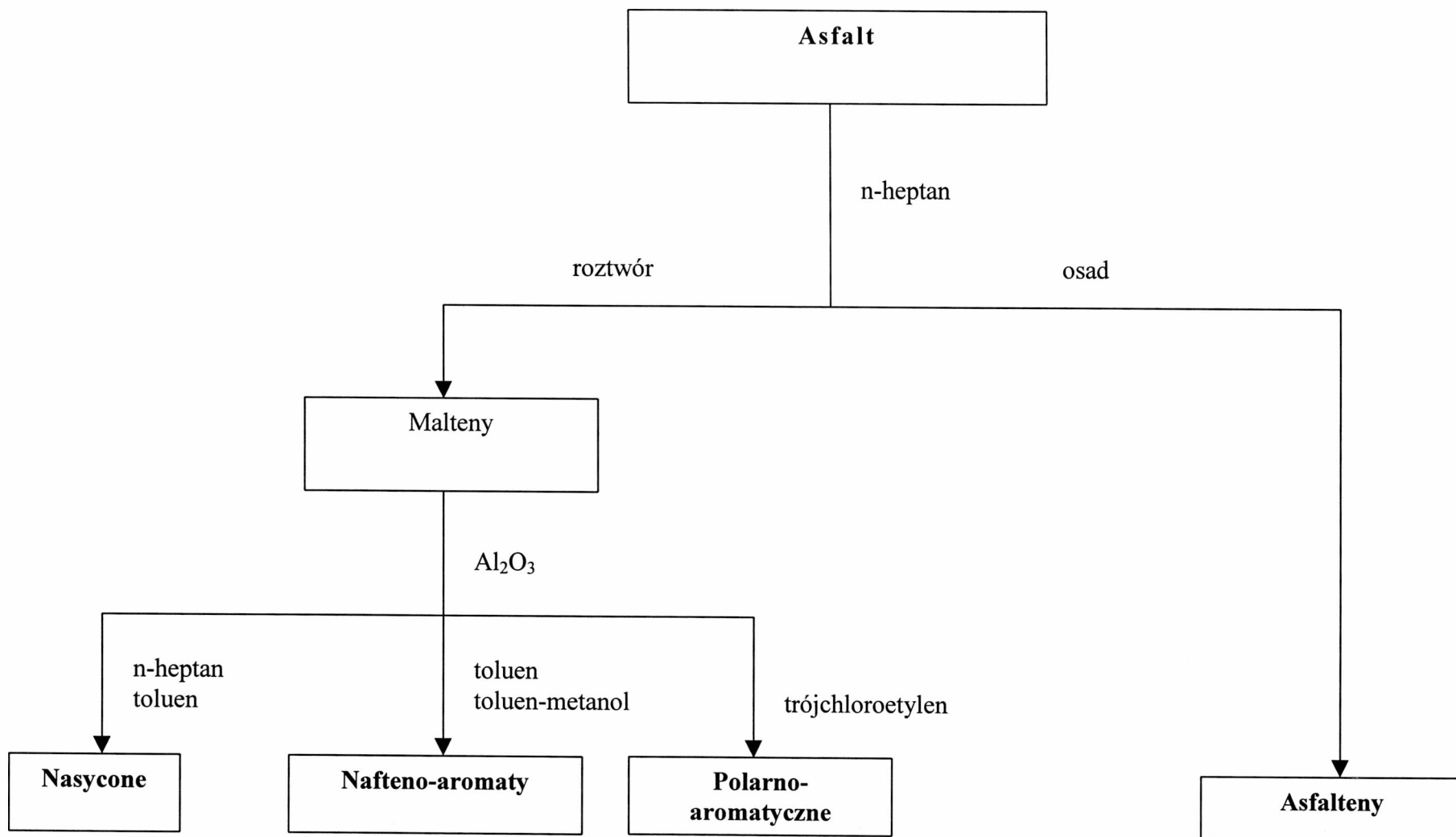
Z roztworu węglowodorów cyklicznych oraz frakcji zdesorbowanej z tlenku glinu mieszaniną toluenu z metanolem i metanolem oddestylowywano rozpuszczalniki i suszono składniki do stałej masy pod próżnią. Obliczono procentowe udziały poszczególnych frakcji w asfaltach.

Tabela 14. Składniki asfaltu zdesorbowane z kolumny wypełnionej tlenkiem glinu.

<b>Eluent</b>	<b>Ilość, ml</b>	<b>Barwa przesączu</b>	<b>Frakcja</b>
<b>toluenu</b>	200	żółto-pomarańczowa	Frakcja węglowodorów cyklicznych (naftenoaromaty)
<b>toluenu/metanol, 4:1</b>	100	} ciemno-brunatna	Lekkie składniki
<b>toluenu/metanol, 1:4</b>	100		polarno-aromatyczne
<b>metanol</b>	100		( lekkie żywice )

Pomimo braku pewności co do chemicznej natury frakcji zdesorbowanej z tlenku glinu mieszaniną toluenu z metanolem i metanolem intuicyjnie uznano ją za lekkie żywice. W dalszej części pracy zostanie dowiedzione, że są to istotnie lekkie składniki polarno-aromatyczne a nie np. ciężkie węglowodory aromatyczne.

Opracowana metoda rozdziału asfaltu na 5 składników została porównana z najczęściej stosowaną metodą rozdziału asfaltu na 4 składniki grupowe, zgodnie z normą amerykańską. Metoda ASTM została przedstawiona schematycznie na rysunku 20.



Rysunek 20. Schemat rozdziału asfaltu na 4 składniki metodą ASTM D4124

Według metody ASTM próbkę asfaltu (ok. 2g) zadaje się n-heptanem, w ilości 100ml rozpuszczalnika na 1g próbki. Całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez ok. 30 minut utrzymując temperaturę poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Mieszaninę pozostawia się do następnego dnia w temperaturze otoczenia, po czym sączy przez twardy sączonek. Osad na sączoneku przemywa się aż do chwili, gdy przesącz będzie bezbarwny. Sączonek z osadem suszony jest do stałej masy w temperaturze 104°C. Przesącz zagęszcza się do ok. 20ml. Kolumnę szklaną o długości 0,5m i średnicy 3cm należy wypełnić 150g tlenku glinu (Alumina F-20) wyprażonego przez 16 godzin w temperaturze 413°C. Do wypełnionej kolumny wlewa się 20ml n-heptanu, a następnie przenosi ilościowo zagęszczony roztwór maltenów. Eluenty podawane są na kolumnę w kolejności oraz ilościach przedstawionych w tabeli 15. Szybkość odbioru ekstraktu powinna wynosić 2–3ml na minutę.

Z roztworu składników grupowych oddestylowuje się rozpuszczalniki. Składniki suszy się do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze 104°C.

Tabela 15. Rozdział maltenów wg metody ASTM D4124.

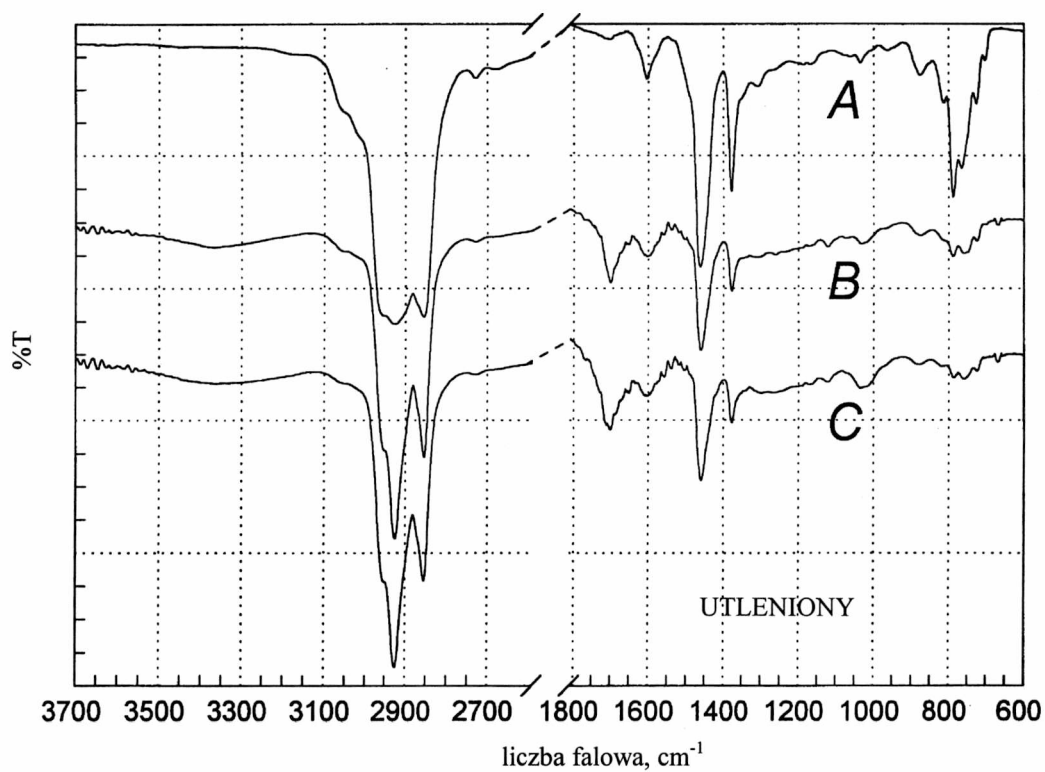
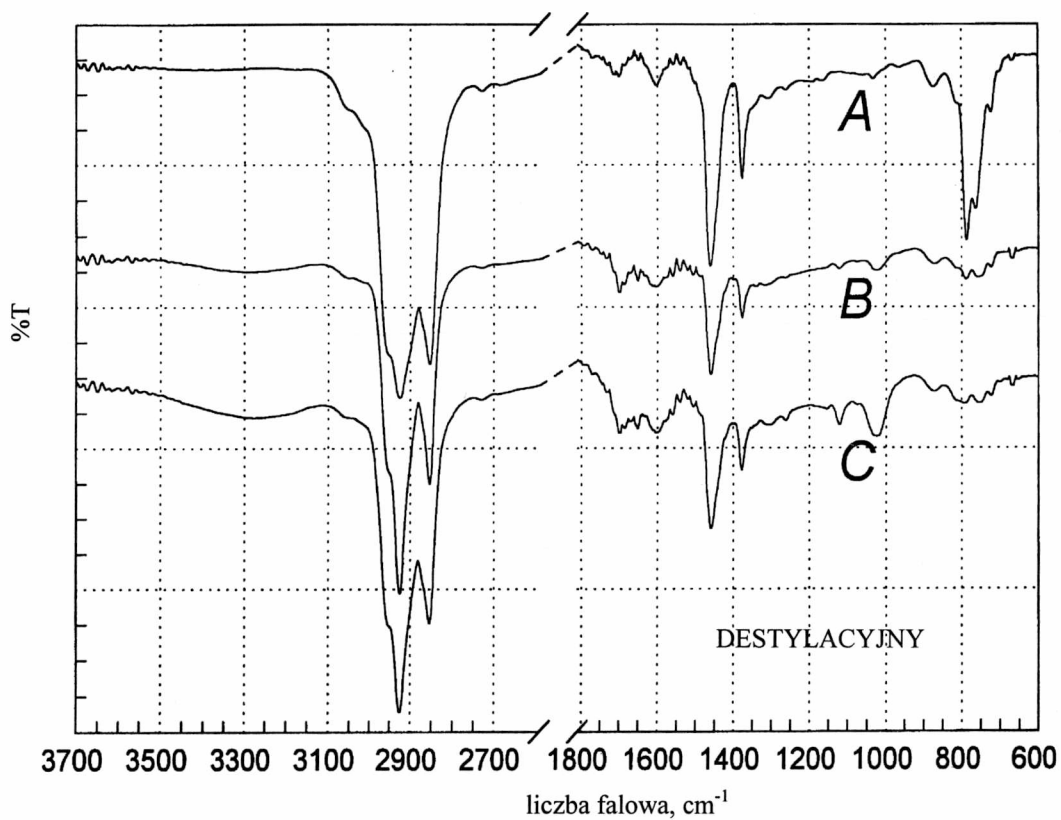
<b>Rozpuszczalnik</b>	<b>Ilość, ml</b>	<b>Fracja</b>
n-heptan	65	} Nasycona
toluen	35	
toluen	100	} Naftenowo-aromatyczna
metanol/toluen(1:1)	100	
trójchloroetylen	200	Polarno-aromatyczna

#### 4.1.2. Omówienie wyników

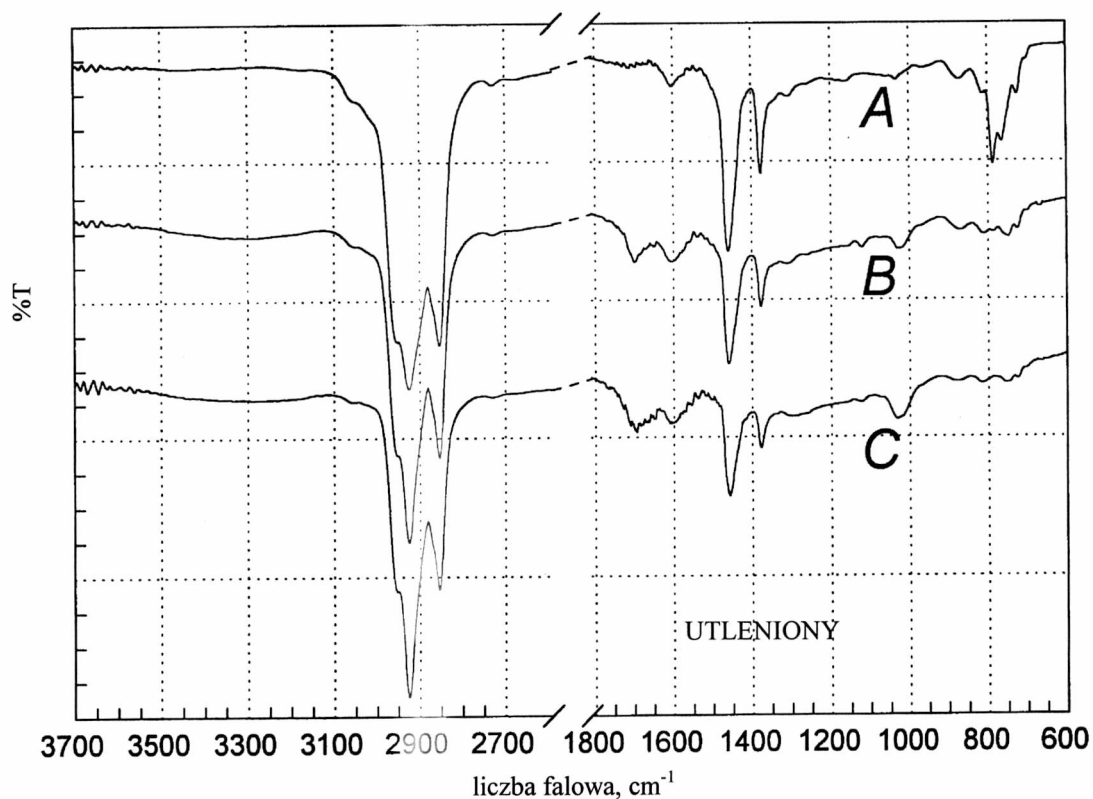
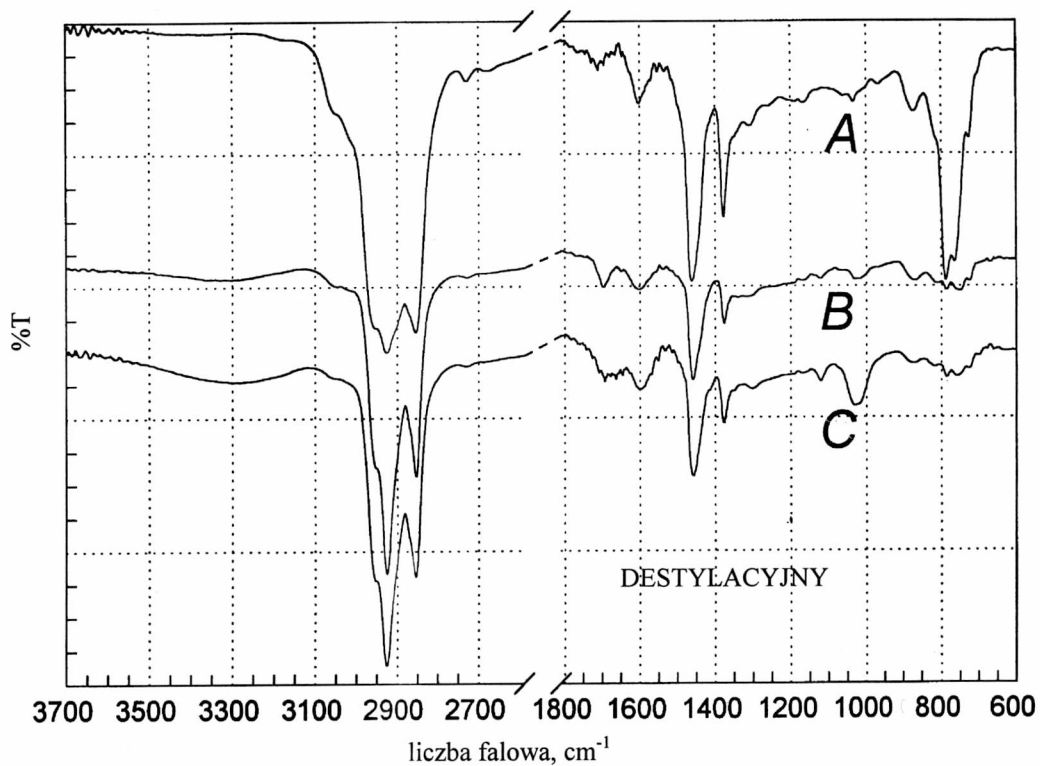
W celu sprawdzenia, czy podział frakcji z rozdziału opracowaną metodą na składniki cykliczne oraz lekkie i ciężkie żywice został dokonany prawidłowo, przeprowadzono badania frakcji cyklicznej i obu frakcji polarno-aromatycznych metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourierską. Analizę prowadzono w aparacie Perkin-Elmer system FT-IR. Próbkę do badań przygotowano w postaci 5-procentowych roztworów w czterochlorku węgla. Badaniom w podczerwieni poddano odpowiednie frakcje wyodrębnione z asfaltów destylacyjnych i utlenionych z rop Brentblend oraz uralskiej. Widma spektroskopowe w podczerwieni tych składników przedstawiono na rysunku 21.

W widmach podczerwieni frakcji aromatycznych wszystkich asfaltów destylacyjnych i utlenionych obserwuje się silne pasmo absorpcji w zakresie  $790-720\text{ cm}^{-1}$ , wskazujące na obecność pierścieni aromatycznych oraz pierścieni aromatycznych podstawionych i układów wielopierścieniowych. W asfaltach utlenionych obserwuje się słabszą absorpcję w tym zakresie, co może wskazywać na częściową przemianę węglowodorów aromatycznych w związki polarno-aromatyczne. W obu frakcjach polarno-aromatycznych absorpcja w tym zakresie jest znacznie słabsza.

W widmach frakcji polarno-aromatycznych widoczne jest pasmo absorpcji w zakresie  $1740-1660\text{ cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla ketonów, eterów aromatycznych, wolnych kwasów oraz kwasów związanych wiązaniem wodorowym i zasocjowanych grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym. Absorpcja ta jest znacznie silniejsza dla asfaltów destylacyjnych, co może sugerować, że w warunkach procesu utleniania związki te ulegają asocjacji i przechodzą częściowo do frakcji asfaltenów. Przy częstotliwości ok.  $1030\text{ cm}^{-1}$  widać wyraźne pasmo wskazujące na obecność grup eterowych i/lub sulfotlenków oraz alkoholi aromatycznych.



Rysunek 21a. Widma FT-IR: (A) składników cyklicznych oraz frakcji (B) lekkich i (C) ciężkich żywic, wydzielonych z asfaltów Brent-blend



Rysunek 21b. Widma FT-IR: (A) składników cyklicznych oraz frakcji (B) lekkich i (C) ciężkich żywic, wydzielonych z asfaltów uralskich

Mniejszą intensywność tego sygnału obserwuje się również w widmie składników wydzielonych z asfaltów utlenionych, co pozwala przypuszczać, że podczas utleniania przeszły one w innego typu związki o wyższym stopniu utlenienia. Przy częstotści ok.  $1130\text{cm}^{-1}$  w widmie frakcji polarno-aromatycznych obserwuje się absorbcję, wskazującą na obecność eterów alifatycznych. W zakresie  $1310\text{-}1275\text{cm}^{-1}$  widoczne jest słabe pasmo, które może odpowiadać cyklicznym bezwodnikom. W zakresie  $3500\text{-}3100\text{cm}^{-1}$  obserwuje się wyłącznie w widmie frakcji polarno-aromatycznych szerokie pasmo, nieobecne we frakcji cyklicznej, które odpowiada absorpcji zasocjowanych grup OH w fenolach i/lub grup NH karbazoli oraz indoli.

Przeprowadzone badania potwierdziły polarno-aromatyczny charakter składników nazwanych w pracy lekkimi i ciężkimi żywicami i dowiodły, że słusznie zakwalifikowano lżejszą z tych frakcji jako składniki polarno-aromatyczne.

Podziału żywic na lekkie i ciężkie dokonano na podstawie wyników pomiarów mas cząsteczkowych tych frakcji, wydzielonych z asfaltów destylacyjnych i utlenionych (tabela 16).

Tabela 16. Ciężary cząsteczkowe żywic z asfaltów destylacyjnych i utlenionych.

ASFALT	ŻYWICE LEKKIE	ŻYWICE CIĘŻKIE
BRENT-BLEND		
-destylacyjny	882	1074
-utleniony	860	1157
URALSKI		
-destylacyjny	805	1707
-utleniony	966	1824
WENEZUELSKI		
-destylacyjny	952	1245
-utleniony	847	1344



Porównania składu grupowego asfaltu, oznaczonego opracowaną metodą oraz metodą ASTM, dokonano na przykładzie asfaltu utlenionego z ropy uralskiej. Po przeprowadzeniu rozdziału tego asfaltu obiema metodami, oznaczono średnie masy cząsteczkowe otrzymanych składników. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Skład grupowy asfaltu z ropy uralskiej oraz średnie masy cząsteczkowe składników grupowych.

<b><u>METODA ROZDZIAŁU</u></b> <b>składniki grupowe</b>	<b>Zawartość,</b> <b>%m/m</b>	<b>Średnia masa</b> <b>cząsteczkowa</b>
<u>METODA ROZDZIAŁU NA 5 SKŁADNIKÓW</u>		
-nasycone	18,98	702
-cykliczne	25,51	790
-lekkie żywice	23,05	966
-ciężkie żywice	10,91	1824
-asfalteny	20,93	5040
<b>asfalt</b>	<b>100</b>	<b>1811<sup>1</sup></b>
<u>METODA ROZDZIAŁU NA 4 SKŁADNIKI</u> <u>(ASTM D4124)</u>		
-nasycone	26,83	696
-naftenowo-aromatyczne	22,53	746
-polarno-aromatyczne	35,88	1445
-asfalteny	14,27	6910
<b>asfalt</b>	<b>100</b>	<b>1859<sup>1</sup></b>

<sup>1</sup> Średnia masa cząsteczkowa asfaltu obliczona w oparciu o zawartość poszczególnych składników oraz ich średnie masy cząsteczkowe

Z danych zamieszczonych w tabeli 17 wynika, że wydajność frakcji nasyconej uzyskanej z rozdziału asfaltu metodą ASTM jest większa niż odpowiedniej frakcji otrzymanej z rozdziału opracowaną metodą. Większa zawartość składników nasyconych o mniejszej masie cząsteczkowej sugeruje, że frakcja ta zawiera, oprócz związków o charakterze parafinowym, także lżejsze struktury naftenowe. Natomiast mniejsza ilość asfaltenów otrzymanych

podczas rozdziału metodą ASTM i ich wyższa masa cząsteczkowa wynikają z różnicy w ilości n-heptanu użytego do wytrącania tych składników.

Różnice w zawartości poszczególnych składników, przy oznaczaniu składu grupowego opracowaną metodą oraz metodą amerykańską, ograniczają się do najlżejszej i najcięższej frakcji. Sumaryczna zawartość pozostałych składników grupowych przy rozdziale obiema metodami jest zbliżona. Dla celów porównawczych obliczono średnią masę cząsteczkową wyjściowego asfaltu, mnożąc udziały poszczególnych składników z rozdziału dwiema metodami przez ich masy cząsteczkowe i sumując obliczone w ten sposób składowe. Z obliczeń uzyskano zbliżone średnie masy cząsteczkowe asfaltu (tab.17), a różnice w wartościach nie przekraczają błędu oznaczenia.

Ze względu na znaczne różnice w zawartości składników nasyconych z rozdziału metodami autorską oraz ASTM, przeprowadzono badania składu tych frakcji metodą spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR na aparacie Bruker AM 300, stosując roztwory ww. składników w deuteriochloroformie. W widmach  $^{13}\text{C}$  NMR (Dept135) porównywanych frakcji nasyconych widoczny jest pik rezonansowy przy wartości przesunięcia chemicznego 26,8 ppm, co wskazuje na obecność struktur naftenowych. Niestety nie jest możliwa ilościowa interpretacja wyników tych badań. Można jedynie przypuszczać, że frakcja nasycona otrzymana podczas rozdziału metodą ASTM zawiera więcej struktur naftenowych niż odpowiednia frakcja z rozdziału metodą autorską.

Opracowana metoda rozdziału asfaltu na 5 składników pozwala uzyskać wąskie frakcje węglowodorów nasyconych oraz związków polarno-aromatycznych przeznaczonych do badań strukturalnych. Ze względu na większą pracochłonność tej metody w porównaniu z metodą ASTM, może ona znaleźć zastosowanie przede wszystkim w badaniach naukowych, których celem jest poznanie struktury chemicznej asfaltów oraz innych materiałów bitumicznych.

## 4.2. Skład elementarny

Oznaczono zawartość węgla i wodoru w składnikach grupowych asfaltów, przede wszystkim w celu uzyskania danych do obliczania parametrów strukturalnych.

Skład elementarny oznaczono zmodyfikowaną metodą Kumpana, zgodnie z którą próbkę o masie 30-60mg, umieszczoną w łódce platynowej, spala się w atmosferze tlenu, a produkty spalania (CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O) absorbuje odpowiednio w askarycie i nadchloranie magnezu. Metodę Kumpana wybrano z tego względu, że pozwala ona na spalanie większej próbki niż w stosowanej zazwyczaj zautomatyzowanej metodzie Radmachera na aparacie Perkin-Elmer model 2400CHN, gdzie spalaniu poddaje się od 2 do 3mg próbki. Ponieważ składniki grupowe asfaltów stanowią mieszaninę wielu związków, powtarzalność wyników analizy elementarnej zwiększa się ze zwiększeniem naważki substancji poddawanej analizie.

## 4.3. Masa cząsteczkowa

Oznaczono średnią masę cząsteczkową składników grupowych analizowanych asfaltów metodą osmometryczną. Pomiary prowadzono na osmometrze firmy Knauer, w temperaturze 45°C. Jako rozpuszczalnik wybrano toluen ze względu na dobrą rozpuszczalność składników asfaltów. Przygotowano roztwory składników grupowych o zróżnicowanych stężeniach od 1,5 do 10g/kg rozpuszczalnika. Wskazania osmometru są proporcjonalne do różnicy prężności par nad roztworem i czystym rozpuszczalnikiem. Wykreślano krzywą zależności ilorazu wskazań osmometru i stężenia od stężenia roztworu. Średnią masę cząsteczkową (M) liczono ze wzoru:

$$M = \frac{K_{kal}}{K_{pom}} \text{ [g/mol]} \quad / 7 /,$$

gdzie:

$K_{kal}$  – stała kalibracji, której wielkość zależna jest od stosowanego rozpuszczalnika i temperatury pomiaru;

$K_{pom}$  – wartość odczytana z wykresu dla stężenia równego 0.

#### **4.4. Zawartość parafiny i jej charakterystyka**

W części teoretycznej (pkt.2.4.) zostało wykazane, że zawartość parafiny w asfalcie zależy w znacznym stopniu od zastosowanej metody oznaczania. Wpływ parafiny na zachowanie asfaltu jest uzależniony zarówno od jej zawartości jak i składu. Parafina o większej zawartości rozgałęzionych węglowodorów parafinowych oraz cykloalkanów będzie w mniejszym stopniu wpływała na pogorszenie właściwości asfaltu.

##### **4.4.1. Oznaczanie zawartości parafiny**

W niniejszej pracy zawartość parafiny w asfaltach oznaczono metodą według normy PN-91/C-04109 zgodnej z normą DIN 52015, najczęściej stosowaną w Europie do oznaczania parafiny w asfaltach. Zasada tej metody opiera się na destrukcyjnej destylacji asfaltu prowadzonej do skoksowania próbki, a następnie wytrąceniu parafiny z naważki destylatu poprzez potraktowanie jej mieszaniną alkoholu etylowego z eterem etylowym i oziębieniu do temperatury  $-20^{\circ}\text{C}$ . Ewentualne zanieczyszczenia zawarte jeszcze w parafinie usuwane są poprzez rozpuszczenie jej w acetonie i ponowną krystalizację.

Wyniki analizy zawartości parafiny w asfaltach destylacyjnych i utlenionych podano w tabeli 18.

#### 4.4.2. Metody analizy parafiny

Zbadano skład i morfologię parafiny wydzielonej z asfaltów destylacyjnych i utlenionych.

##### Badanie składu molekularnego parafiny metodą GC-MS

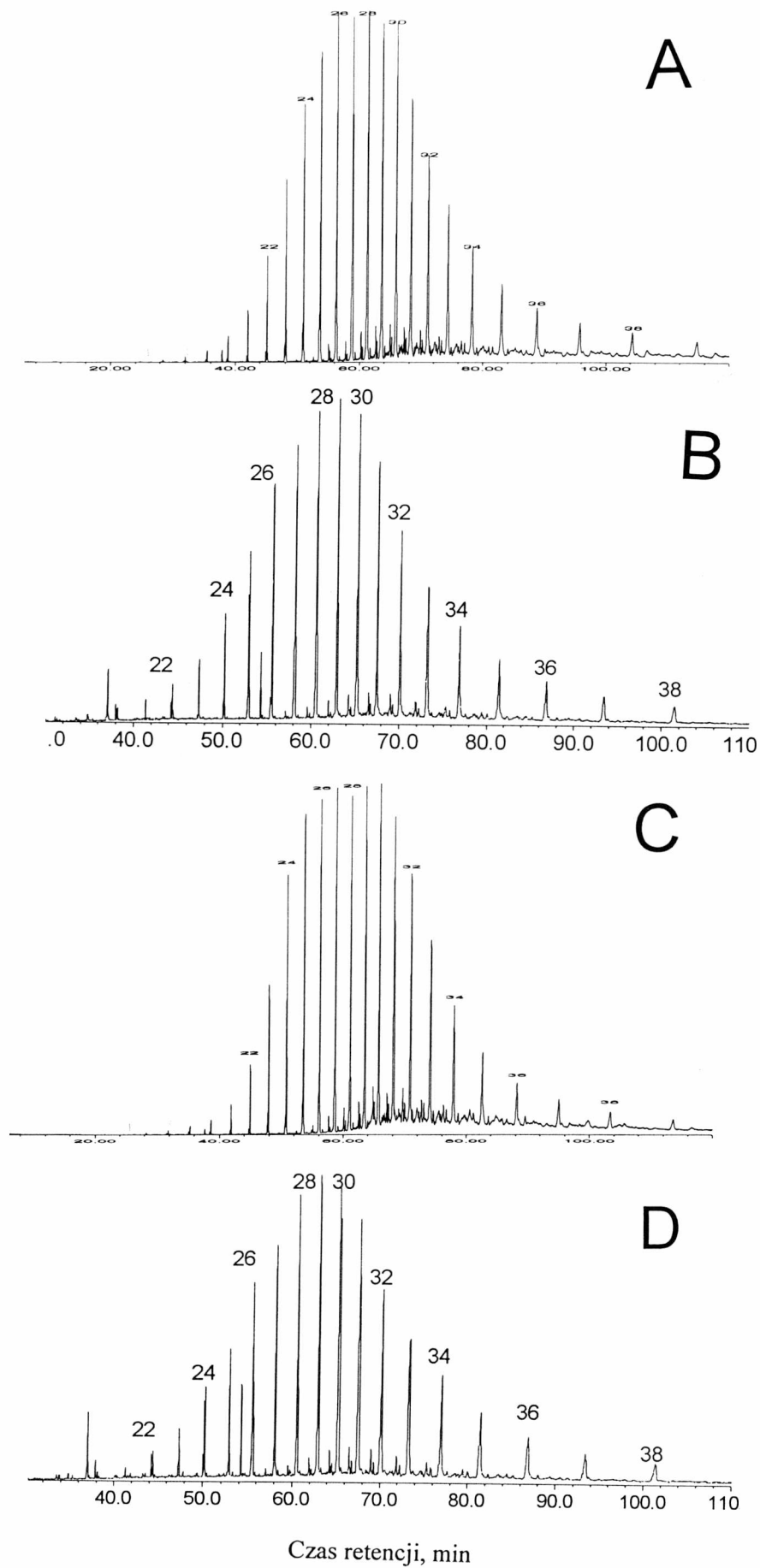
Analizę składu molekularnego parafiny wykonano metodą GC-MS na chromatografii gazowej Hewlett Packard 5890 sprzężonej ze spektrometrem masowym 5971A. Rozdział węglowodorów następował w kolumnie kapilarnej na żelu krzemionkowym HP5, przy zastosowaniu helu jako gazu nośnego. Przykłady chromatogramów przedstawiono na rysunku 22. Skład n-alkanów w parafinie oraz ich średnie masy cząsteczkowe, obliczone na podstawie wyników analizy metodą GC-MS, zostały przedstawione w tabeli 18.

##### Morfologia

Dokonano obserwacji próbek parafiny w mikroskopie optycznym Opton, w świetle spolaryzowanym. Przygotowanie próbki do badania mikroskopowego polegało na równomiernym nałożeniu cienkiej warstwy parafiny na szkiełko mikroskopowe oraz jej zamrożeniu. Zdjęcia parafiny z asfaltów destylacyjnych i utlenionych przedstawiono na rysunku 23.

#### 4.4.3. Omówienie wyników

Jak widać z danych zamieszczonych w tabeli 18, zawartość parafiny w asfalcie jest uzależniona zarówno od charakteru chemicznego wyjściowego surowca jak i metody otrzymywania asfaltu. Największą zawartość parafiny wykazują asfalty z ropy Brent-blend zaś najmniejszą – z ropy wenezuelskiej. Asfalty utlenione zawierają więcej parafiny niż odpowiednie asfalty destylacyjne.



Rysunek 22. Chromatogramy masowe parafiny wydzielonej z asfaltu destylacyjnego: (A) Brent-blend, (B) wenezuelskiego, oraz utlenionego: (C) Brent-blend, (D) wenezuelskiego

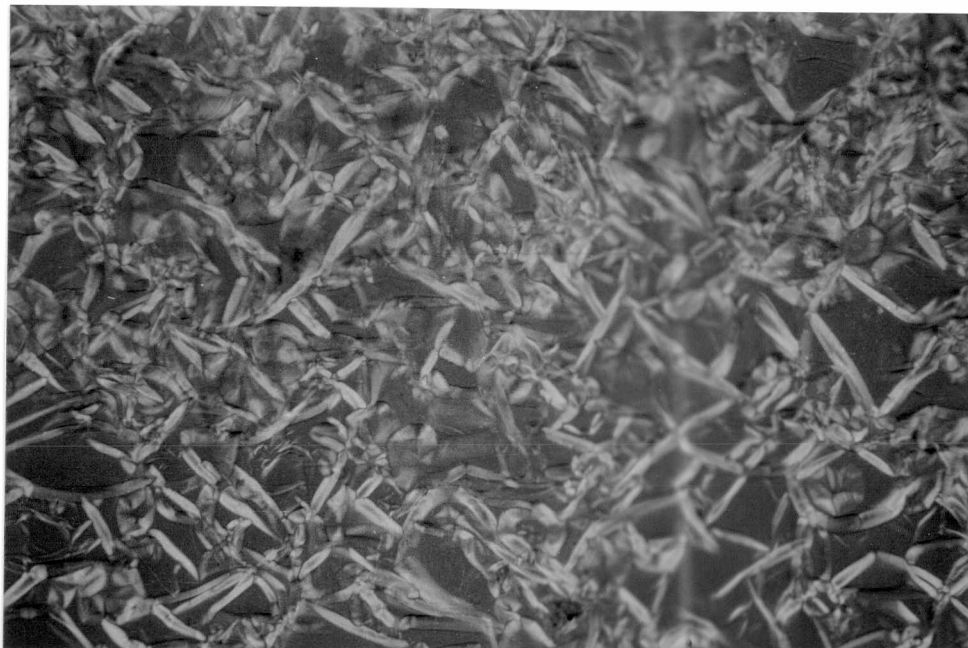
Tabela 18. Zawartość parafiny w asfaltach oraz zakres dystrybucji atomów węgla w n-alkanach obecnych w parafinie wyodrębnionej z asfaltów

Asfalty	Zawartość parafiny, %m/m	Ilość atomów węgla w głównych homologach (C <sub>max</sub> )	Średnia masa cząsteczkowa n-alkanów obliczona z analizy metodą GC-MS	Ilość atomów węgla w cząsteczce n-alkanu o średniej masie cząsteczkowej
<b>DESTYLACYJNE</b>				
-Brent-blend	1,86	C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub> (C <sub>28</sub> )	401,1	28,5
-uralski	1,16	C <sub>24</sub> -C <sub>37</sub> (C <sub>27</sub> )	407,8	29,0
-wenezuelski	0,22	C <sub>26</sub> -C <sub>36</sub> (C <sub>29</sub> )	421,1	29,9
<b>UTLENIONE</b>				
-Brent-blend	2,28	C <sub>23</sub> -C <sub>38</sub> (C <sub>30</sub> )	417,0	29,6
-uralski	1,38	C <sub>24</sub> -C <sub>38</sub> (C <sub>28</sub> )	419,7	29,8
-wenezuelski	0,43	C <sub>25</sub> -C <sub>36</sub> (C <sub>30</sub> )	426,0	30,2

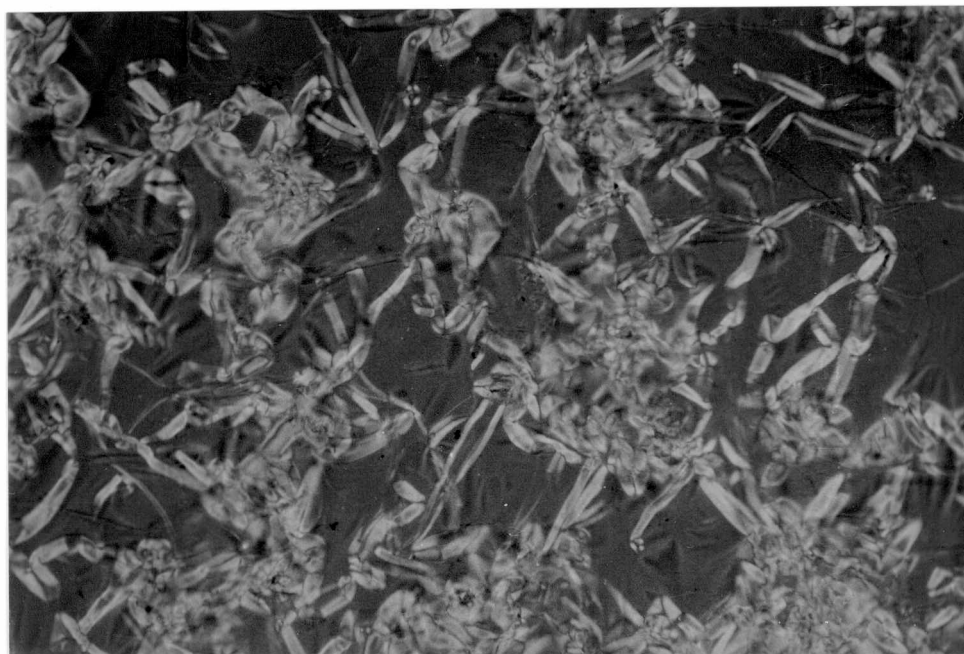
Fakt ten sugeruje, że w asfaltach utlenionych jest więcej węglowodorów o długich, prostych łańcuchach. Potwierdzają to wyniki badań składników nasyconych pochodzących z asfaltów destylacyjnych i utlenionych z ropy uralskiej i Brent-blend, które wykazały obecność dłuższych prostych łańcuchów w asfaltach utlenionych w porównaniu z asfaltami destylacyjnymi [113]. Przypuszcza się, że podczas destrukcyjnej destylacji, stosowanej w przyjętej metodzie oznaczania parafiny, długie łańcuchy parafinowe ulegają częściowemu oderwaniu od miceli asfaltowej.

Wyniki analizy parafiny metodą GC-MS wykazały, że dominującymi strukturami są struktury parafinowe o prostych łańcuchach, a także – w dużo mniejszym stopniu – alkilonafteny oraz izoalkany (rys.22). Obserwuje się zależność zawartości izoalkanów od charakteru chemicznego surowca z którego wytworzono asfalt, a mianowicie najwięcej tych połączeń występuje w parafinie wydzielonej z asfaltów o najbardziej naftenowym charakterze. Wartości zakresów dystrybucji n-alkanów oraz ich średnie masy cząsteczkowe, obliczone na podstawie analizy metodą GC-MS (tabela18), wykazują zależność składu molekularnego parafiny od typu chemicznego surowca i metody otrzymywania asfaltu. Parafinę z asfaltów utlenionych charakteryzuje obecność węglowodorów n-parafinowych o dłuższych łańcuchach aniżeli w parafinie z asfaltów destylacyjnych. Większa zawartość parafiny w asfaltach utlenionych, i równocześnie obecność w niej n-alkanów o dłuższych łańcuchach w porównaniu z parafiną z asfaltów destylacyjnych, mogą wynikać, między innymi, z odporności długich łańcuchów parafinowych na utlenianie. To ostatnie znalazło potwierdzenie w wynikach badań innych autorów [169,170]. Natomiast, mniejsza zawartość parafiny w asfaltach destylacyjnych, i obecność w niej krótszych łańcuchów n-alkanów sugerują, że podczas głębokiej destylacji, jaka miała miejsce w procesie otrzymywania asfaltów destylacyjnych, połączenia wchodzące w skład parafiny przeszły częściowo do frakcji destylatu.



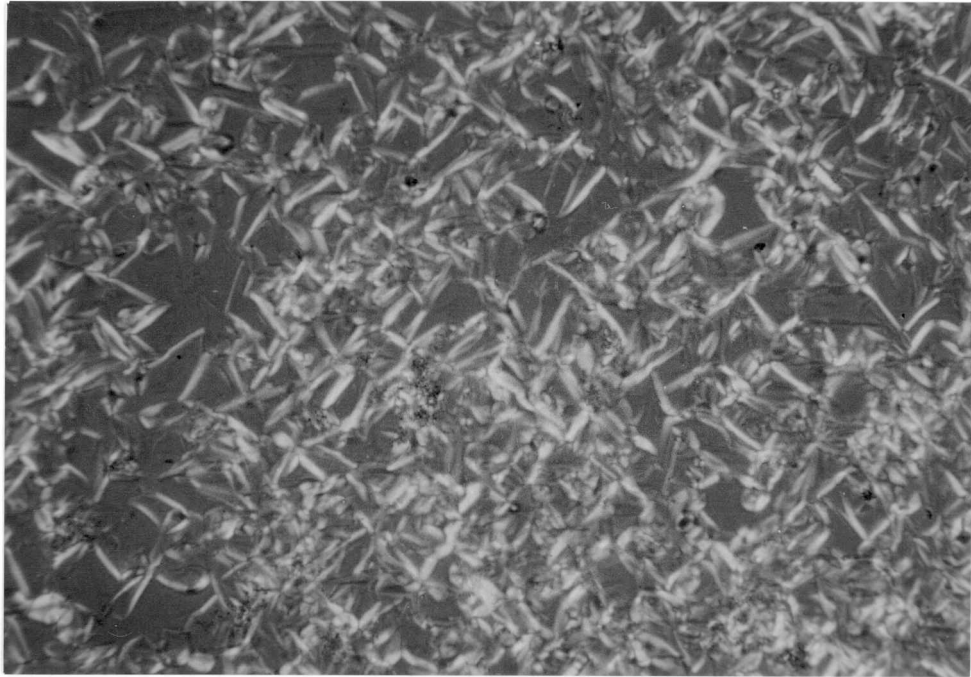


Asfalt destylacyjny

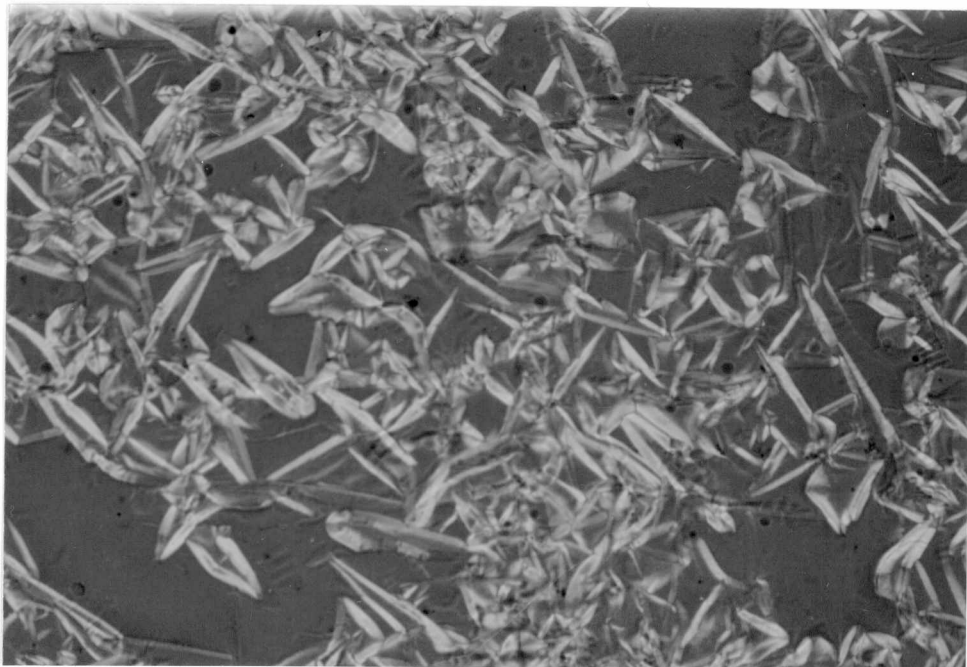


Asfalt utleniony

Rysunek 23a. Zdjęcia mikroskopowe parafin wydzielonych z asfaltów Brent-blend (powiększenie 200x)

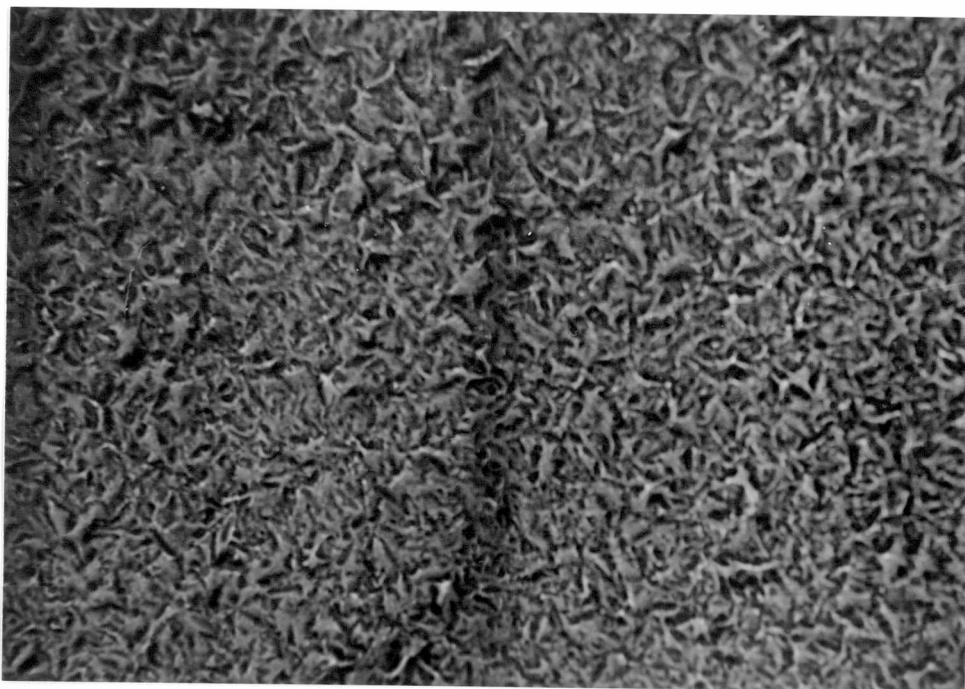


Asfalt destylacyjny

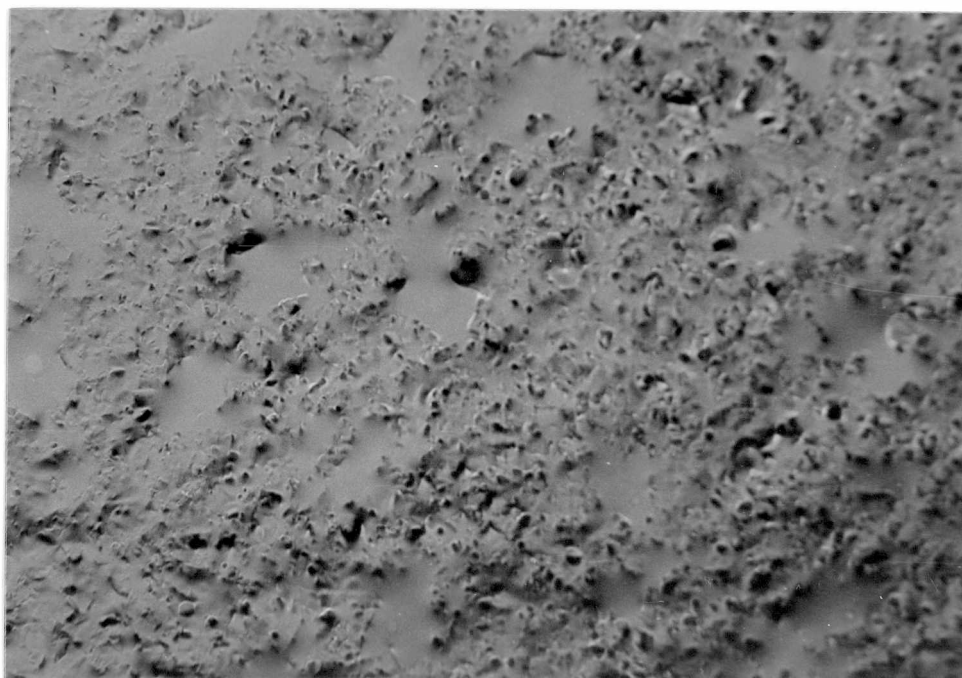


Asfalt utleniony

Rysunek 23b. Zdjęcia mikroskopowe parafin wydzielonych z asfaltów uralskich (powiększenie 200x)



Asfalt destylacyjny



Asfalt utleniony

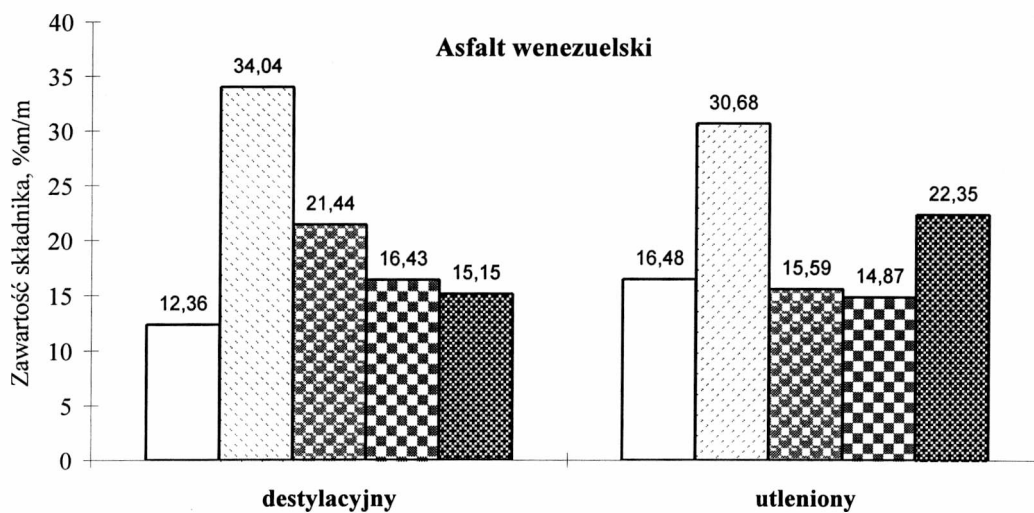
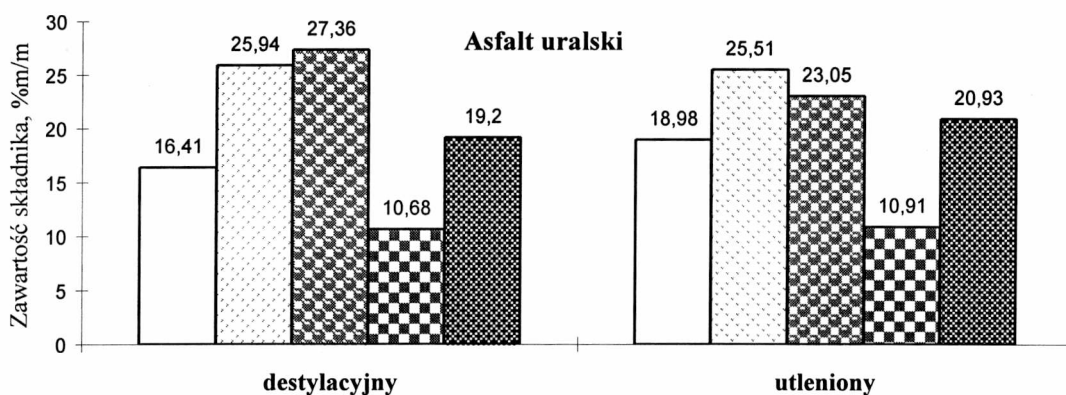
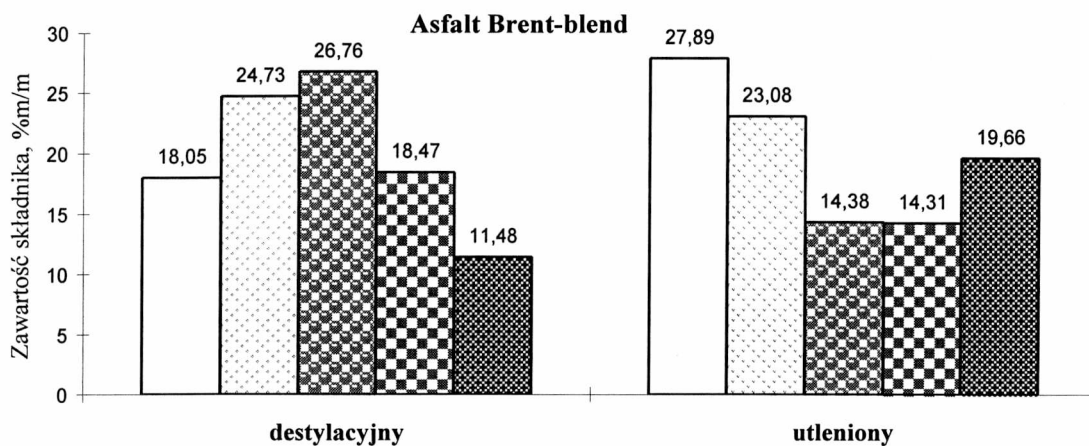
Rysunek 23c. Zdjęcia mikroskopowe parafin wydzielonych z asfaltów wenezuelskich (powiększenie 200x)

Badania mikroskopowe próbek parafiny pozwoliły zaobserwować różnice w morfologii pomiędzy parafiną wyodrębnioną z asfaltów destylacyjnych i utlenionych (rys. 23). W parafinie z asfaltów destylacyjnych występują mniejsze i bardziej rozproszone kryształy, podczas gdy w parafinie z asfaltów utlenionych obserwuje się większe skupiska kryształów. Próbki parafiny wyodrębnione z naftenowych asfaltów wenezuelskich charakteryzują się strukturą drobnokrystaliczną, o dużym stopniu dyspersji.

#### **4.5. Porównanie składu asfaltów destylacyjnych i utlenionych**

Skład grupowy asfaltów zróżnicowanego pochodzenia, oznaczony opracowaną metodą, przedstawiono na rysunku 24. W tabeli 19 podano średnie masy cząsteczkowe składników grupowych, ich skład elementarny oraz stopień kondensacji C/H.

Wyniki analizy składu grupowego asfaltów (rysunek 24, tabela 19) wykazały, że skład asfaltów jest zróżnicowany, w zależności od typu surowca, z którego zostały one wytworzone oraz od metody otrzymywania. Sposób otrzymywania ma istotny wpływ na skład grupowy asfaltu. W porównaniu z asfaltami utlenionymi, asfalty destylacyjne mają mniej składników nasyconych oraz asfaltenów, natomiast zawartość składników polarno-aromatycznych (żywic lekkich i ciężkich) jest znacznie większa. Jest to najbardziej widoczne dla produktów otrzymanych z rop Brent-blend i wenezuelskiej. Ilość składników nasyconych w asfaltach destylacyjnych otrzymanych z tych rop jest mniejsza niż w asfaltach utlenionych, odpowiednio o 35 i 25%, zaś asfaltenów - o 42 i 32%. Całkowita zawartość żywic w asfaltach destylacyjnych z tych rop jest większa o 37 i 19%, w porównaniu z zawartością tych składników w odpowiednich asfaltach utlenionych. W przypadku asfaltów z ropy uralskiej obserwuje się najmniejsze różnice w składzie grupowym pomiędzy produktem z destylacji oraz z utleniania.



nasycone  
  cykliczne  
  lekkie żywice  
  ciężkie żywice  
  asfalteny

Rysunek 24. Skład grupy asfaltów destylacyjnych i utlenionych



Tabela 19. Skład grupowy, masa cząsteczkowa i skład elementarny asfaltów utlenionych i destylacyjnych

Asfalt	Frakcja	Udział frakcji, % mas	Średnia masa cząsteczkowa	Skład elementarny, %		C/H	
				C	H		
BRENT BLEND	utleniony	nasycone	27,89	613	86,68	12,79	0,57
		cykliczne	23,08	654	84,75	10,80	0,66
		lekke żywice	14,38	860	85,41	10,00	0,72
		ciężkie żywice	14,31	1157	83,32	9,29	0,75
		asfalteny	19,66	5880	85,23	7,94	0,90
	destylacyjny	nasycone	18,05	784	87,20	12,80	0,57
		cykliczne	24,73	833	85,26	10,86	0,66
		lekke żywice	26,76	882	85,20	9,89	0,72
		ciężkie żywice	18,47	1074	83,01	9,16	0,76
		asfalteny	11,48	3713	85,64	7,78	0,92
URALSKI	utleniony	nasycone	18,98	702	86,00	12,00	0,60
		cykliczne	25,51	790	85,55	9,27	0,77
		lekke żywice	23,05	966	81,30	8,96	0,76
		ciężkie żywice	10,91	1824	83,14	8,87	0,79
		asfalteny	20,93	5040	86,05	8,02	0,90
	destylacyjny	nasycone	16,41	653	86,24	11,20	0,64
		cykliczne	25,94	605	84,61	9,40	0,76
		lekke żywice	27,36	761	81,27	9,32	0,73
		ciężkie żywice	10,68	1707	81,80	8,41	0,82
		asfalteny	19,20	4233	87,90	7,96	0,93
WENEZUELSKI	utleniony	nasycone	16,48	512	87,02	12,76	0,57
		cykliczne	30,68	520	83,38	9,60	0,73
		lekke żywice	15,59	847	85,26	9,06	0,79
		ciężkie żywice	14,87	1344	83,00	9,00	0,77
		asfalteny	22,35	4703	85,74	7,00	1,03
	destylacyjny	nasycone	12,36	778	86,32	13,00	0,56
		cykliczne	34,04	617	83,28	10,36	0,68
		lekke żywice	21,44	958	82,61	9,31	0,75
		ciężkie żywice	16,43	1245	87,08	9,09	0,81
		asfalteny	15,15	5570	86,61	7,02	1,04

Wzajemne proporcje żywic do asfaltenów oraz stopień dyspersji (tabela 20) są znacznie większe dla produktów otrzymanych metodą destylacyjną. Dla asfaltów uralskich różnice są najmniejsze, natomiast dla najbardziej parafinowego asfaltu z ropy Brent-blend – największe. Większy stopień dyspersji asfaltów destylacyjnych świadczy o lepszej peptyzacji asfaltenów w tych asfaltach i sugeruje, że asfalty destylacyjne będą wolniej ulegały starzeniu.

Tabela 20. Proporcje żywic do asfaltenów oraz stopień dyspersji asfaltów destylacyjnych i utlenionych

Asfalt	Żyvice/asfalteny	Stopień dyspersji <sup>1</sup>
BRENT-BLEND		
-destylacyjny	3,94	2,37
-utleniony	1,46	1,09
URALSKI		
-destylacyjny	1,98	1,80
-utleniony	1,62	1,49
WENEZUELSKI		
-destylacyjny	2,50	2,61
-utleniony	1,36	1,57

$$^1 \text{Stopień dyspersji} = \frac{\text{cykliczne} + \text{żywice}}{\text{nasycone} + \text{asfalteny}}$$

/ 8 /

#### 4.6. Wpływ czasu utleniania na skład chemiczny asfaltów

Ze względu na to, że w Polsce produkuje się asfalty drogowe głównie metodą utleniania pozostałości po destylacji próżniowej ropy naftowej, uznano za celowe poznanie zmian, jakie zachodzą w składzie chemicznym ciężkiej pozostałości podczas jej długotrwałego utleniania.

Wyniki analizy składu grupowego pozostałości po destylacji próżniowej ropy naftowej (gudron) oraz asfaltów o różnym stopniu utlenienia przedstawiono w tabeli 21. W tabeli podano średnie masy cząsteczkowe oraz zawartość węgla i wodoru w składnikach grupowych asfaltów.

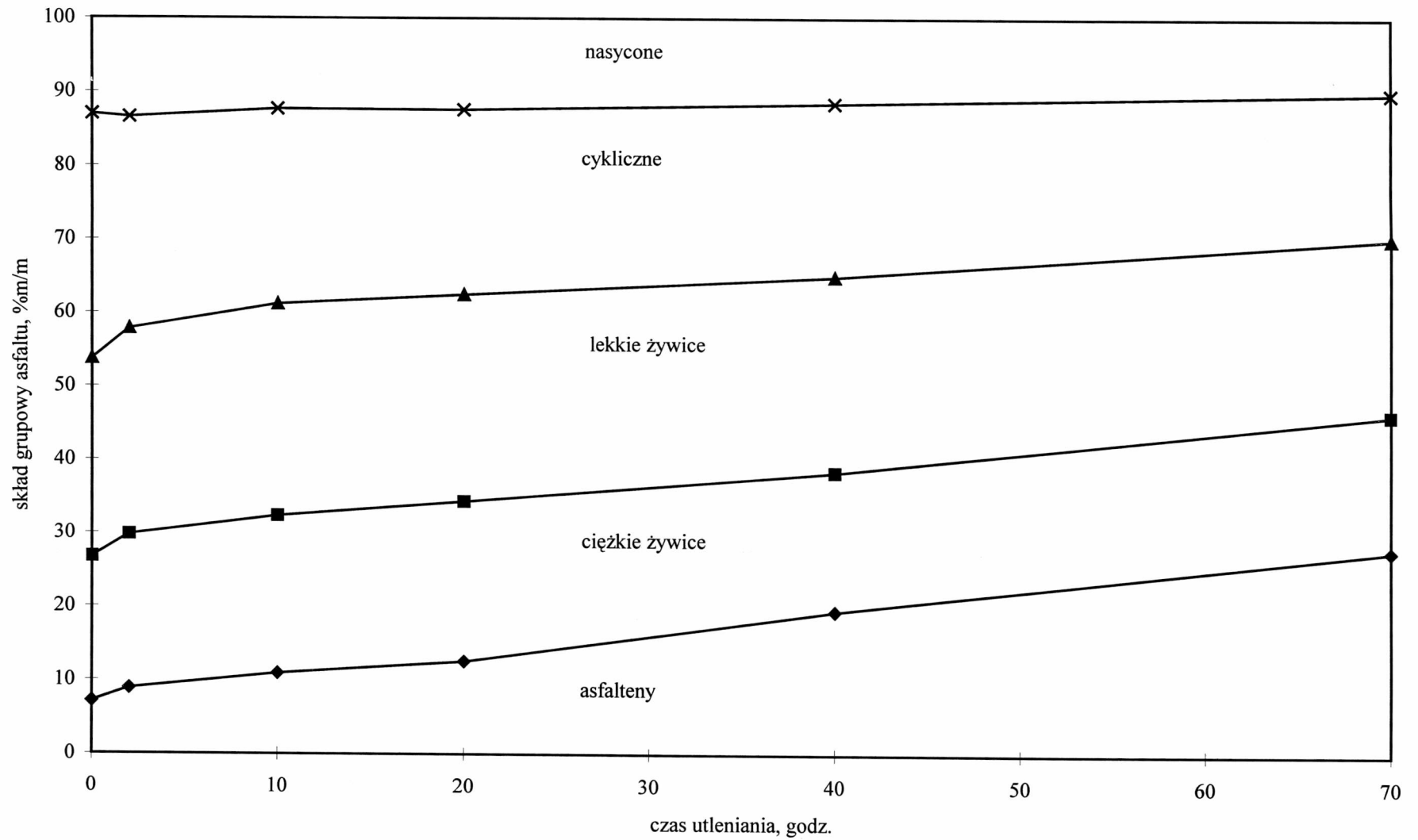
Zmiany składu grupowego asfaltu z czasem utleniania przedstawiono na rysunku 25.

Obserwacja zmian zachodzących w składzie grupowym pozostałości z czasem jej utleniania (tab.21, rys.25) pozwala stwierdzić, że w pierwszych dwudziestu godzinach utleniania w największym stopniu zmienia się (maleje) zawartość składników cyklicznych w asfalcie, a w następnej kolejności zawartość asfaltenów (wzrasta). Zawartość składników nasyconych maleje w początkowej fazie procesu utleniania, po czym stabilizuje się. Tymczasem zawartość parafiny w produkcie nadal wyraźnie się zmniejsza (tab.12), co sugeruje, iż w dalszej fazie procesu utleniania n-alkany o długich łańcuchach węglowodorowych ulegają odwodornieniu i cyklizacji, wskutek czego powstają cykloalkany. Taka interpretacja przemian zachodzących podczas długotrwałego utleniania pozwala wyjaśnić, dlaczego całkowita zawartość składników nasyconych nie ulega zmianie.



Tabela 21. Skład grupowy, masa cząsteczkowa oraz skład elementarny surowca do utleniania (gudronu) i asfaltów utlenionych

Próbka	Fracja	Udział frakcji, % mas	Średnia masa cząsteczkowa	Skład elementarny, %		C/H
				C	H	
GUDRON	nasycone	12,30	572	85,77	13,60	0,53
	cykliczne	33,26	624	87,00	11,96	0,61
	lekke żywice	26,98	920	83,31	11,00	0,64
	ciężkie żywice	19,59	971	84,02	9,96	0,71
	asfaltyny	7,15	4070	88,36	9,02	0,82
utleniana 20 godzin	nasycone	10,76	739	85,70	12,04	0,60
	cykliczne	25,08	895	86,31	10,30	0,71
	lekke żywice	28,16	1026	83,00	9,82	0,73
	ciężkie żywice	21,80	1860	84,86	9,71	0,73
	asfaltyny	12,54	6414	87,38	8,52	0,86
utleniana 40 godzin	nasycone	9,86	1058	86,44	10,85	0,67
	cykliczne	23,48	980	86,21	9,98	0,73
	lekke żywice	26,64	1534	83,91	9,55	0,74
	ciężkie żywice	18,94	2461	83,64	9,01	0,79
	asfaltyny	19,43	8470	86,70	7,87	0,93
utleniana 70 godzin	nasycone	9,56	741	86,52	9,82	0,74
	cykliczne	19,62	828	86,07	9,17	0,79
	lekke żywice	24,01	1512	84,01	9,02	0,78
	ciężkie żywice	18,52	2646	83,40	8,99	0,78
	asfaltyny	27,65	8820	86,90	7,51	0,97



Rysunek 25. Zmiany składu grupowego asfaltu z czasem utleniania.

Zawartość żywic lekkich i ciężkich zwiększa się w czasie pierwszych 20 godzin utleniania, głównie kosztem węglowodorów cyklicznych, których ubytek w tym okresie jest największy. Po czterdziestu godzinach utleniania zawartość żywic spada poniżej poziomu wyjściowego, i ulega dalszemu powolnemu zmniejszaniu przechodząc w asfalteny. Zawartość asfaltenów w produkcie wzrasta z czasem utleniania osiągając po siedemdziesięciu godzinach ok. 400% wartości wyjściowej.

Masy cząsteczkowe lżejszych składników grupowych (nasyconych, cyklicznych i lekkich żywic) początkowo wzrastają z czasem utleniania, natomiast dalsze utlenianie prowadzi do obniżenia mas cząsteczkowych tych składników, co sugeruje destrukcyjne zmiany w strukturze związków obecnych w tych frakcjach. W przypadku cięższych składników grupowych asfaltów (ciężkie żywice i asfalteny) obserwuje się systematyczne zwiększanie mas cząsteczkowych tych frakcji, które dla asfaltów utlenianych 70 godzin osiągają wartości ponad 2-krotnie większe od mas cząsteczkowych ciężkich żywic i asfaltenów w wyjściowym surowcu do utleniania. Wskazuje to na obecność struktur o wysokim stopniu kondensacji w tych składnikach grupowych. Znajduje to potwierdzenie w zwiększających się z czasem utleniania wzajemnych proporcjach C/H tych składników grupowych.

Omówione zmiany w składzie grupowym znajdują odzwierciedlenie we właściwościach otrzymanych asfaltów (tabela 12, rysunek 17 i 18). Po dwudziestu godzinach utleniania otrzymano asfalt odznaczający się wysoką ciągliwością, optymalną lepkością oraz optymalnymi temperaturami mięknięcia i łamliwości. Produkty otrzymane w wyniku utleniania pozostałości przez okres dłuższy niż 20 godzin są kruche i nie wykazują plastyczności.

## 5. Struktura chemiczna asfaltów

Głównym celem niniejszej pracy było poznanie wpływu natury chemicznej surowca oraz metody jego przeróbki na asfalty, na strukturę chemiczną tych produktów. Dlatego przeprowadzono analizę strukturalną asfaltów destylacyjnych i utlenionych otrzymanych z rop różnego typu chemicznego, stanowiących materiał do badań w tej pracy.

W celu poznania przemian, jakie zachodzą w budowie chemicznej asfaltów z czasem utlenienia, przeprowadzono badania struktury asfaltów o różnym stopniu utlenienia.

### 5.1. Metody badań

Analizę składników grupowych asfaltów metodą  $^1\text{H}$ NMR prowadzono w aparacie Bruker AMX 300 (300 MHz), w temperaturze pokojowej. Badane próbki rozpuszczano w deuteriochloroformie stosując tetrametylosilan (TMS) jako wzorzec wewnętrzny.

Udziały poszczególnych typów protonów w całkowitej ilości protonów w średniej cząsteczce badanych substancji wyznaczono bezpośrednio z widm. Powierzchnię pod krzywą całkową dzielono na cztery obszary odpowiadające różnym typom protonów (tabela 22).

Ilości protonów naftenowych ( $H_N$ ) nie można wyznaczyć bezpośrednio z widma; niektórzy autorzy [171] obliczają  $H_N$ , przyjmując zakres absorpcji protonów naftenowych  $\delta=1,4\div 2,0$ , jednak stwierdzono [171], że rzeczywista zawartość wodoru naftenowego może być większa nawet o kilkanaście procent od wyznaczonej z widma  $^1\text{H}$  NMR. W niniejszej pracy pasmo protonów  $H_\alpha$  ujmowano szeroko w celu obliczenia całego wodoru zawartego w nasyconych

grupach w pozycji  $\alpha$  do pierścienia aromatycznego. Protony w grupach OH fenolowych mogą mieć udział w paśmie protonów aromatycznych [46,172].

Tabela 22. Rodzaj protonów i odpowiadające im przesunięcia chemiczne

Symbol protonu	Rodzaj protonu	Zakres pomiaru (przesunięcie chemiczne), ppm
H <sub><math>\gamma</math></sub>	Parafinowy w grupach metylowych w położeniu $\gamma$ lub dalszym do pierścienia aromatycznego	0,5-1,0
H <sub><math>\beta</math></sub>	Metylenowe i metinowe grupy parafinowe i naftenowe w pozycji $\beta$ lub dalszej do pierścienia aromatycznego	1,0-2,1
H <sub><math>\alpha</math></sub>	Wodór w grupach nasyconych w pozycji $\alpha$ do pierścienia aromatycznego	2,1-4,5
H <sub>a</sub>	Aromatyczny i fenolowy	6,0-9,5

Korzystając z algorytmów Speighta [9,101] oraz z danych analizy elementarnej, średnich mas cząsteczkowych i z dystrybucji protonów w elementach struktury składników grupowych asfaltów, obliczono udziały poszczególnych typów węgla w średniej cząsteczce oraz niektóre parametry strukturalne. Parametry strukturalne liczone dla wszystkich frakcji polarno-aromatycznych oraz dla frakcji cyklicznych. Obliczenie parametrów charakteryzujących strukturę frakcji nasyconych nie było możliwe, ponieważ w przyjętej metodzie obliczeń zakłada się, że w analizowanych frakcjach wszystkie struktury nasycone związane są z pierścieniem aromatycznym. Takie założenie nie jest słuszne dla frakcji nasyconej, w której występują wolne łańcuchy parafinowe i pierścienie naftenowe.

Objaśnienia użytych symboli:

$C_s$  – atomy węgla w nasyconych strukturach w cząsteczce,

$C_{sa}$  – atomy węgla w nasyconych strukturach w położeniu  $\alpha$  do pierścienia aromatycznego,

$C_m$  – atomy węgla w grupach metylowych w cząsteczce w położeniu innym niż  $\alpha$  do pierścienia aromatycznego,

$C_a$  – atomy węgla aromatycznego w cząsteczce,

$C_p$  – peryferyjne atomy węgla w strukturach aromatycznych,

$C_i$  – wewnętrzne atomy węgla w strukturach aromatycznych,

$C_p/C_a$  – parametr określający kształt płaszczyzny aromatycznej,

$C_{sa}/C_p$  – średni stopień podstawienia płaszczyzny aromatycznej,

$C_s/C_{sa}$  – średnia liczba atomów węgla w podstawnikach nasyconych przyłączonych w pozycjach narożnych w płaszczyźnie aromatycznej,

$C_m/C_s-C_m$  – parametr określający stopień rozgałęzienia nasyconych podstawników,

$R_a$  – liczba pierścieni aromatycznych.

Obecność grup funkcyjnych w strukturze asfaltu badano stosując metodę analizy spektroskopowej w podczerwieni z transformacją Fouriera. Próbkę do badań przygotowano w ten sposób, że analizowaną substancję rozpuszczano w dwuchlorometanie, a następnie otrzymany roztwór наносono na płytkę z KBr. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskiwano cienki film produktu do analizy metodą FT-IR. Badania wykonywano w aparaturze opisanej w punkcie 4.1.2 części doświadczalnej niniejszej pracy.

Widma spektroskopowe pozostałości z destylacji próżniowej ropy (gudronu) oraz asfaltu o najwyższym stopniu utlenienia przedstawiono na rysunku 26.

## 5.2. Struktura chemiczna asfaltów destylacyjnych i utlenionych

Wyniki analizy strukturalnej składników grupowych asfaltów destylacyjnych oraz utlenionych przedstawiono w tabeli 23.

Z danych zamieszczonych w tabeli 23 wynika, że struktura chemiczna asfaltów jest zależna zarówno od charakteru chemicznego surowca, z którego one pochodzą, jak i od metody otrzymywania. Udział atomów węgla w strukturach nasyconych we wszystkich składnikach asfaltów utlenionych jest większy niż w odpowiednich składnikach asfaltów destylacyjnych. Wyjątek stanowi frakcja cykliczna z asfaltu utlenionego z ropy Brent-blend, która wykazuje nieco mniejszą zawartość węgla w strukturach nasyconych niż frakcja cykliczna z asfaltów destylacyjnych, jednak podstawniki nasycone w tej pierwszej frakcji są dłuższe, a ilość pierścieni aromatycznych w średniej cząsteczce mniejsza. Jednostki elementarne struktury składników grupowych asfaltów destylacyjnych zbudowane są z mniejszych układów skondensowanych pierścieni aromatycznych niż analogiczne składniki z asfaltów utlenionych. Jednostka struktury aromatycznej lekkich żywic składa się z 5-13 pierścieni aromatycznych, natomiast jednostki elementarne ciężkich żywic i asfaltenów wykazują w przybliżeniu jednakowy stopień kondensacji struktury, od 6-19 pierścieni, w zależności od rodzaju asfaltu (charakteru chemicznego, metody otrzymywania). Stopień kondensacji struktury aromatycznej w składnikach grupowych asfaltów zależy również od charakteru chemicznego surowca i wzrasta ze zwiększeniem charakteru aromatycznego surowca. Wyjątek stanowią składniki cykliczne, dla których jednakże obserwuje się brak korelacji między parametrem  $C_p/C_a$  opisującym kształt aromatycznej jednostki struktury w cząsteczce a ilością pierścieni  $R_a$  w średniej cząsteczce. Przypuszcza się, że przyczyną tej anomalii jest znaczna zawartość w tej frakcji skondensowanych układów pierścieni naftenowych.

Tabela 23. Dystrybucja poszczególnych atomów węgla oraz parametry strukturalne składników grupowych z asfaltów destylacyjnych i utlenionych

Frakcja	Asfalt	Udział atomów węgla, %						Parametry strukturalne				R <sub>a</sub>
		C <sub>s</sub>	C <sub>sa</sub>	C <sub>m</sub>	C <sub>a</sub>	C <sub>p</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>s</sub> /C <sub>sa</sub>	C <sub>sa</sub> /C <sub>p</sub>	C <sub>p</sub> /C <sub>a</sub>	$\frac{C_m}{C_s - C_m}$	
CYKLICZNA	Brent-blend destylacyjny	68,18	8,34	8,69	31,82	14,91	16,91	8,2	0,56	0,47	0,15	6,0
	Brent-blend utleniony	66,29	6,80	10,62	33,71	15,31	18,40	9,7	0,44	0,45	0,19	5,2
	Uralski destylacyjny	58,39	9,19	7,71	41,61	16,95	24,66	6,4	0,54	0,41	0,15	6,3
	Uralski utleniony	61,20	7,46	9,75	38,80	15,92	22,88	8,2	0,47	0,41	0,19	7,3
	Wenezuelski destylacyjny	57,96	10,52	9,70	42,04	23,69	18,35	5,5	0,44	0,56	0,20	4,9
	Wenezuelski utleniony	58,73	10,21	10,77	41,27	19,05	22,22	5,8	0,54	0,46	0,22	5,0
LEKKIE ŻYWICE	Brent-blend destylacyjny	58,43	10,34	7,23	41,57	24,45	17,12	5,6	0,42	0,59	0,14	6,4
	Brent-blend utleniony	58,85	9,75	8,48	41,15	22,97	18,18	6,0	0,42	0,56	0,17	6,6
	Uralski destylacyjny	56,23	13,31	7,13	43,77	30,24	13,53	4,2	0,44	0,69	0,14	4,5
	Uralski utleniony	57,16	8,76	8,46	42,84	17,17	25,67	6,5	0,51	0,40	0,17	9,4
	Wenezuelski destylacyjny	55,74	10,98	8,16	44,26	25,53	18,73	5,1	0,43	0,58	0,17	7,2
	Wenezuelski utleniony	56,31	9,34	9,13	43,69	17,32	26,37	6,0	0,54	0,40	0,19	8,9
CIĘŻKIE ŻYWICE	Brent-blend destylacyjny	55,39	8,49	7,79	44,61	21,28	23,33	6,5	0,40	0,48	0,16	9,7
	Brent-blend utleniony	57,67	8,83	8,59	42,33	17,63	24,70	6,5	0,50	0,42	0,18	10,9
	Uralski destylacyjny	53,18	10,33	7,21	46,82	19,16	27,66	5,2	0,54	0,41	0,16	17,1
	Uralski utleniony	56,69	8,40	7,95	43,31	14,09	29,22	6,7	0,60	0,33	0,16	19,5
	Wenezuelski destylacyjny	53,35	9,97	8,38	46,65	19,16	27,49	5,4	0,52	0,41	0,19	13,4
	Wenezuelski utleniony	56,85	7,92	10,75	43,15	12,55	30,60	7,2	0,63	0,30	0,23	15,8
ASFALTENY	Brent-blend destylacyjny	40,02	11,61	4,38	59,98	35,34	24,64	3,4	0,33	0,59	0,12	33,6
	Brent-blend utleniony	43,30	9,25	7,02	56,70	26,54	30,16	4,7	0,35	0,47	0,19	64,0
	Uralski destylacyjny	39,55	11,89	5,05	60,45	35,55	24,90	3,3	0,33	0,58	0,15	39,6
	Uralski utleniony	42,79	9,11	6,81	57,21	21,00	36,21	4,7	0,43	0,37	0,19	66,9
	Wenezuelski destylacyjny	38,14	9,78	4,83	61,86	25,16	36,70	3,9	0,39	0,40	0,14	74,8
	Wenezuelski utleniony	39,07	8,16	6,76	60,93	20,46	40,47	4,8	0,40	0,34	0,21	69,0



Średnie cząsteczki lekkich i ciężkich żywic zbudowane są z jednej jednostki elementarnej struktury, natomiast średnia cząsteczka asfaltenów zbudowana jest z kilku takich jednostek. Stopień upakowania jednostek elementarnych w cząsteczce asfaltenów w asfaltach utlenionych jest mniejszy i wynosi 4, natomiast średnia cząsteczka asfaltenów z asfaltów destylacyjnych zbudowana jest z 7 jednostek elementarnych. Wyjątek stanowią asfaleny z asfaltów otrzymanych z ropy Brent-blend, których średnia cząsteczka, niezależnie od metody otrzymywania, zbudowana jest z 7 jednostek struktury elementarnej, jednak asfaleny z asfaltu destylacyjnego charakteryzują się znacznie mniejszym stopniem kondensacji pierścieni aromatycznych. Największe podobieństwa w dystrybucji poszczególnych typów atomów węgla w średniej cząsteczce analizowanych składników grupowych asfaltów destylacyjnych i utlenionych obserwuje się dla asfaltów z ropy wenezuelskiej. Różnice pomiędzy frakcjami pochodzącymi z asfaltów destylacyjnych i utlenionych otrzymanych z tej samej ropy występują głównie w stopniu kondensacji struktury aromatycznej, który jest w asfaltach utlenionych większy.

## **5.2. Zmiany w strukturze chemicznej asfaltów z czasem ich utleniania**

Dystrybucja różnych typów atomów węgla w składnikach grupowych asfaltów o różnym stopniu utlenienia oraz parametry strukturalne tych składników podano w tabeli 24. Dla porównania przedstawiono odpowiednie dane dla składników grupowych z rozdziału pozostałości po destylacji próżniowej, stanowiącej surowiec do utleniania.

Analiza danych zamieszczonych w tabeli 24 pozwala stwierdzić, że z czasem utleniania zachodzą głębokie zmiany w strukturze chemicznej otrzymanych asfaltów. W pierwszych 20 godzinach zmniejsza się zawartość węgla w strukturach nasyconych wszystkich frakcji – w największym stopniu we frakcjach lekkich, najmniej w ciężkich. Zawartość struktur nasyconych w asfaltenach maleje systematycznie w miarę zwiększania czasu utleniania.

Tabela 24. Dystrybucja poszczególnych typów atomów węgla w składnikach grupowych asfaltów o różnym stopniu utlenienia oraz parametry strukturalne tych frakcji

Frakcja	Czas utleniania, godz.	Udział atomów węgla, %						Parametry strukturalne				R <sub>a</sub>
		C <sub>s</sub>	C <sub>sa</sub>	C <sub>m</sub>	C <sub>a</sub>	C <sub>p</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>s</sub> /C <sub>sa</sub>	C <sub>sa</sub> /C <sub>p</sub>	C <sub>p</sub> /C <sub>a</sub>	$\frac{C_m}{C_s - C_m}$	
CYKLICZNA	0	71,22	10,41	10,16	28,78	21,46	7,32	6,8	0,48	0,74	0,17	2,6
	20	62,15	8,10	8,83	37,85	17,04	20,81	7,7	0,47	0,45	0,16	7,7
	40	59,82	8,23	8,41	40,18	18,00	22,19	7,3	0,46	0,45	0,16	8,8
	70	59,90	7,61	7,98	40,09	13,85	26,25	7,9	0,55	0,35	0,15	8,8
LEKKIE ŻYWICE	0	68,98	9,29	10,80	31,02	17,71	13,31	7,4	0,52	0,57	0,19	5,3
	20	60,20	9,97	8,28	39,80	22,13	17,66	6,0	0,45	0,56	0,16	8,3
	40	59,57	9,86	7,51	40,42	18,68	21,74	6,0	0,53	0,46	0,14	12,7
	70	55,14	8,90	7,42	44,86	19,01	25,84	6,2	0,47	0,42	0,16	14,7
CIĘŻKIE ŻYWICE	0	60,36	10,43	8,26	39,63	22,56	17,07	5,8	0,46	0,57	0,16	6,8
	20	59,99	11,01	7,79	40,01	19,46	20,55	5,5	0,56	0,49	0,15	14,5
	40	54,86	10,25	7,23	45,14	21,54	23,60	5,4	0,47	0,47	0,15	21,2
	70	56,04	8,06	8,54	43,96	15,77	28,19	7,0	0,51	0,36	0,18	26,9
ASFALTENY	0	50,05	10,62	6,97	49,95	25,08	24,87	4,7	0,42	0,50	0,16	38,3
	20	47,47	11,42	6,22	52,53	26,34	26,19	4,2	0,43	0,50	0,15	62,2
	40	43,19	10,70	5,54	56,81	26,84	29,97	4,0	0,40	0,47	0,15	92,7
	70	42,13	9,46	6,28	57,68	21,45	36,24	4,5	0,44	0,37	0,17	116,8

W lekkich żywicach maleje ona najbardziej w ciągu pierwszych 20 godzin, w następnych 20 godzinach pozostaje w przybliżeniu stała, a w ciągu ostatnich 30 godzin utleniania następuje dalszy spadek zawartości struktur nasyconych. W ciężkich żywicach obserwuje się odwrotną tendencję: pierwsze 20 godzin utleniania nie powoduje zmian w zawartości struktur nasyconych, utlenianie przez następne 20 godzin prowadzi do zmniejszenia ich zawartości, a dalsze utlenianie – do zwiększenia udziału węgla w strukturach nasyconych.

Udział węgla aromatycznego we wszystkich frakcjach zwiększa się z wydłużeniem czasu utleniania. Wyjątek stanowią ciężkie żywice, w których w końcowym etapie utleniania zawartość węgla aromatycznego nieznacznie się obniża, jednakże udział wewnętrznych atomów węgla w całkowitej ilości atomów węgla w strukturach aromatycznych znacznie wzrasta, co dowodzi kondensacji tych struktur.

Wartość parametru  $C_p/C_a$  wskazuje, że jednostka struktury elementarnej wszystkich składników grupowych zwiększa się z czasem utleniania od jednostki 6-pierścieniowej do 12-pierścieniowej dla lekkich żywic i od 6-7-pierścieniowej do 15-pierścieniowej dla ciężkich żywic i asfaltenów. Jednostki elementarne ciężkich żywic i asfaltenów zbudowane są w przybliżeniu z jednakowej ilości pierścieni, jednak średnia cząsteczka ciężkich żywic zbudowana jest z dwóch jednostek elementarnych struktury, podczas gdy średnia cząsteczka asfaltenów zbudowana jest z 8-10 takich jednostek. W składnikach cyklicznych obserwuje się brak korelacji pomiędzy wartością parametru  $C_p/C_a$  opisującego kształt jednostki aromatycznej struktury a ilością pierścieni  $R_a$ , co jest szczególnie widoczne dla frakcji z asfaltu o najwyższym stopniu utlenienia. Przypuszcza się, że jest to spowodowane obecnością skondensowanych struktur naftenowych, połączonych z układem pierścieni aromatycznych. Wskazuje na to duża zawartość węgla w strukturach nasyconych, wysoki stopień podstawienia pierścieni aromatycznych i obecność długich podstawników a równocześnie wyjątkowo wysoki, jak na lekką frakcję, udział atomów węgla w położeniu wewnętrznym w pierścieniu.

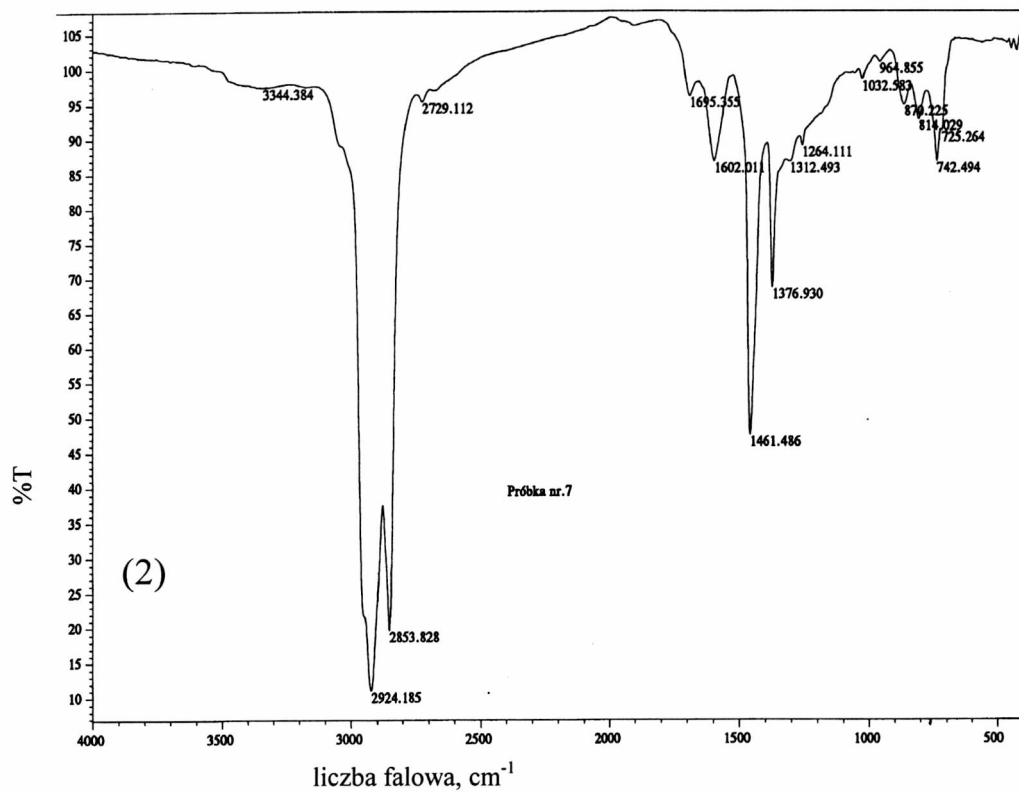
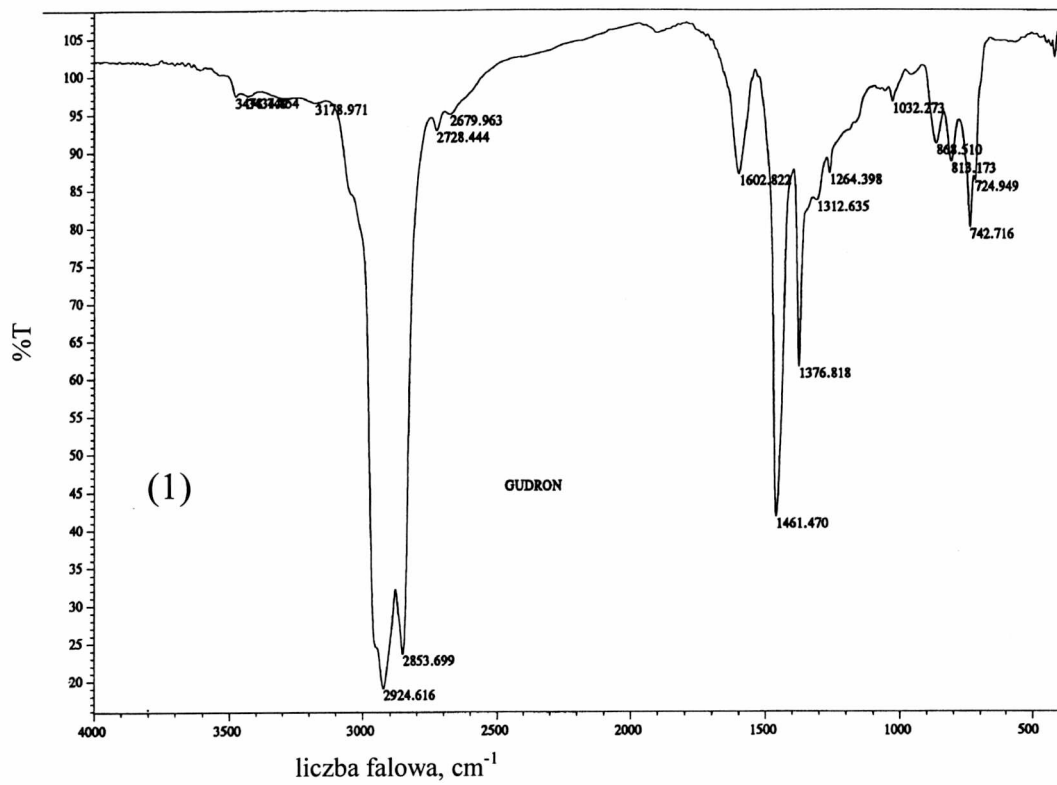
Udział węgla w strukturach aromatycznych we frakcji cyklicznej zwiększa o ok.40% wartości wyjściowej, przy czym w pierwszych 20 godzinach wzrost wynosi 32%, zatem aromatyzacja pierścieni naftenowych obecnych w tej frakcji ma miejsce głównie w pierwszej fazie procesu utleniania. Podobnie dla lekkich żywic: zawartość węgla w strukturach aromatycznych o w ciągu całego okresu utleniania (70 godzin) zwiększa się o ok. 45%, w tym w pierwszych 20 godzinach o 28%, przy czym dla lekkich żywic w ostatnich 30 godzinach aromatyzacja przebiega nadal; prawdopodobnie zachodzi odwodornienie układów pierścieni naftenowych, które powstały w wyniku kondensacji tych pierścieni w pierwszej fazie utleniania.

Wykazane zmiany w strukturze chemicznej składników grupowych asfaltów w czasie ich utleniania dowodzą, że utlenianie powoduje kondensację zarówno pierścieni naftenowych jak i aromatycznych oraz odwodornienie tych pierwszych. W początkowym etapie utleniania przeważa odwodornienie pierścieni naftenowych, co objawia się znacznym zmniejszeniem zawartości węgla w strukturach nasyconych w lżejszych frakcjach. Dalsze utlenianie sprzyja kondensacji pierścieni aromatycznych oraz naftenowych.

Reasumując, podczas utleniania pozostałości początkowo ma miejsce cyklizacja łańcuchów parafinowych, odwodornienie pierścieni naftenowych i ich kondensacja. Te zmiany są dominujące w lżejszych frakcjach asfaltów. W ciężkich frakcjach najprawdopodobniej ma miejsce odwodornienie skondensowanych układów naftenowych oraz kondensacja pierścieni aromatycznych. Ta ostatnia przebiega najbardziej intensywnie w późniejszym stadium utleniania. Ma również miejsce asocjacja wewnątrzcząsteczkowa w asfaltenach i ciężkich żywicach.

Analiza widm w podczerwieni pozostałości oraz asfaltów utlenionych (rys.26) pozwala stwierdzić, że w wyniku utleniania pojawiają się grupy funkcyjne nieobecne w materiale wyjściowym. W próbach utlenianych przez okres dłuższy od 20 godzin obserwuje się absorpcję przy ok.  $1700\text{cm}^{-1}$  wskazującą na obecność zasocjowanych grup karbonylowych w ketonach i kwasach. Absorpcja w tym obszarze jest tym silniejsza, im dłuższy był czas utleniania asfaltu. W widmie wyjściowej pozostałości oraz asfaltu utlenianego przez krótszy okres (20 godzin) nie obserwuje się absorpcji w wyżej podanym zakresie. W obszarze od ok.  $3300$  do  $3500\text{ cm}^{-1}$  obecne jest w widmie asfaltów utlenionych szerokie pasmo odpowiadające absorpcji zasocjowanych grup OH w fenolach lub grup NH w karbazolach (indolach). Jest ono tym silniejsze, im dłużej utleniana była badana próbka.

Wyniki badania asfaltów o różnym stopniu utlenienia metodą spektroskopii w podczerwieni wykazały, że w miarę postępu procesu utleniania powstające związki tlenowe ulegają asocjacji. Potwierdza to wnioski z badań ciężkich składników polarno-aromatycznych metodą  $^1\text{H}$  NMR, dotyczące asocjacji jednostek elementarnych struktury ciężkich żywic i asfaltenów.



Rysunek 26. Widma w podczerwieni:  
 (1) gudronu, (2) asfaltu utlenianego przez 70 godzin

## 6. Budowa koloidalna asfaltów

Jak wykazano wcześniej korzystne jest, aby w warunkach, w jakich asfalt znajduje się podczas eksploatacji w nawierzchni jego budowa koloidalna była typu zol-żel. Dlatego jednym z celów niniejszej pracy było określenie wpływu typu chemicznego i metody otrzymywania asfaltu na jego budowę koloidalną.

Ponieważ w Polsce produkuje się głównie asfalty utlenione, przeprowadzono badania zależności pomiędzy stopniem utlenienia asfaltu a jego strukturą koloidalną.

### 6.1. Badanie struktury koloidalnej metodą Korcaka

Do badań struktury koloidalnej wykorzystano stosowaną od kilku lat metodę, opierającą się na wyznaczeniu tzw. wielkości rozproszenia micel, które stanowią fazę zdyspergowaną. Agregacja micel powiększa rzeczywiste rozmiary cząsteczek i zmienia ogólną wartość podziału pomiędzy fazę rozproszoną i rozpraszającą. Takie skupiska można obserwować, gdy udział asfaltenów jest duży, i nie są one całkowicie speptyzowane przez żywice. Ma to miejsce w niektórych asfaltach utlenionych, zawierających dużo asfaltenów, gdzie wzajemne oddziaływania pomiędzy micelami prowadzą czasami do utworzenia struktury koloidalnej typu żelu. Lin i inni wykazali [173], że wartość rozproszenia oznaczona prostą metodą różnicy rozpuszczalności asfaltu w n-alkanach o zróżnicowanej długości łańcucha, wiąże się z jego typem koloidalnym. Typ zolu charakteryzuje się największą wartością rozproszenia micel, natomiast typ żelu – najmniejszą.

Struktura koloidalna asfaltu rozpuszczonego w danym rozpuszczalniku jest ustalona. Składa się na nią nieznaną liczbą różnej wielkości micel rozproszonych w roztworze. Dla takich roztworów można stosować prawo Korcaka [174], które Crickmore i Hruska [138] przedstawili w postaci wzoru

wiążącego masę asfaltu znajdującego się w roztworze w danym rozpuszczalniku (M) z charakterystyczną długością cząsteczek tego rozpuszczalnika (L):

$$M = \frac{K \cdot F \cdot D \cdot \zeta}{3 - D} L^{D^*(3-D)/3} \quad /9/$$

gdzie: K – stała;  
F – współczynnik znormalizowany;  
D i D\* - wielkości charakteryzujące obszar nieregularności,  
o wartości pomiędzy 0 a 3;  
 $\zeta$  – przeciętna gęstość asfaltenów w roztworze.

W metodzie Crickmora i Hruska nie określa się bezpośrednio wartości D i D\*, lecz wielkości  $(KFD \zeta / 3-D)$  i  $[D^*(3-D)/3]$ . Pierwsza z nich określa rozproszenie cząstek, a druga – obszar nieregularności. Można je wyznaczyć doświadczalnie używając do wytrącenia asfaltenów rozpuszczalników o różnej charakterystycznej długości cząsteczek (L).

W niniejszej pracy próbki badanych asfaltów traktowano n-heksanem, n-heptanem, n-oktanem i n-dekanem. Wytrącone asfaleny oddzielano od roztworu i suszono do stałej masy.

#### Badanie budowy koloidalnej asfaltów destylacyjnych i utlenionych

Wyniki analizy struktury koloidalnej asfaltów destylacyjnych i utlenionych, wykonanej metodą Korcaka zmodyfikowaną przez Crickmora i Hruska, przedstawiono w tabeli 25. Sporządzono wykresy zależności masy rozpuszczonego asfaltu od charakterystycznej długości cząsteczek rozpuszczalnika (rysunek 27). Na ich podstawie wyznaczono charakterystyczną wielkość rozproszenia cząstek w roztworze oraz obszar nieregularności. Wartości te przedstawiono w tabeli 26.

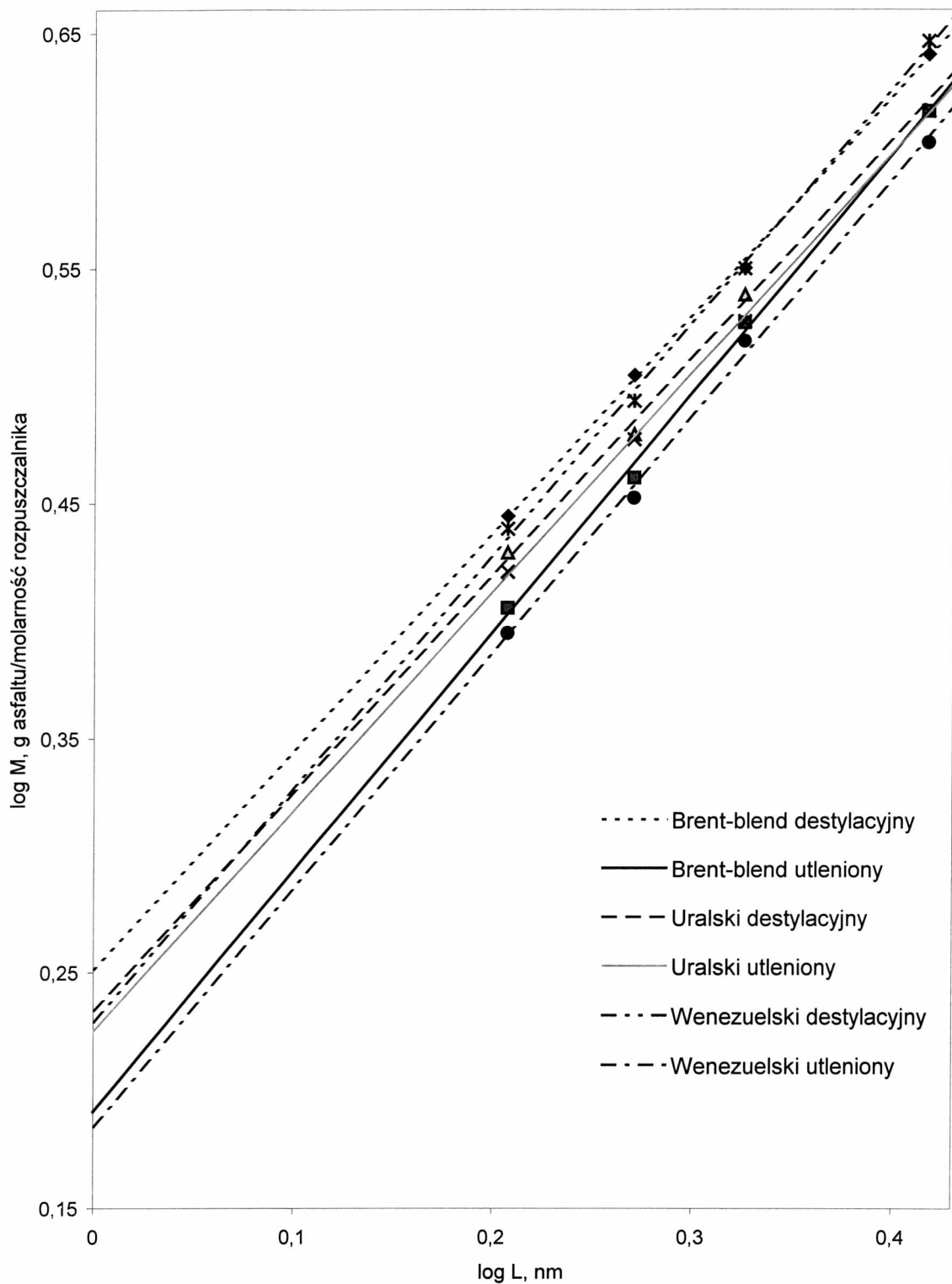


Tabela 25. Ilość asfaltenów wytrąconych n-alkanami z asfaltów destylacyjnych i utlenionych

Asfalt	Ilość wytrąconych asfaltenów, %m/m			
	n-heksan	n-heptan	n-oktan	n-dekan
<b>BRENT-BLEND</b>				
- destylacyjny	14,82	12,82	12,60	10,00
- utleniony	22,16	21,12	17,19	15,11
<b>URALSKI</b>				
- destylacyjny	17,83	17,70	14,89	11,24
- utleniony	19,34	18,08	17,10	15,03
<b>WENEZUELSKI</b>				
- destylacyjny	15,96	15,15	12,64	7,04
- utleniony	23,15	22,96	18,63	17,56

Tabela 26. Wielkości charakteryzujące budowę koloidalną asfaltów destylacyjnych i utlenionych.

Asfalt	Parametr rozproszenia cząstek	Obszar nieregularności
<b>BRENT-BLEND</b>		
- destylacyjny	1,79	0,93
- utleniony	1,55	1,03
<b>URALSKI</b>		
- destylacyjny	1,71	0,93
- utleniony	1,68	0,94
<b>WENEZUELSKI</b>		
- destylacyjny	1,67	1,00
- utleniony	1,53	1,03



Rysunek 28. Zależność między masą rozpuszczonego asfaltu a długością cząsteczek rozpuszczalnika dla asfaltów destylacyjnych i utlenionych

### Badanie budowy koloidalnej asfaltów o różnym stopniu utlenienia

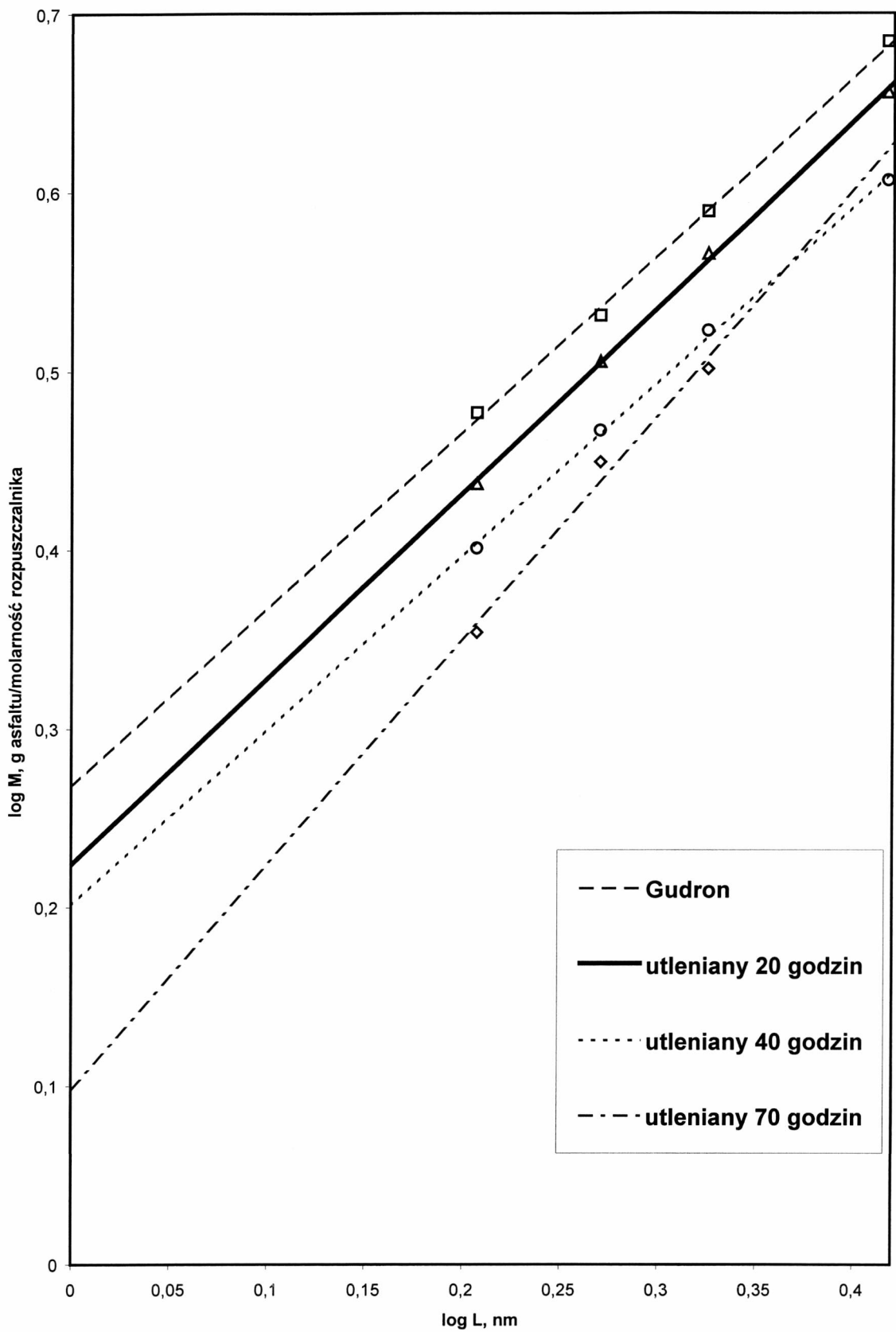
Wykonano badania struktury koloidalnej asfaltów o zróżnicowanym stopniu utlenienia. Dla celów porównawczych analizie poddano surowiec wyjściowy do utleniania (gudron). Wyniki przedstawiono w tabeli 27 oraz na rysunku 28. Wielkości rozproszenia cząstek w roztworze oraz obszary nieregularności wyznaczone z wykresu zależności masy rozpuszczonego asfaltu od charakterystycznej długości cząsteczek rozpuszczalnika dla tych produktów zamieszczono w tabeli 28.

Tabela 27. Ilość asfaltenów wytraconych n-alkanami z gudronu i produktów jego utleniania

Próba	Ilość wytraconych asfaltenów, % m/m			
	n-heksan	n-heptan	n-oktan	n-dekan
GUDRON	8,15	7,62	4,37	7,02
ASFALTY UTLENIONE				
czas utleniania, godz.				
20	14,99	12,54	9,42	7,14
40	21,99	19,93	17,96	17,01
70	30,16	28,02	19,43	18,28

Tabela 28. Wielkości charakteryzujące strukturę koloidalną gudronu i asfaltów o różnym stopniu utlenienia

Próba	Parametr rozproszenia cząstek	Obszar nieregularności
GUDRON	1,86	0,96
ASFALTY UTLENIONE		
czas utleniania, godz.		
20	1,68	0,98
40	1,62	1,98
70	1,34	1,16



**Rysunek 28. Zależność między masą rozpuszczonego asfaltu a długością cząsteczek rozpuszczalnika dla gudronu i asfaltów utlenionych**

## 6.2. Stabilność koloidalna

Pod pojęciem stabilności koloidalnej asfaltów rozumie się brak tendencji do wydzielenia się asfaltenów.

W celu określenia wpływu utleniania pozostałości na stabilność koloidalną produktu (asfaltu), przeprowadzono badania stabilności gudronu, stanowiącego surowiec do produkcji asfaltów utlenionych oraz asfaltów o różnym stopniu utlenienia. Zastosowano metodę oznaczania stabilności koloidalnej opracowaną przez Heithausa [139]. Polega ona na miareczkowaniu roztworu asfaltu w toluenie za pomocą n-heptanu i określeniu ilości n-heptanu, przy której rozpoczyna się wytrącanie asfaltenów z roztworu. Miareczkowanie n-heptanem roztworów asfaltu w toluenie prowadzi się stosując zróżnicowane stężenia asfaltu w rozpuszczalniku. Na podstawie wyników miareczkowania sporządza się wykres zależności między stosunkiem toluenu do n-heptanu w punkcie równoważnikowym ( $Fr$ ) a stężeniem asfaltu w roztworze. Wyznaczone z wykresu wartości  $Fr_{\max}$  oraz  $C_{\min}$  służą do obliczenia następujących parametrów:

$$P_a = 1 - Fr_{\max} \quad /10/$$

$$P_0 = Fr_{\max} \left[ \left( \frac{1}{C_{\min}} \right) + 1 \right] \quad /11/$$

$$P = \frac{P_0}{1 - P_a} \quad /12/$$

Parametr  $P_a$  określa peptyzowalność asfaltenów. Wyższa wartość  $P_a$  wskazuje na lepszą peptyzację asfaltenów. Parametr  $P_0$  charakteryzuje siłę rozpuszczalności maltenów. Wartość  $P$  jest to tzw. wskaźnik stabilności Heithausa, określający stabilność koloidalną.

Wyniki oznaczania stabilności koloidalnej pozostałości próżniowej oraz asfaltów utlenionych zamieszczono w tabeli 29.

Na rysunku 29 przedstawiono zmianę stabilności koloidalnej z czasem utleniania.

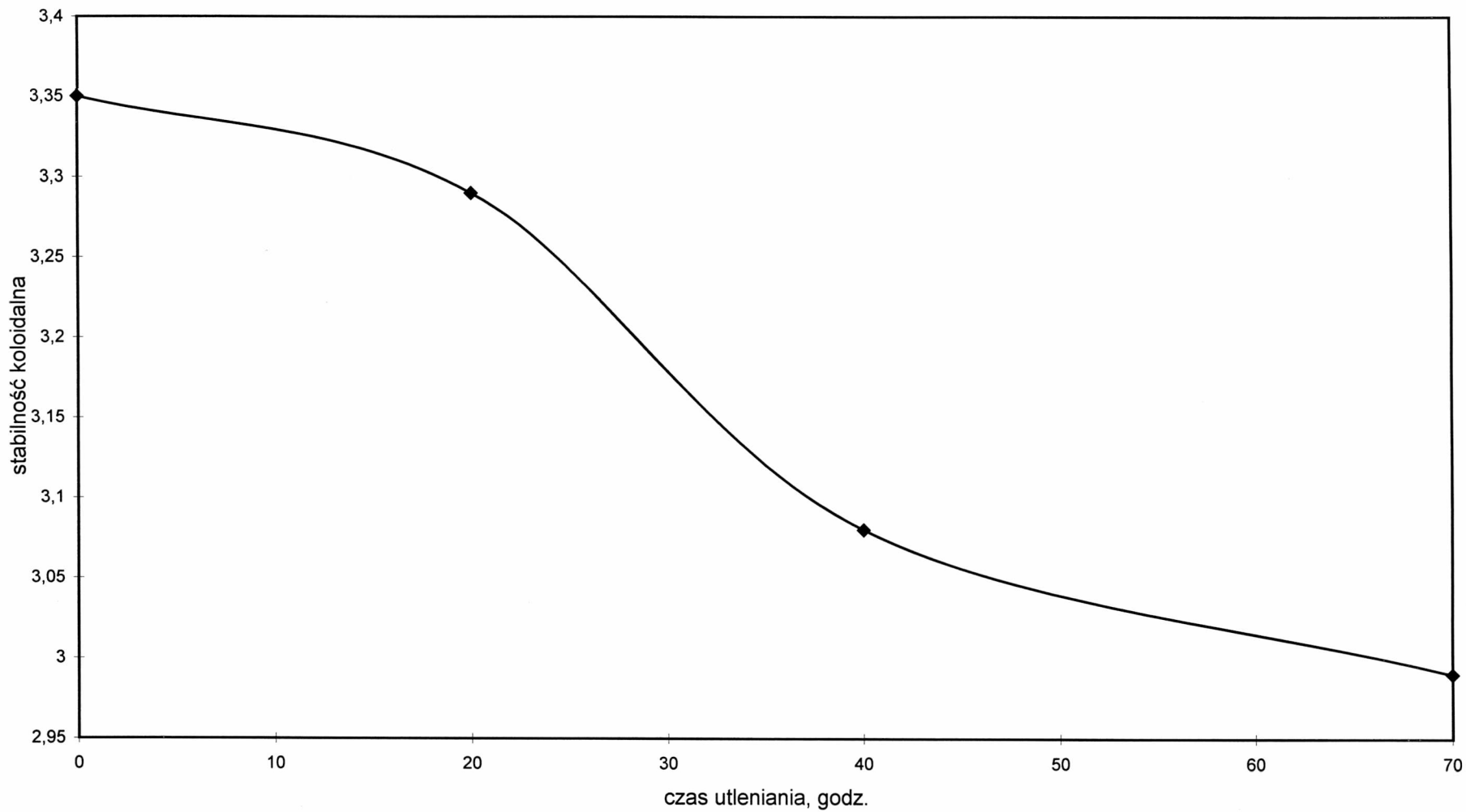
Tabela 29. Parametry stabilności koloidalnej gudronu oraz asfaltów o różnym stopniu utlenienia wyznaczone metodą Heithausa

Próba	$P_a$	$P_o$	P
GUDRON	0,794	0,690	3,35
ASFALTY UTLENIONE			
czas utleniania, godz.			
20	0,777	0,734	3,29
40	0,760	0,739	3,08
70	0,751	0,715	2,99

### 6.3. Dyskusja wyników

Na podstawie wyników badania struktury koloidalnej asfaltów destylacyjnych i utlenionych (tabela 26) można stwierdzić, że analizowane asfalty różnią się między sobą parametrem rozproszenia cząstek, którego wartość charakteryzuje typ koloidalny. Wg Lina i innych [173] wartości parametru rozproszenia cząsteczek dla trzech typów koloidalnych są następujące:

- do 1,46 – struktura typu żel,
- od 1,46 do 1,73 – struktura typu zol-żel,
- powyżej 1,73 – struktura typu zol.



Rysunek 29. Zmiana stabilności koloidalnej z czasem utleniania asfaltu.

Stosując wyżej podane wartości dla zdefiniowania typu budowy koloidalnej badanych asfaltów można stwierdzić, że wszystkie analizowane asfalty destylacyjne i utlenione, z wyjątkiem asfaltu destylacyjnego z ropy Brent-blend, mają budowę typu zol-żel. Asphalt destylacyjny z ropy Brent-blend ma strukturę koloidalną typu zolu. Asfalty destylacyjne mają wyższą wartość rozproszenia cząstek, co oznacza, że ich struktura koloidalna jest bardziej zbliżona do typu zolu niż odpowiednich asfaltów utlenionych. Spośród badanych asfaltów, asfalty utlenione z ropy wenezuelskiej, a w następnej kolejności z ropy Brent-blend, wykazują strukturę koloidalną najbardziej zbliżoną do typu żelu. Znajduje to odzwierciedlenie we właściwościach tych asfaltów (tabela 11) a mianowicie w wysokich wartościach ich lepkości oraz temperatur mięknięcia.

Wartości parametrów opisujących strukturę koloidalną asfaltów o różnym stopniu utlenienia oraz utlenianej pozostałości (tabela 28) pozwalają stwierdzić, że w wyniku utleniania budowa koloidalna zmienia się od typu zolu (gudron), poprzez zol-żel (próby utleniane przez 20 i 60 godzin) do typu żelu (próba utleniana przez 70 godzin). Zmianie struktury koloidalnej z czasem utleniania towarzyszy obniżanie się stabilności koloidalnej (tabela 29, rysunek 29). Największe zmiany (obniżenie wartości) stabilności koloidalnej mają miejsce pomiędzy dwudziestą a czterdziestą godziną utleniania, co koreluje ze zmianą składu i właściwości asfaltów z czasem utleniania (rys.17, 18 i 25, tab.12).



## 7. Podatność asfaltów na starzenie

Jedną z najważniejszych cech asfaltu jest jego odporność na starzenie. Ta właściwość asfaltu ma decydujący wpływ na trwałość nawierzchni.

Zmiany w składzie i strukturze chemicznej oraz koloidalnej asfaltu prowadzące do zwiększenia jego twardości i lepkości, a w konsekwencji do kruchości i zniszczenia nawierzchni asfaltowej, nazywane są starzeniem. Starzenie jest zjawiskiem złożonym i dotychczas nie w pełni rozpoznany. Dlatego uznano za celowe zbadanie zmian zachodzących w składzie chemicznym badanych asfaltów podczas ich starzenia.

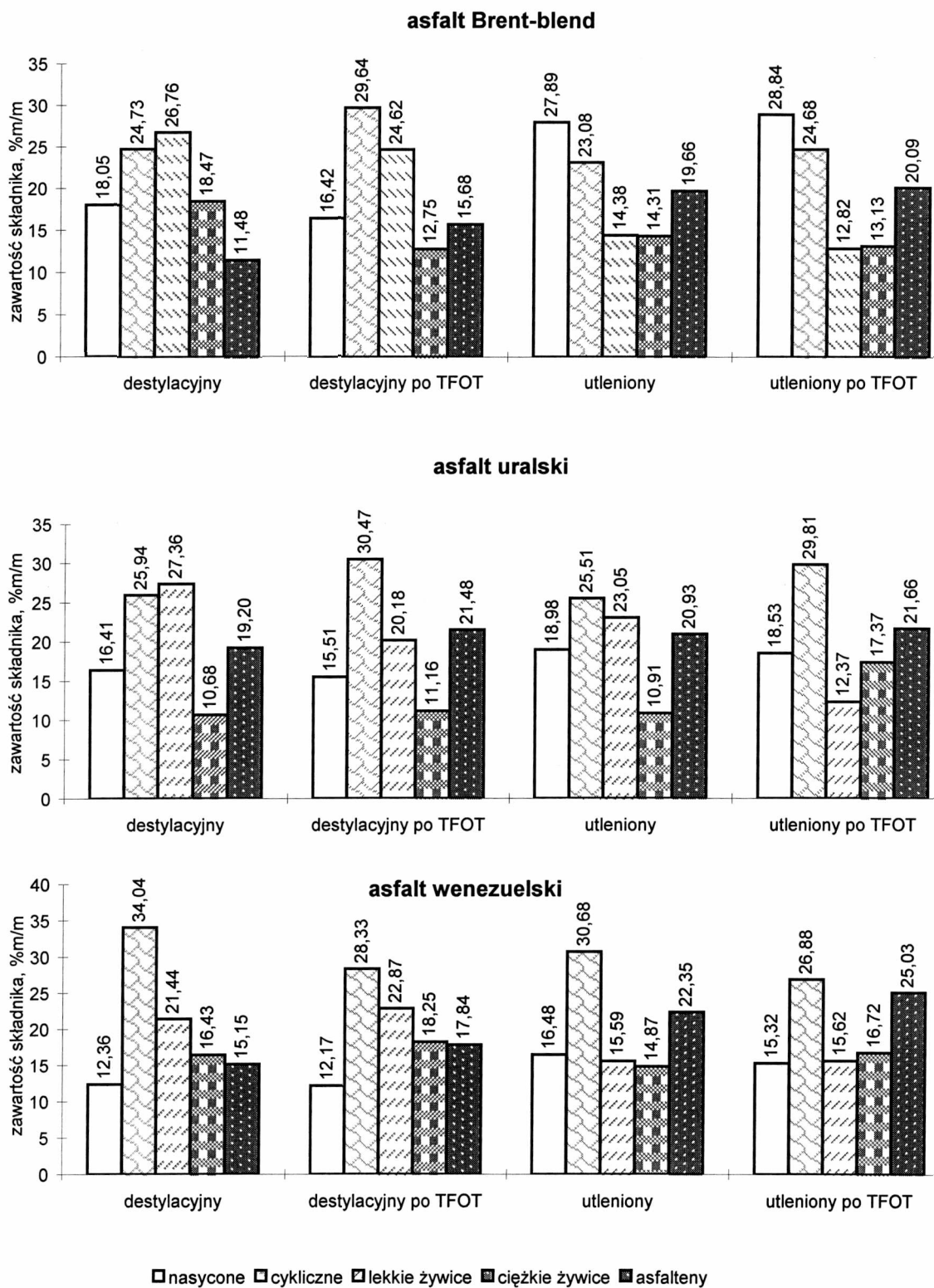
Zmiany zachodzące we właściwościach asfaltu pod wpływem symulowanego starzenia w laboratorium zostały omówione w punkcie 3.2. części doświadczalnej niniejszej pracy (tabela 11)

Zbadano skład grupowy asfaltów po teście starzenia. Skład grupowy oznaczano opracowaną metodą rozdziału asfaltu na pięć składników.

Zmiany składu grupowego badanych asfaltów destylacyjnych i utlenionych zostały przedstawione graficznie na rysunku 30.

W tabeli 30 podano wzajemne proporcje składników tworzących fazę dyspersyjną w asfaltach (składniki cykliczne i żywice) do fazy rozproszonej (asfalteny) oraz stopień dyspersji asfaltów przed i po starzeniu.

Z porównania zmian zachodzących w składzie grupowym asfaltów podczas ich starzenia wynika, że są one mniejsze dla asfaltów utlenionych, w porównaniu z odpowiednimi asfaltami destylacyjnymi (rys.30). Prawdopodobnie wynika to z faktu, że przemiany chemiczne w asfalcie spowodowane utlenieniem zaszły już częściowo podczas otrzymywania tych asfaltów. Taka hipoteza znajduje potwierdzenie w małej wartości wzajemnych proporcji składników cyklicznych oraz żywic do asfaltenów w asfaltach utlenionych, przed poddaniem ich starzeniu, i wynikającym stąd niższym



Rysunek 30. Zmiany składu grupowego asfaltów destylacyjnych i utlenionych w wyniku starzenia metodą TFOT.

stopniu dyspersji tych asfaltów. Podana wyżej reguła dotycząca różnic w zmianach składu grupowego asfaltów destylacyjnych i utlenionych podczas ich starzenia nie sprawdza się tylko w przypadku asfaltów z ropy uralskiej. Zmiany zachodzące w składzie grupowym asfaltu utlenionego z tej ropy są większe niż obserwowane podczas starzenia asfaltu destylacyjnego. Objawia się to głównie w znacznym zwiększeniu zawartości ciężkich żywic kosztem lekkich. Można przypuszczać, że już podczas otrzymywania tego asfaltu zachodzą w jego strukturze zmiany prowadzące do tworzenia się cięższych składników polarno-aromatycznych, jednak nie są one wystarczające do utworzenia struktur, które w czasie rozdziału tego asfaltu metodą chromatografii kolumnowej przeszłyby do frakcji ciężkich żywic. Ma to miejsce dopiero podczas starzenia tego asfaltu w laboratorium.

Tabela 30. Zmiana stopnia dyspersji asfaltów w asfaltach oraz wzajemnych proporcji składników grupowych w wyniku starzenia metodą TFOT.

Asfalt	Stopień dyspersji		Cykliczne/asfaltyny		Żyvice/asfaltyny	
	przed TFOT	po TFOT	przed TFOT	po TFOT	przed TFOT	po TFOT
Brent-blend						
-destylacyjny	2,37	2,09	2,15	1,89	3,94	2,38
-utleniony	1,09	1,03	1,17	1,22	1,46	1,29
Uralski						
-destylacyjny	1,80	1,67	1,35	1,42	1,98	1,46
-utleniony	1,49	1,48	1,22	1,38	1,62	1,37
Wenezuelski						
-destylacyjny	2,61	2,31	2,25	1,59	2,50	2,30
-utleniony	1,57	1,47	1,37	1,07	1,36	1,29

Zawartość frakcji nasyconej obniża się nieznacznie w wyniku starzenia metodą TFOT. W przypadku asfaltów otrzymanych z rop o charakterze parafinowo-naftenowym mniejsze zmiany zawartości tych składników obserwuje się dla produktów utlenionych, co może być spowodowane różnicami w składzie tych frakcji. Wcześniejsze prace [113] wykazały, że frakcje nasycone z asfaltów utlenionych otrzymanych z rop Brent-blend i uralskiej zawierają więcej n-alkanów o długich łańcuchach (wykazujących dużą odporność na utlenianie) aniżeli odpowiednie frakcje wydzielone z asfaltów destylacyjnych.

Niektórzy autorzy twierdzą [175,176], że w wyniku starzenia zawartość składników aromatycznych obniża się. W niniejszej pracy wykazano, że twierdzenie to jest prawdziwe wyłącznie w przypadku asfaltów otrzymanych z ropy o charakterze naftenowym (asfalty wenezuelskie). W wyniku starzenia asfaltów otrzymanych z ropy o charakterze parafinowo-naftenowym, zawartość składników cyklicznych wzrasta. Zwiększenie zawartości składników cyklicznych w tych asfaltach przewyższa wartość, o jaką zmniejsza się zawartość składników nasyconych. Fakt ten pozwala przypuszczać, że składniki cykliczne w asfaltach o charakterze parafinowo-naftenowym tworzą się w wyniku starzenia nie tylko kosztem składników nasyconych, lecz częściowo również w rezultacie rozkładu lekkich frakcji polarno-aromatycznych. Zmniejszenie zawartości lekkich żywic w asfaltach Brent-blend oraz uralskich stanowi potwierdzenie tej sugestii.

Zawartość asfaltenów w wyniku starzenia wzrasta, co jest zgodne z rezultatami prac innych autorów.

Badania zmian składu grupowego asfaltów w wyniku starzenia metodą TFOT wykazały, że opisywany w literaturze kierunek zmian [175,176]:

składniki cykliczne → żywice → asfalteny,

jest słuszny jedynie dla asfaltów otrzymanych z rop o charakterze naftenowym. Przebieg zmian zachodzących w składzie asfaltów otrzymanych z rop parafinowo-naftenowych podczas ich starzenia jest bardziej złożony.

Przeprowadzone badania wykazały, że zmiany zachodzące w składzie asfaltów podczas ich starzenia są w znacznym stopniu zależne od metody otrzymywania asfaltu. Przebieg tych zmian jest odmienny dla asfaltów z rop typu naftenowego oraz z rop typu parafinowo-naftenowego.

Niższy stopień dyspersji asfaltów utlenionych pozwala sądzić, iż w czasie długotrwałego starzenia podczas ich eksploatacji w nawierzchni tracą one szybciej stabilność koloidalną i ulegną zniszczeniu. Redelius w pracy dotyczącej zmiany stabilności koloidalnej podczas starzenia wnioskuje [152], że w konstrukcji nawierzchni należy stosować lepsze asfaltowe o wysokiej (nadmiarowej) stabilności koloidalnej, ponieważ ulegnie ona znacznemu zmniejszeniu podczas długotrwałej eksploatacji nawierzchni. W cytowanej pracy wykazano, że poprzez dodatek tzw. „odnawiaczy” (ang.:rejuvenators) do zużytego asfaltu nie można odzyskać całkowicie jego pierwotnych właściwości.

## 8. Podsumowanie wyników badań

Z przeprowadzonych badań wynika, że zarówno charakter chemiczny surowca, jak i sposób jego przeróbki na asfalty mają istotny wpływ na ich wydajność, skład i strukturę chemiczną oraz budowę koloidalną. Wykazano, że z typowej ropy naftenowej (wenezuelskiej) otrzymuje się 4-5 krotnie więcej asfaltu gatunku D70 niż z rop o charakterze parafinowo- naftenowym.

Opracowana metoda rozdziału asfaltów na pięć składników grupowych umożliwiła uzyskanie wąskich frakcji do badań strukturalnych. Asfalty destylacyjne zawierają mniej składników nasyconych oraz asfaltenów a więcej żywic niż odpowiednie asfalty utlenione. Znajduje to odzwierciedlenie w wyższych wartościach stopnia dyspersji asfaltów destylacyjnych. Wyniki analizy strukturalnej składników grupowych asfaltów destylacyjnych i utlenionych metodą  $^1\text{H}$  NMR dowiodły, że udział atomów węgla w strukturach nasyconych we wszystkich składnikach asfaltów destylacyjnych jest mniejszy niż w odpowiednich składnikach asfaltów utlenionych.

Zawartość parafiny w asfaltach destylacyjnych jest mniejsza niż w asfaltach utlenionych, bez względu na charakter chemiczny surowca. Badania parafiny metodą GC-MS wykazały, że w parafinie wyodrębnionej z asfaltów utlenionych obecne są n-alkany o dłuższych łańcuchach, co może wynikać z odporności tych struktur na utlenianie. Przypuszcza się, że podczas destrukcyjnej destylacji próbki celem oznaczenia parafiny, długie łańcuchy parafinowe częściowo ulegają oderwaniu od miceli asfaltowej. Mniejsza zawartość parafiny w asfaltach destylacyjnych i obecność w niej krótszych łańcuchów parafinowych sugeruje, iż w czasie głębokiej destylacji surowca w warunkach otrzymywania asfaltów destylacyjnych wyżej wspomniane struktury parafinowe przeszły częściowo do frakcji destylatu. Zawartość parafiny maleje w kierunku od asfaltów z rop o charakterze bardziej parafinowym do asfaltów z ropy typu naftenowego. Obserwuje się również różnice w morfologii parafiny, w zależności od charakteru chemicznego

asfaltu, jak i metody jego wytworzenia. Parafina wydzielona z asfaltów utlenionych charakteryzuje się obecnością większych kryształów, o mniejszym stopniu rozproszenia niż w parafinie z asfaltów destylacyjnych. Niezależnie od metody wytworzenia kryształy te są najdrobniejsze i najlepiej zdyspergowane w asfaltach z naftenowej ropy wenezuelskiej.

Wykazano, że jednostki elementarne struktury składników grupowych asfaltów destylacyjnych zbudowane są z mniejszych układów skondensowanych pierścieni aromatycznych niż jednostki elementarne w cząsteczkach odpowiednich składników w asfaltach utlenionych. Jednostka struktury aromatycznej lekkich żywic składa się z 5-13 pierścieni aromatycznych, natomiast jednostki elementarne ciężkich żywic i asfaltenów wykazują w przybliżeniu jednakowy stopień kondensacji struktury, od 6-19 pierścieni, w zależności od rodzaju asfaltu (charakteru chemicznego, metody otrzymywania). Średnie cząsteczki lekkich i ciężkich żywic zawierają jedną jednostkę elementarną struktury, natomiast średnia cząsteczka asfaltenów zbudowana jest z kilku takich jednostek.

Wyniki badań struktury koloidalnej wykazały, że wszystkie przebadane asfalty destylacyjne i utlenione, z wyjątkiem asfaltu destylacyjnego z ropy Brent-blend, wykazują strukturę koloidalną typu zol-żel, jednak asfalty destylacyjne mają strukturę koloidalną bardziej zbliżoną do typu zolu niż odpowiednie asfalty utlenione. Spośród badanych asfaltów, asfalty utlenione z ropy wenezuelskiej, a w następnej kolejności z ropy Brent-blend, wykazują strukturę koloidalną najbardziej zbliżoną do typu żelu. Ten fakt znajduje odzwierciedlenie we właściwościach tych asfaltów (wysokie lepkości oraz temperatury mięknięcia). Nie zaobserwowano wpływu charakteru chemicznego surowca na typ budowy koloidalnej asfaltów. Stwierdzono zgodność pomiędzy wynikami badań struktury koloidalnej asfaltów destylacyjnych i utlenionych metodą Korcaka a ich stopniem dyspersji. Również wartości indeksu penetracji kształtują się zgodnie z wartościami

parametru rozproszenia, na podstawie którego definiuje się typ budowy koloidalnej asfaltu, jednak wartość IP należy traktować jedynie orientacyjnie.

Stwierdzono, że metoda otrzymywania asfaltów ma wpływ na ich odporność na starzenie. Właściwości i skład grupowy asfaltów utlenionych zmieniają się podczas ich symulowanego starzenia w laboratorium w mniejszym stopniu niż dla odpowiednich asfaltów destylacyjnych, jednak ich mniejszy stopień dyspersji, obliczony w oparciu o skład grupowy, i mniejsze wartości parametru rozproszenia oznaczone metodą Korcaka, pozwalają przypuszczać, że asfalty utlenione tracą szybciej stabilność koloidalną.

Natura chemiczna asfaltu ma istotny wpływ na charakter przemian zachodzących w jego składzie podczas starzenia. Wykazano, że podawany w literaturze kierunek zmian zachodzących w asfalcie podczas starzenia, zgodnie ze schematem:

składniki cykliczne → żywice → asfalteny,

jest słuszny dla asfaltów z rop typu naftenowego, natomiast nie sprawdza się dla asfaltów innych typów chemicznych. Dla asfaltów typu parafinowo-naftenowego schemat przemian zachodzących podczas starzenia jest bardziej złożony.

Z analizy zmian składu grupowego asfaltu podczas długotrwałego utleniania wynika, iż w pierwszej fazie procesu, przede wszystkim, maleje zawartość składników nasyconych i cyklicznych. W miarę postępu procesu utleniania zawartość tych składników stabilizuje się, podczas gdy udział parafiny nadal zmniejsza się. Wskazuje to na dalszą cyklizację pozostałych, długich łańcuchów parafinowych i ich odwodornienie. Z wydłużeniem czasu utleniania, w największym stopniu wzrasta zawartość asfaltenów kosztem żywic, co znajduje odzwierciedlenie w znacznym obniżeniu stabilności koloidalnej asfaltu oraz zmniejszeniu parametru rozproszenia cząstek.



Badania wpływu warunków utleniania na strukturę chemiczną asfaltów wykazały, że podczas utleniania w strukturze asfaltów zachodzą zmiany polegające na cyklizacji łańcuchów parafinowych, odwodornieniu i kondensacji pierścieni naftenowych oraz kondensacji pierścieni aromatycznych. W początkowym etapie utleniania przeważa cyklizacja łańcuchów parafinowych i odwodornienie pierścieni naftenowych. Wskazuje na to znaczne zmniejszenie zawartości węgla w strukturach nasyconych w lżejszych frakcjach, a także większe ilości wody tworzącej się w początkowym okresie utleniania. Dalsze utlenianie powoduje kondensację pierścieni aromatycznych oraz naftenowych i najprawdopodobniej odwodornienie skondensowanych układów naftenowych. W lotnych produktach utleniania zaczynają się w tym czasie pojawiać cięższe węglowodory, obecne jedynie w śladowych ilościach w gazach emitowanych w początkowym okresie prowadzenia procesu. Ma miejsce także asocjacja wewnątrzcząsteczkowa w asfaltenach i ciężkich żywicach. Średnia cząsteczka ciężkich żywic zbudowana jest z dwóch jednostek elementarnych struktury, a średnia cząsteczka asfaltenów – z 8 do 10 jednostek. Asocjacje wewnątrzcząsteczkową potwierdzają także wyniki badań w podczerwieni; wraz ze stopniem utlenienia asfaltu obserwuje się coraz silniejszą absorpcję spowodowaną obecnością zasocjowanych grup OH i/lub NH.

Badania struktury koloidalnej asfaltów o różnym stopniu utlenienia wykazały, że z czasem utleniania zmienia się typ koloidalny: od zolu, poprzez zol-żel, do typu żelu (asfalt utleniany przez 70 godzin).

Nie stwierdzono prostej zależności między składem grupowym i strukturą asfaltu a jego właściwościami. Zaobserwowano jedynie, iż wszystkie asfalty o większej zawartości asfaltenów wykazują wyższe temperatury mięknięcia. Widoczna jest natomiast zależność lepkości i temperatury mięknięcia od parametrów charakteryzujących budowę koloidalną asfaltu. Asfalty o najniższym stopniu rozproszenia cząstek mają największą lepkość oraz temperaturę mięknięcia.

Uważa się, że zmiany we właściwościach asfaltów podczas ich symulowanego starzenia w laboratorium nie odzwierciedlają ich rzeczywistej odporności na starzenie. W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań, za lepsze kryterium oceny odporności asfaltu na starzenie uznano jego skład grupowy oraz stopień dyspersji cząstek w układzie koloidalnym.

Zmiany zachodzące w składzie i strukturze chemicznej asfaltu podczas długotrwałego utleniania znajdują odzwierciedlenie w jego właściwościach. Omówione wyżej zmiany przebiegające we wcześniejszej fazie tego procesu mają korzystny wpływ na właściwości produktu. Po 20 godzinach utleniania miękkiej pozostałości po destylacji próżniowej ropy naftowej (uralskiej) otrzymano produkt o optymalnych właściwościach, odpowiadający asfaltowi gatunku D50. Dalsze utlenianie spowodowało gwałtowne pogorszenie właściwości produktu, co było konsekwencją omówionych zmian w jego składzie grupowym i strukturze chemicznej (zwiększenie zawartości asfaltenów, kondensacja pierścieni aromatycznych i asocjacja wewnątrzmicelarna). Wyniki badań mogą być pomocne w optymalizacji warunków utleniania pozostałości na asfalty drogowe.

## 9. Wnioski

1. Charakter chemiczny surowca do otrzymywania asfaltu ma znaczny wpływ na jego wydajność, skład grupowy i strukturę chemiczną. Z rop naftenowych uzyskuje się w procesie destylacji kilkakrotnie więcej asfaltu danego gatunku niż z rop parafinowo-naftenowych. Stopień kondensacji pierścieni aromatycznych w jednostkach elementarnych struktury składników polarno-aromatycznych w asfaltach zależy od typu chemicznego ropy, i zwiększa się w kierunku od asfaltów bardziej parafinowych do bardziej naftenowych. Asfalty z ropy typu naftenowego nie tylko zawierają mniej parafiny niż odpowiednie asfalty z ropy parafinowo-naftenowych, ale parafina z tych asfaltów charakteryzuje się obecnością mniejszych i bardziej zdyspergowanych kryształów.
2. Sposób otrzymywania asfaltu ma decydujący wpływ na jego skład oraz strukturę chemiczną i koloidalną. Asfalty destylacyjne zawierają mniej składników nasyconych i asfaltenów a więcej żywicy niż odpowiednie asfalty utlenione, i dlatego odznaczają się wyższym stopniem dyspersji cząstek.

W asfaltach destylacyjnych znajduje się mniej parafiny niż w asfaltach utlenionych i zawiera ona n-alkany o krótszych łańcuchach niż parafina wyodrębniona z asfaltów utlenionych.

Budowa koloidalna asfaltów destylacyjnych i utlenionych gatunku D70 jest, z nielicznymi wyjątkami, typu zol-żel, jednak struktura koloidalna asfaltów destylacyjnych jest bardziej przesunięta w kierunku typu zolu, a asfaltów utlenionych – w kierunku żelu.

3. Asfalty utlenione wykazują mniejsze, niż odpowiednie asfalty destylacyjne, zmiany we właściwościach w wyniku symulowanego starzenia w laboratorium, jednak ich znacznie niższy stopień dyspersji asfaltenów i budowa koloidalna zbliżona do typu żelu każą przypuszczać, że będą one w czasie użytkowania ulegały starzeniu szybciej niż asfalty destylacyjne.

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań można uznać, że skład grupowy asfaltu oraz stopień dyspersji cząstek w jego układzie koloidalnym, stanowią lepsze kryterium oceny odporności asfaltu na starzenie niż zmiany właściwości po teście symulowanego starzenia metodą TFOT (lub RTFOT).

Typ chemiczny asfaltu ma istotny wpływ na zmiany zachodzące w jego składzie podczas starzenia. Wykazano, że kierunek tych przemian, przedstawiany w literaturze jako konwersja składników cyklicznych do żywic, a żywic do asfaltenów, jest słuszny dla asfaltów z rop typu naftenowego, ale nie sprawdza się dla asfaltów z rop o charakterze parafinowo-naftenowym.

4. W celu otrzymania asfaltów utlenionych o żądanych właściwościach należy dobrać optymalny czas utleniania pozostałości stanowiącej surowiec wyjściowy.

Wykazano, że podczas utleniania zachodzą w strukturze chemicznej asfaltu zmiany polegające na cyklizacji łańcuchów parafinowych, odwodornieniu pierścieni naftenowych, kondensacji pierścieni naftenowych i aromatycznych oraz asocjacji skondensowanych układów pierścieni aromatycznych. W pierwszym okresie procesu utleniania przeważa cyklizacja łańcuchów parafinowych i odwodornienie pierścieni naftenowych. Te zmiany mają korzystny wpływ na właściwości asfaltu. W miarę postępu utleniania przeważa kondensacja struktur aromatycznych, odwodornienie skondensowanych układów pierścieni naftenowych i asocjacja wewnątrzcząsteczkowa. Tego rodzaju zmiany

strukturalne powodują znaczne pogorszenie jakości produktu. Otrzymujemy asfalt o właściwościach dyskwalifikujących go jako lepiszczce dla drogownictwa. W wyniku długotrwałego utleniania asfalt traci stabilność koloidalną, a jego budowa koloidalna zmienia się z typu zol – żel w żel.

5. Opracowana metoda rozdziału asfaltów na 5 składników grupowych pozwala uzyskać wąskie frakcje do badań strukturalnych. Wykazano, że otrzymane z rozdziału tą metodą trzy frakcje polarno-aromatyczne różnią się między sobą średnią masą cząsteczkową oraz strukturą chemiczną.

---

## LITERATURA

1. Nelson W. L., Patel S., „How much asphalt in crude oil?”, *The Oil and Gas Journal* 1964, **17**, 120-123.
2. Boduszyński M., Altgelt K. H., „Composition of heavy petroleum.  
4. Significance of the extended atmospheric equivalent boiling point (AEBP) scale”, *Energy & Fuel* 1992, **6**, 72-76.
3. Gawęł I., „Kryteria oceny przydatności rop naftowych jako surowca do produkcji asfaltów”, publikacja w druku w czasopiśmie *Drogownictwo*.
4. Richardson U., „The Modern Asphalt Pavement”, New York, 1913, wg [6]
5. Marcusson J., *Z. Angew. Chem.* 1916, **29**, 1, 21, wg [11].
6. Barth E. J., „Asphalt Science and Technology”, Gordon and Breach Science Publishers, New York-London, 1962.
7. Wilkens J., Neumann H. J., „Methode zur Bestimmung der Asphaltene und Erdölharze in Bitumen und Rückstandsölen”, *Bitumen-Teere-Asphalte-Peche u. Verwandte Stoffe*, 1974, **25**, 246-256.
8. Neumann H. J., Rahimian I., Zenke G., „Analytik der Asphaltene” *Erdöl u. Kohle* 1986, **39**, 92.
9. Speight J. G., „Structural analysis of Athabasca asphaltenes by proton magnetic resonance spectroscopy”, *Fuel* 1971, **50**, 102-112.
10. Speight J. G., Long R. B., Trowbridge T. D., „Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks”, *Fuel* 1984, **63**, 616-620.
11. Wachal A., „Metody rozpuszczalnikowo-adsorpcyjne rozdzielania związków asfaltowo-żywicznych” *Nafta* 1969, **25**, 41-46.
12. Wachal A., „Metody rozdzielania związków asfaltowo-żywicznych”, *Nafta* 1970, **26**, 15-21.
13. Schweyer H. E., Traxler R. N., „Separating Asphalt Materials Butanol-Acetone Method”, *Oil Gas Journal* 1953, **52**, 133.
14. Rostler F. S., Sternberg H. W., „Compounding Rubber with Petroleum Products”, *Industrial and Engineering Chemistry* 1949, **41**, 598-608.

- 
15. Gawęł I., „Asfalty z rop parafinowych. Metody otrzymywania, struktura, właściwości.” *Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej*, 51, Seria: Monografie 25, Wrocław 1991.
  16. Bogdoll B., Halász I., „Präparative Gruppentrennung komplexer Gemische”, *Erdöl u. Kohle* 1981, **34**, 549-556.
  17. Snyder L. R., „Routine Compound Class separation and Analysis of Heavy Petroleum Fractions by Adsorption Chromatography”, *Analytical Chemistry* 1965, **37**, 713-717.
  18. Hirsch D. E., Hopkins R. L., Coleman H. J., Cotton F. O., Thompson C. J., „Separation of High-Boiling Petroleum Distillates Using gradient Elution Through Dual-Packed (Silica Gel-Alumina Gel) Adsorption Columns”, *Analytical Chemistry* 1972, **44**, 915-919.
  19. Haines W. E., Thompson T. J., „Separating and Characterizing High-Boiling Petroleum Distillates: The USBM-API Procedure”, NTIS, Springfield, Virginia, 1975.
  20. Sawatzky H., George A. G., Smiley G. T., Montgomery D. S., „Hydrocarbon-type separation of heavy petroleum fractions”, *Fuel* 1976, **55**, 16-20.
  21. Selucky M. L., Chu Y., Ruo T., Strausz O. P., „Chemical composition of Athabasca bitumen”, *Fuel* 1977, **56**, 369-381.
  22. Bulmer J. T., Starr J. (Eds), „Syn crude Analytical Methods for Oil Sand and Bitumen Processing”, Alberta Oil Sands Technology and Research Authority, Edmonton, Alberta, 1979, str.121-124.
  23. ASTM D 2549, *Annual Book of ASTM Standards, Part 24*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980, PA.
  24. Desbene P. L., Lambert D. C., Richardin P., Basselier J. J., Huc A. Y., Boulel R., „Preparative Fractionation of Petroleum Heavy Ends by Ion Exchange Chrometography”, *Analytical Chemistry* 1984, **56**, 313-317.
  25. ASTM D 4124-86, *Annual Book of ASTM Standards, Section 4*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986, vol. 04.03.
  26. Wallace D., Henry D., Pongar K., Zimmerman D., „Evaluation of some open column chromatographic methods for separation of bitumen components”, *Fuel* 1987, **66**, 44-50.

- 
27. Barbour R. V., Dorrence S. M., Vollmer T. L., Harris J. D., ACS Division of Fuel Chemistry Prepr., 1976, **21**, 278.
  28. Altgelt K. H., Hirsh E., „GPC Separation and Integrated Structural Analysis of Petroleum Heavy Ends”, Separation Science 1970, **5**, 855-862.
  29. Bynum D. (Jr.), Traxler R. N., „Gel Permeation Chromatography Data on Asphalts Before and After Service in Pavements Proc.”, Association of Asphalt Paving Technologists 1970, **39**, 683-702.
  30. Reering H., Lijzenga J., „Gel-Permeation Chromatography Calibration Curve for Asphaltenes and Bituminous Resins”, Analytical Chemistry 1975, **47**, 2160-2167.
  31. Such C., Brule B., „Characterization of Road Asphalt by Chromatographic Techniques (GPC and HPLC)”, Journal of Liquid Chromatography 1979, **2**, 437-453.
  32. Glover C. J., Bullin J. A., Button J. W., Davison R. R., Donalson G. R., Hlavinka M. W., „Characterization of Asphalt Using Gel Permeation Chromatography and Other Methods”, Research Report 419-1F, Texas State Department of Highways and Public Transportation, 1987.
  33. Rund O. E., „A practical application of chromatographic methods in evaluating the performance of bituminous binders”, Euroasphalt and Eurobitume Congress, Strasbourg 7-10 May 1996, 5.138.
  34. Dickson F. E., Wirkkala R. A., Davis B. E., „Combined Gel Permeation Chromatography-NMR Techniques in the Characterization of Petroleum Residuals”, Separation Science 1970, **5**, 811-823.
  35. Jennings P. W., Pribanic J. A. S., Dawson K. R., Bricca C. E., „Use of HPLC and NMR Spectroscopy to Characterize Asphaltic Materials”, Preprints, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry 1981, **26**, 915-922.
  36. Bishara S. W., Wilkins E., „Rapid Method for the Chemical Analysis of Asphalt Cement: Quantitative Determination of Naphthene Aromatic and Polar Aromatic Fractions Using High-Performance Liquid Chromatography”, Transportation Research Record 1228, TRB, National Research Council, Washington, D. C., 1990, str.183-190.
  37. Torres J., Gonzalez J. M., Peralta X., „Correlation between the Fractionation of Bitumen by the Methods ASTM D 4124 and JATROSCAN”, 5<sup>th</sup> Eurobitume Congress 16-18 June 1993, Stockholm, str.203-208.



- 
38. Teugels W., Zwijsen M., „Analysis of the Generic Composition. Appraisal of the Jatrosan Method”, International Symposium Chemistry of Bitumens, Rome, 5-8 June 1991, str.58-78.
  39. Ranny M., „Thin layer chromatography with flame ionization detection”, D. Reidel Publishing Company, 1987, Dordrecht, Holland.
  40. Chatergoon L., Whiting R., Smith C., „Use of Elemental and Functional Group Analysis for Monitoring Compositional Changes Occurring on Air Blowing and Accelerated Weathering of Natural Asphalt”, Analyst 1993, **118**, 947-950.
  41. Speight J. G., „The chemistry and technology of petroleum”, Marcel Dekker, Inc. 1991.
  42. Pokonowa J. V., „Chimija Vysokomolekularnych Soedinenij Nefti”, Izd. Leningradskogo Universiteta, Leningrad 1980.
  43. Altgelt K. H., „Asphaltene molecular weights by vapour pressure osmometry”, Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Society, Atlantic City Meeting, September 8-13, 1968, str.37-44.
  44. Moschopedis S. E., Fryer J. F., Speight J. G., „Investigation of asphaltene molecular weights”, Fuel 1976, **55**, 227-232.
  45. Chung K. E., Anderson L. L., Wisner W. H., „New procedure for molecular-weight determination by vapor-phase osmometry”, Fuel 1979, **58**, 847-852.
  46. Takegami Y., Watanabe Y., Suzuki T., Mitsudo T., Itoh M., „Structural investigation on column-chromatographed vacuum residues of various petroleum crudes by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy”, Fuel 1980, **59**, 253-259.
  47. Sarowha S. L. S., Singh I. D., „Compositional and structural studies of petroleum asphaltenes employing spectroscopic techniques”, Fuel 1988, **67**, 145-146.
  48. Sadeghi K. M., Sadeghi M. A., Wu W. H., Yen T. F., „Fractionation of various heavy oils and bitumen for characterization based on polarity”, Fuel 1989, **68**, 782-787.
  49. Stubington J. F., Sergeant G. D., „Molecular weight determination in the study of the lubricating oil potential of shale oils”, Fuel 1995, **74**, 79-82.
  50. Liu Ch., Zhu Ch., Jin L., Shen R., Liang W., „Step by step modeling for thermal reactivities and chemical compositions of vacuum residues and their SFEF asphalts”, Fuel Processing Technology 1999, **59**, 51-67.

- 
51. Bonemazzi F., Giavarini C., „Shifting the bitumen structure from sol to gel”, *Journal of Petroleum, Science&Engineering* 1999, **22**, 17-24.
  52. Wachal A., „Selektywne wytrącanie jako metoda frakcjonowania związków asfaltowo-żywiczych”, *Nafta*, 1971, **27**, str.4-6.
  53. Barret D., Sambu T., Sargeaut G. D., „Properties of vacuum residual fractions from Australian shale oils compared with a petroleum bitumen”, *Fuel* 1990, **69**, 267-269.
  54. Vellut D., Jose J., Behar E., Barreau A., „Comparative ebulliometry: a simple, reliable technique for accurate measurement of the number average molecular weight of macromolecules”, *Revue Inst. Fran. Petr.* 1998, **53**, 839-855.
  55. Haley G. A., „Molecular and Unit Sheet Weights of Asphalt Fractions Separated by Gel Permeation Chromatography”, *Analytical Chemistry* 1971, **43**, 371-375.
  56. Haley G. A., „Unit sheet Weights of Asphalt Fractions Determined by Structural Analysis”, *Analytical Chemistry* 1972, **44**, 580-585.
  57. Haley G. A., „Changes in Chemical Composition of a Kuwait Short Residue during Air Blowing”, *Analytical Chemistry* 1975, **47**, 2432-2437.
  58. Bartle K. D., Mills D. G., Mulligan M. J., Amaechina I. O., Taylor N., „Errors in the Determination of Molecular Mass Distributions of Coal Derivatives by Size-Exclusion Chromatography”, *Analytical Chemistry* 1986, **58**, 2403-2408.
  59. Waller P. R., Williams A., Bartle K. D., „The structural nature and solubility of residual fuel oil fractions”, *Fuel* 1989, **68**, 520-526.
  60. Dabir B., „Asphalt flocculation and deposition. III. The molecular weight distribution”, *Fuel* 1996, **75**, 1633-1645.
  61. Lemerle J., Maquet J., Basselier J. J., „Caracterisation des huiles lourdes et des residus petroliers”, *Proceed. Intern. Symp., Lyon, France, Ed. Technip*, str.379-383.
  62. Speight J. G., Wernick D. L., Gould K. A., Overfield R. E., Rao B. M. L., Savage D. W., „Molecular Weight and Association of Asphaltenes: a Critical Review” *Rev. Inst. Franc. Petrole* 1985, **40**, 51-61.
  63. Gottis P. G., Lalanne J. R., „Infrared light scatterin study of Safanya asphaltene solutions”, *Fuel* 1989, **68**, 804-805.

- 
64. Espinat D., Tchoubar D., Boulet R., Freund E., „Caracterisation des huiles lourdes et des residus petroliers”, Proceed. Intern. Symp., Lyon, France, Ed. Technip, str.147-152.
65. Espinat D., „Aplication of Light, X-Ray and Neutron Diffusion Techniques to the Study of Colloidal Systems. Part 3: Microemulsions, Solid Materials, Liquids and Miscellaneous Systems with Industrial Uses”, Revue Inst. Fran. Petr. 1991, **46**, 759-801.
66. Winniford R. S., „The evidence for association of asphaltenes in dilute solutions”, Journal of the Institute of Petroleum 1963, **49**, 215-221.
67. Ramsey J. W., Mc Donald F. R., Petersen J. C., „Structural study of asphalts by nuclear magnetic resonance”, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1967, **6**, 231-236.
68. Dickie J. P., Yen T. F., „Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods”, Analytical Chemistry, 1967, **39**, 1847-1852.
69. Domin. M., Herod A., Kandiyoti R., Larsen J. W., Lazaro M. J., Li S., Rahimi P., „A Comparative Study of Bitumen Molecular-Weight Distribution”, Energy&Fuels 1999, **13**, 552-557.
70. Knotnerus J., Krom C. J., „Die Zusammensetzung von Wachs aus Bitumen”, Bitumen-Teere-Asphalte-Peche u. Verwandte Stoffe 1965, **16**, 299-303.
71. Noel F., Corbett L. W., „A study of the crystalline phases in asphalt”, Journal of the Institute of Petroleum 1979, **65**, 261
72. Gawel I., Czechowski F., Bagińska K., „Study of wax isolated from bitumen”, Papers of Euroasphalt & Eurobitume Congress, Strasbourg, 7-10 May 1996, 5.139.
73. Krom C. J., „Determination of the Wax Content of Bitumens”, Journal of the Institute of Petroleum 1968, **54**, 232-240
74. Fritsche H., „Zur Bestimmung des Paraffingehaltes in Bitumen”, Bitumen 1994, **56**, 176-178.
75. de Bats F. Th., Hofstra A., „Waxy bitumens”, Shell Bitumen Review 1975, **51**, 2-6.
76. Hrapia H., Spur E., „Paraffingehalt Bestimmung in Erdölbitumen”, Chemische Technik 1964, **16**, 730

- 
77. Luszawski S., Wajdanowicz S., „Nowoczesne Nawierzchnie Bitumiczne”, WKŁ, Warszawa 1977, str.47.
  78. Fritsche H., „Zur Bestimmung des Paraffingehaltes in Bitumen”, Bitumen 1995, **57**, 29-33.
  79. Plummer M. A., Zimmerman C. C., „Asphalt quality and yield prediction from crude oil analyses”, Asphalt Paving Technology 1984, **53**, 138
  80. Kalabińska M., „Badania powierzchni asfaltów drogowych z rop parafinowych”, Nafta 1978, **34**, 90-92.
  81. Evers N., Walter G., „Verwendung von Bitumen mit erhöhtem Paraffingehalt”, Die Strasse 1965, **5**, 173
  82. Kolbanovskaya A. S., Rudenskij A. V., „Vlijanie tverdykh parafinov na strukturno-reologičeskye svoistva bitumov”, Kolloidnyj Žurnal 1968, **30**, 522
  83. Nellensteyn F. J., „Relation of the Micelle to the Medium in Asphalt”, Journal of the Institution of Petroleum Technologists 1928, **14**, 134-138.
  84. Pfeiffer J. Ph., Saal R. N. J., „Asphaltic Bitumen as Colloid System”, Journal of Physical Colloid Chemistry 1939, **44**, 139-148.
  85. Neumann H. J., „Bitumen – neue Erkenntnisse über Aufgaben und Eigenschaften”, Erdöl u. Kohle, 1981, **34**, 336-342.
  86. Neumann H. J., Paczyńska-Lahme B., „Bitumen und seine Anwendung”, Kontakt Studium, Band 63, Stuttgart 1980, str.13-35.
  87. Dickie J. P., Yen T. F., „Macrostructures of the asphaltic fractions by Various instrumental methods”, Am. Chem. Soc., Div. of Petroleum Chemistry, Preprints, 1967, **12**, B-117 – B-125.
  88. Altgelt K. H., Am. Chem. Soc., Div. of Petroleum Chemistry, Preprints, 1968, **13**, 37
  89. Siffert B., Burgeois C., Papirer E., „Structure and water-oil emulsifying properties of asphaltenes”, Fuel 1984, **63**, 834-837.
  90. Yen T. F., „Structura of Petroleum Asphaltene and Its Significance”, Energy Sources 1974, **1**, 447-463.
  91. Yen T. F., Erdman J. G., Pollack S. S., „Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction”, Analytical Chemistry 1961, **33**, 1587-1594.

- 
92. Koots J. A., Speight J. G., „Relation of petroleum resins to asphaltenes”, Fuel 1975, **54**, 179-184.
  93. Thomann H., Silbernagel B. G., Gebelhard L. A., „Carbon radical spin dynamics in isolated vitrinite coal macerals”, Energy & Fuels 1988, **2**, 333-336.
  94. Requejo A. G., Gray N. R., Freund H., Thomann H., Melchior M. T., Gebhard L. A., Bernardo M., Pietroski C. F., Hsu C. S., „Maturation of Petroleum Source Rocks. 1. Changes in Kerogen Structure and Composition Associated with Hydrocarbon Generation”, Energy&Fuels 1992, **6**, 203-214.
  95. Such C., Bernard A., Poindefert A., „L'analyse thermique différentielle appliquée à l'étude de bitumes routiers”, J. Assoc. Fr. Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Geneva 1982, III-2, str.8-15.
  96. Calemma V., Iwanski P., Nali M., Scotti R., Montanari L., „Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins”, Energy&Fuels 1995, **9**, 225-230.
  97. Yen T. F., Erdman J. G., Saraceno A. I., „Investigation of the Nature of Free Radicals in Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Electron Spin Resonance”, Analytical Chemistry 1962. **34**, 694-700.
  98. Dorrence S. M., Barbour F. A., Petersen J. C., „Direct Evidence of Ketones in Oxidized Asphalts”, Analytical Chemistry 1974, **46**, 2242-2244.
  99. Bandurski E., „Structural similarities between oil-generating kerogens and petroleum asphaltenes”, Energy Sources 1982, **6**, 47-60.
  100. Sadeghi K. M., Sadeghi M. A., Wu W. H., Yen T. F., „Fractionation of various heavy oils and bitumen for characterization based on polarity”, Fuel 1989, **68**, 782-787.
  101. Speight J. G., „A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy”, Fuel 1970, **49**, 76-90.
  102. Speight J. G., „Thermal cracking of Athabasca bitumen, Athabasca asphaltenes, and Athabasca deasphalted heavy oil”, Fuel 1970, **49**, 134-145.
  103. Speight J. G., „Reactions of Athabasca asphaltenes and heavy oil with metal chlorides”, Fuel 1971, **50**, 175-186.

- 
104. Christopher J., Sarpal A. S., Kapur G. S., Krishna A., Tyagi B. R., Jain M. C., Jain S. K., Bhatnagar A. K., „Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry”, *Fuel* 1996, **75**, 999-1008.
  105. Murgich J., Abanero J. A., „Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand”, *Energy & Fuels* 1999, **13**, 278-286.
  106. Sarowha S. L. S., Singh I. D., „Compositional and structural studies of petroleum asphaltenes employing spectroscopic techniques”, *Fuel* 1988, **67**, 145-146.
  107. Herrington P. R., Patric J. E., Ball F. A., „Oxidation of Roading Asphalts”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, **33**, 2801-2809.
  108. Cyr N., McIntyre D. D., Toth G., Strausz O. P., „Hydrocarbon structural group analysis of Athabasca asphaltene and its g.p.c. fractions by  $^{13}\text{C}$  n.m.r.”, *Fuel* 1987, **66**, 1709-1714.
  109. Michon L., Martin D., Planche J. P., Hanquet B., „Estimation of average structural parameters of bitumens by  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy”, *Fuel* 1997, **76**, 9-15.
  110. Sethi N. K., Pugmire R. J., Facelli J. C., Grant D. M., „Quantitative Determination of Different Carbon Types in Fusinite and Anthracite Coals from Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shielding Line-Shape Analysis”, *Analytical Chemistry* 1988, **60**, 1574-1579.
  111. Bankhedda Z., Landais P., Kister J., Dereppe J. M., Monthieux M., „Spectroscopic Analyses of Aromatic Hydrocarbons Extracted from Naturally and Artificially Maturated Coals”, *Energy & Fuels* 1992, **6**, 166-172.
  112. Wilt B. K., Welch W. T., Rankin J. G., „Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, *Energy & Fuels* 1998, **12**, 1008-1012.
  113. Gawel I., Czechowski F., „Study of saturated components in asphalt”, *Petroleum Science and Technology*, 1997, **15**, 729-742.
  114. Payzant J. D., Lown E. M., Strausz O. P., „Structural Units of Athabasca Asphaltene: The Aromatics with a Linear Carbon Framework”, *Energy & Fuels* 1991, **5**, 445-453.
  115. Strausz O. P., Mojelsky W., Lown E. M., „Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes”, *Energy & Fuels* 1999, **13**, 228-247.

- 
116. Dickie J. P., Haller M. N., Yen T. F., „Electron Microscopic Investigations on the Nature of Petroleum Asphalts”, *Journal of Colloid and Interface Science* 1969, **29**, 475-484.
  117. Neumann H. J., „Beitrag zur Kenntnis der Asphaltene und der Erdöl-Harze”, *Erdöl u. Kohle* 1970, **23**, 496-499.
  118. Neumann H. J., Rahimian I., „Über die Kolloidchemie des Bitumens”, *Bitumen* 1973, **35**, 1-5.
  119. Dwiggins C. W., „Study of the Colloidal Nature of Petroleum with an Automated Bonse-Hart X-ray Small-Angle Scattering Unit”, *J. Appl. Cryst.* 1978, **11**, 615-619.
  120. Dwiggins C. W., „Small angle X-ray scattering study of the colloidal nature of petroleum”, *J. Phys. Chem.* 1965, **69**, 3500-3506.
  121. Klm H., Long R. B., „Characterization of Heavy Residuum by Small-Angle X-ray Scattering Technique”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1977, **18**, 60-63.
  122. Storm D. A., Sheu E. Y., Barresi R. J., De Tar M. M., „Colloidal properties of asphaltenes in vacuum residue”, *International Symposium on the Chemistry of Bitumens, Roma, June 5-8, 1991, Vol. II*, str.813-841.
  123. Pollack S. S., Yen T. F., „Structural Studies of Asphaltics by X-Ray Small Angle Scattering”, *Analytical Chemistry* 1970, **42**, 623-629.
  124. Altgelt K. H., Harle O. L., „Effect of asphaltenes on asphalt viscosity”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1975, **14**, 240-246.
  125. Sakai M. Sasaki K., Inagaki M., „Hydrodynamic Studies of Dilute Pitch Solutions: The Shape and Size of Pitch Molecules”, *Carbon* 1983, **21**, 593-596.
  126. Kyriacou K. C., Baltus R. E., Rahimi P., „Characterization of oil residual fractions using intrinsic viscosity measurements”, *Fuel* 1988, **67**, 109-113.
  127. Storm D. A., Baressi R. J., DeCanio J., „Colloidal nature of vacuum residue”, *Fuel* 1991, **70**, 779-782.
  128. Papirer E., Bourgeois C., Siffert B., Balard H., „Chemical nature and water/oil emulsifying properties of asphaltenes”, *Fuel* 1982, **61**, 732-734.
  129. Loeber L., Muller G., Morel J., Sutton O., „Bitumen in colloid science: A chemical, structural and rheological approach”, *Fuel* 1998, **77**, 1443-1450.



- 
130. Gaestel C., Smajda R., Lamminan K. A., „Contribution à la connaissance des propriétés des bitumens routiers”, *Rev. Gén. Routes et Aérodrômes* 1971, 466: 85-94.
  131. Barré L., Espinat D., Rosenberg E., Scarsella M., „Colloidal structure of heavy crudes and asphaltene solutions”, *Rev Inst. Franc. Petrole* 1997, **52**, 161-175.
  132. Corbett L. W., Urban R., „Ullmann's Encyclopedie of Industrial Chemistry”, Vol. A3, VCH Publishers, New York, 1985, 169-187.
  133. Donnet J. B., Ducret J., Kennel M., Papirer E., „Electron microscopic observations of the morphology of bitumens”, *Fuel* 1977, **56**, 97-100.
  134. Ravey J. C., Ducouret G., Espinat D., „Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering”, *Fuel* 1988, **67**, 1560-1567.
  135. Sheu E. Y., Storm D. A., DeTar M. M., *J. Non-Cryst. Solids* 1991, 131-133, 341.
  136. Herzog P., Tchoubar D., Espinat D., „Macrostructure of asphaltene dispersions by small-angle X-ray scattering”, *Fuel* 1988, **67**, 245-250.
  137. Storm D. A., Barresi R. J., Sheu E. Y., „Development of Solid Properties and Thermochemistry of Asphalt Binders in the 25-65°C Temperature Range”, *Energy & Fuels* 1996, **10**, 855-864.
  138. Crickmore D. J., Hruska C., „Fractal geometry, the Korcak law and asphaltene precipitation”, *Fuel*, 1989, **68**, 1488-1489.
  139. Heithaus J. J., „Measurement and Significance of Asphaltene Peptization”, *Journal of the Institute of Petroleum*, 1962, **48**, 45-53.
  140. Pauli A. T., „Asphalt compatibility testing using the automated Heithaus titration test”, *Division of Fuel Chemistry*, **41**, Preprint of Paper of 212<sup>th</sup> ACS National Meeting Orlando FL, August 25-29, 1996.
  141. Escobedo J., Mansoori G. A., „Viscosimetric Principles of Onset of Colloidal Asphaltene Flocculation in Paraffinic Oils and Asphaltene Micellization in Aromatics”, *SPE Production&Facilities* 1997, **12**, 116-122.
  142. Jones D. R., Youtcheff J. S., „Toward an understanding of the relationships between bitumen chemistry and pavement performance: the SHRP Bitumen Research Program”, *Proc. of International Symposium Chemistry of Bitumens*, Rome 1991, vol.II, str.486-516.



- 
143. Traxler R. N., Scrivner F. H., „Hardening of asphalts by actinic light”, Prepr. Div. of Petroleum Chemistry ACS 1971, **16**, D102.
144. Plancher H., Green E. L., Petersen J. C., „Reduction of Oxidative Hardening of Asphalts by Treatment with Hydrated Lime – A Mechanistic Study”, Proc., Association of Asphalt Paving Technologists 1976, **45**, 1-24.
145. Van Gooswilligen G., de Bats F. Th., Harrison T., „Quality of paving grade bitumen – a practical approach in terms of functional tests”, Proc. 4<sup>th</sup> Eurobitume Symposium, Madryt 1989, T1, str.290.
146. Petersen J. C., „Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability: State of the Art” Transportation Research Record 999, 1984, 13-30.
147. Banu N., Ciort M., Ciort V., Olaru Dan-Jonut, „Method for accelerated ageing of bitumen”, Papers of Euroasphalt&Eurobitume Congress, Strasburg 1996, T.3.
148. Gawel I., Bagińska K., „Changes in generic composition of bitumens after Thin Film Oven Test”, Eurobitume Workshop 99, Luxemburg 1999, Workshop Briefing, Paper No. 083.
149. Quddus M. A., Sarwar S. N., Khan F., „The chemical composition of catalytic air blown asphalt”, Fuel 1995, **74**, 684-689.
150. Lin M. S., Chaffin J. M., Davison R. R., Glover C. J., Bullin J. A., „Changes in Corbett Fraction Composition During Oxidation of Asphalt Fractions”, Transportation Research Record 1998, nr 1638, 40-46.
151. Griffin R. L., Simpson W. C., Miles T. K., „Influence of Composition of Paving Asphalts on Viscosity, Viscosity-Temperature Susceptibility, and Durability”, Journal of Chemical and Engineering Data 1959, **4**, 349-354.
152. Redelius P., „Ageing of bitumen studied by colloidal stability”, Materiały IV Międzynarodowej konferencji Trwałe i Bezpieczne Nawierzchnie Drogowe, Kielce 1998, str.92-99.
153. Van Gooswilligen G., de Bats F. Th., Berger H., „Oxidation of bitumens in various tests”, Proc. 3<sup>rd</sup> Eurobitume Symposium, Haga 1985, T.I, str.95.
154. Pfeiffer J. Ph., Van Doormaal P. M., Kolloid Zeitschrift 1936, nr 76, 95-111.

- 
155. Kalabińska M., Piłat J., „Reologia asfaltów i mas mineralno-asfaltowych”, Warszawa 1982, WKŁ.
156. Haukelom W., „Eine verbesserte Methode der Charakterisierung von Bitumen mit Hilfe ihrer mechanischen Eigenschaften”, Bitumen 1974, nr 2, 45-56.
157. Zenke G., „Differenzierende Beschreibung der Asphalt-Zusammensetzung von Bitumen mittels Serienfüllungen”, Bitumen-Teere-Asphalte-Peche U. Verwandte Stoffe 1974, **25**, 467-483.
158. Corbett L. W., „Dumbbell mix for better asphalt”, Hydrocarbon Processing 1979, **58**, nr 4, 173-177.
159. Kolbanovskaja A. S., Achmetova R. S., Sabsaj O. J., Davydova A. R., Šemonajeva D. S., Avtomobilnye Dorogi 1966, **1**, 28.
160. Rudenskij A. V., Rudenskaja I. M., „Evaluation of the quality of petroleum highway bitumens”, Neftepererabotka i Neftechimia 1971, **7**, 10-11.
161. Corbett L. W., „Refinery Processing of Asphalt Cement”, Transportation Research Record 999, 1984, 1-6.
162. Banks R. E., King P. J., „Chemistry and Physics of Petroleum” in Modern Petroleum Technology, Hobson G. D. (ed), Part.I, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, 1984, str.317.
163. Gurewicz J. L., „Własności i Przeróbka Pierwotna Ropy Naftowej i Gazu”, WNT, Warszawa 1975
164. Smith H. M., Bureau of Mines, Technical Paper, 610, p.34, 1940.
165. Radulescu G. A., „Fabricarea Producilor Petroliere”, Proprietati Utilizari, Editura Technica, Bucuresti, 1970, 43.
166. Gawęł I., Rutkowski M., „Ocena laboratoryjna przydatności rop do produkcji asfaltów”, Chemik 1995, **48**, 70-73.
167. Gawęł I., Rafałowski J., „Charakterystyka asfaltów z ropy wenezuelskiej”, Drogownictwo, 1997, **5**, str.148-150.
168. Sybilski D., „Wymagania normowe a optymalna charakterystyka reologiczna asfaltu drogowego”, Drogownictwo 1990, **45**, 216-220.
169. Patwardhan S. R., Khade S. B., „Kinetics of Air-Blowing of Petroleum Bitumen” Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev., 1982, **21**, 154-157.

- 
170. Moschopedis S. E., Speight J. G., „Influence of metal salts of bitumen oxidation”, *Fuel*, 1978, **57**, 235-240.
171. Yen T. F., Erdman J. G., „Investigation of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by proton nuclear magnetic resonance”, *Am. Chem. Soc., Div. of Petroleum Chemistry, Preprints*, 1962, **7**, 99-111.
172. Boduszyński M. M., Hurtubisz R. J., Silver H. F., „Relationship between solvent – derived an compound – class fractions in coal – derived distillates and vacuum still bottoms”, *Fuel*, 1984, **63**, 93-100.
173. Lin J. R., Lian H., Sadeghi K. M., Yen T. F., „asphalt colloidal types differentiated by Korcak distribution”, *Fuel* 1991, **70**, 1439-1444.
174. Korcak J., *Bull. Inst. Int. Stat-III*, 1983, 295.
175. Tallafigo M. F., „Evolution of chemical composition of bitumen during oxidation in laboratory with the thin film oven test method”, *Papers 5<sup>th</sup> Eurobitume Congress, Stockholm, 1993, IA*, 215-219.
176. Choquet F. S., „The search for an ageing test based on changes in the generic composition of bitumens”, *Proc. of International Symposium Chemistry of Bitumens, Rome 1991, vol.II*, 787-812.

## SPIS RYSUNKÓW

	str.
Rysunek 1. Zależność między ilością atomów węgla w cząsteczce n-alkanu a wydajnością wytraconych asfaltenów .....	5
Rysunek 2. Wpływ temperatury pomiaru na masę cząsteczkową asfaltenów.....	12
Rysunek 3. Wpływ polarności rozpuszczalnika na masę cząsteczkową asfaltenów.....	13
Rysunek 4. Zależność masy cząsteczkowej asfaltenów od ich stężenia w roztworze.....	13
Rysunek 5. Model miceli asfaltenowej (a) i żywicznej (b), wg [85].....	18
Rysunek 6. Model makrostruktury asfaltów, wg [87].....	19
Rysunek 7. Model asfaltenów opracowany na podstawie badań rentgenograficznych, wg [90,91].....	20
Rysunek 8. Model hipotetycznej cząsteczki frakcji aromatycznej z pozostałości próżniowej z rop: (a) irańskiej ciężkiej, (b) Taching, wg [46].....	22
Rysunek 9. Model cząsteczki żywicy, wg [46].....	23
Rysunek 10a. Modele struktury asfaltenów zaproponowane przez: (1) Speighta, (2) Christophera'a i innych .....	24
Rysunek 10b. Model struktury asfaltenów wg Murgich i Abanero [105].	25
Rysunek 11. Wykres BTDC dla asfaltu klasy W w porównaniu z asfaltem klasy S.....	34
Rysunek 12. Wykres BTDC dla asfaltów klasy B w porównaniu z asfaltem klasy S (tego samego pochodzenia), wg [156].....	35
Rysunek 13. Zależność składu i właściwości asfaltu od typu ropy, wg [161].....	37
Rysunek 14. Schemat aparatury do destylacji z parą wodną.....	45
Rysunek 15. Schemat aparatury do destylacji próżniowej.....	47
Rysunek 16. Schemat aparatury do otrzymywania asfaltów utlenionych..	49

Rysunek 17. Zmiana penetracji i temperatury mięknięcia asfaltu z czasem utleniania.....	58
Rysunek 18. Zmiana lepkości asfaltu z czasem utleniania.....	59
Rysunek 19. Schemat rozdziału asfaltów na 5 składników.....	62
Rysunek 20. Schemat rozdziału asfaltu na 4 składniki metodą ASTM D4124.....	65
Rysunek 21a. Widma FT-IR: (A) składników cyklicznych oraz frakcji (B) lekkich i (C) ciężkich żywic wydzielonych z asfaltów Brent-blend.....	68
Rysunek 21b. Widma FT-IR: (A) składników cyklicznych oraz frakcji (B) lekkich i (C) ciężkich żywic wydzielonych z asfaltów uralskich.....	69
Rysunek 22. Chromatogramy masowe parafiny wydzielonej z asfaltu destylacyjnego oraz z asfaltu utlenionego.....	76
Rysunek 23a. Zdjęcia mikroskopowe parafin wydzielonych z asfaltów Brent-blend (powiększenie 200x).....	79
Rysunek 23b. Zdjęcia mikroskopowe parafin wydzielonych z asfaltów uralskich (powiększenie 200x).....	80
Rysunek 23c. Zdjęcia mikroskopowe parafin wydzielonych z asfaltów wenezuelskich (powiększenie 200x).....	81
Rysunek.24. Skład grupowy asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	83
Rysunek 25. Zmiany składu grupowego asfaltu z czasem utleniania.....	88
Rysunek 26. Widma w podczerwieni: (1) gudronu, (2) asfaltu utlenianego przez 70 godzin.....	100
Rysunek 27. Zależność między masą rozpuszczonego asfaltu a długością cząsteczek rozpuszczalnika dla asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	104
Rysunek 28. Zależność pomiędzy masą rozpuszczonego asfaltu a długością cząsteczek rozpuszczalnika dla gudronu i asfaltów utlenionych.....	106

Rysunek 29. Zmiana stabilności koloidalnej z czasem utleniania asfaltu..	109
Rysunek 30. Zmiany składu grupowego asfaltów destylacyjnych i utlenionych w wyniku starzenia metodą TFOT.....	112

## WYKAZ TABEL

	str.
Tabela 1. Skład elementarny asfaltów i ich składników grupowych.....	9
Tabela 2. Skład elementarny asfaltenów, wg [41].....	10
Tabela 3. Średnie masy cząsteczkowe asfaltu drogowego oraz jego składników grupowych, oznaczone różnymi metodami, wg [53]	11
Tabela 4. Charakterystyka typów koloidalnych asfaltów, wg [6].....	29
Tabela 5. Grupy funkcyjne tworzące się w asfalcie podczas starzenia, wg [144].....	31
Tabela 6. Charakterystyka surowców na podstawie badań własnych oraz literatury [166,167].....	41
Tabela 7. Warunki procesu destylacji różnych rop oraz wydajności asfaltów gatunku D70.....	44
Tabela 8. Bilans procesu utleniania gudronu.....	50
Tabela 9. Zmiana wydajności lotnych produktów utleniania gudronu z czasem trwania procesu.....	50
Tabela 10. Metody badań właściwości asfaltów.....	52
Tabela 11. Właściwości asfaltów destylacyjnych i utlenionych gatunku D 70 otrzymanych z rop różnego pochodzenia.....	54
Tabela 12. Zmiana właściwości ciężkiej pozostałości z czasem jej utleniania.....	57
Tabela 13. Składniki asfaltu zdesorbowane z kolumny wypełnionej żelazem krzemionkowym.....	63
Tabela 14. Składniki asfaltu zdesorbowane z kolumny wypełnionej tlenkiem glinu.....	64
Tabela 15. Rozdział maltenów wg metody ASTM D4124.....	66
Tabela 16. Ciężary cząsteczkowe żywic z asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	70
Tabela 17. Skład grupowy asfaltu z ropy uralskiej oraz średnie masy cząsteczkowe składników grupowych.....	71

Tabela 18. Zawartość parafiny w asfaltach oraz zakres dystrybucji atomów węgla w n-alkanach obecnych w parafinie wyodrębnionej z asfaltów.....	77
Tabela 19. Skład grupowy, masa cząsteczkowa i skład elementarny asfaltów utlenionych i destylacyjnych.....	84
Tabela 20. Proporcje żywic do asfaltenów oraz stopień dyspersji asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	85
Tabela 21. Skład grupowy, masa cząsteczkowa oraz skład elementarny surowca do utleniania.....	87
Tabela 22. Rodzaj protonów i odpowiadające im przesunięcia chemiczne	91
Tabela 23. Dystrybucja poszczególnych typów atomów węgla oraz parametry strukturalne składników grupowych z asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	94
Tabela 24. Dystrybucja poszczególnych typów atomów węgla w składnikach grupowych asfaltów o różnym stopniu utlenienia oraz parametry strukturalne tych frakcji.....	96
Tabela 25. Ilość asfaltenów wytrąconych n-alkanami z asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	103
Tabela 26. Wielkości charakteryzujące budowę koloidalną asfaltów destylacyjnych i utlenionych.....	103
Tabela 27. Ilość asfaltenów wytrąconych n-alkanami z gudronu i produktów jego utleniania.....	105
Tabela 28. Wielkości charakteryzujące strukturę koloidalną gudronu i asfaltów o różnym stopniu utlenienia.....	105
Tabela 29. Parametry stabilności koloidalnej gudronu oraz asfaltów o różnym stopniu utlenienia wyznaczone metodą Heithausa...	108
Tabela 30. Zmiana stopnia dyspersji asfaltenów w asfaltach oraz wzajemnych proporcji składników grupowych w wyniku starzenia metodą TFOT.....	113

