

Voorspelling kwaliteit van bitumen

Ir. C.P. Plug
Strukton Civiel

E. Prijs
Strukton Civiel

E. Zomerdijk
Ooms Producten

Dr.ir. F.R. Bijleveld
Strukton Civiel

Samenvatting

De specificaties voor standaard penetratiebitumen zijn opgenomen in de Europese norm EN 12591. De kwaliteit van een bitumen kan in de praktijk echter belangrijk variëren (tussen bitumen-leveranciers), ook als deze aan de norm voldoet. De huidige specificaties waar een standaard bitumen aan moet voldoen, hebben dan ook geen of weinig voorspellende waarde voor de functionele eigenschappen en de levensduur van het asfalt.

De verschillen in kwaliteit van bitumen worden voornamelijk bepaald door de afkomst van de aardolie (de grondstof voor de bitumen) en het raffinageproces zelf. Door bepaling van de chemische samenstelling (SARA-analyse) kan inzicht worden verkregen in de verschillen tussen deze bitumen. Deze samenstelling kan op een relatief eenvoudige wijze worden gekarakteriseerd door onderscheid te maken tussen 4 verschillende fracties in een bitumen, te weten: verzadigden, aromaten, harsen en asfaltenen. Analyse van de chemische samenstelling laat opmerkelijke resultaten zien, die mogelijk van invloed zijn op de kwaliteit van de bitumen en daarmee ook de kwaliteit van het geproduceerde asfalt.

In deze paper wordt een beschrijving gegeven van de gebruikte analysemethode en worden de verschillen (verschuivingen) in de samenstelling over een lange periode gepresenteerd. Daarnaast is het met de methode verkregen asfaltenenresidu visueel beoordeeld met opmerkelijke verschillen tussen in de markt verkrijgbare bitumen.

Steekwoorden: bitumen, kwaliteit, chemische samenstelling, SARA

1. Inleiding

Bitumen wordt verkregen uit het residu van de destillatie van aardolie. In een raffinaderij wordt de aardolie gedistilleerd in verschillende fracties en de raffinaderij zal trachten om aardolies – of mengsels van aardolies – te kiezen die het meest economisch rendabel is voor de bedrijfsvoering. Afhankelijk van de afkomst van de ruwe aardolie is deze meer of minder geschikt om de gewenste petrochemische producten te produceren [1].

Chemisch gezien is bitumen een zeer complex product. Deze chemische structuur is dan ook afhankelijk van de afkomst van de aardolie en de raffinaderij. Ook als deze bitumen volgens de huidige normering (volgens Europese norm EN 12591) gelijk aan elkaar zijn.

Inzicht in de kwaliteit van bitumen kan worden verkregen door bepaling van de chemische samenstelling van bitumen. In deze bijdrage wordt een beschrijving gegeven hoe bitumen kan worden gekarakteriseerd op chemische samenstelling met de zogenaamde SARA-analyse en het verloop van de samenstelling in de tijd met in Nederland voor de wegenbouw veel gebruikte bitumina.

2. Chemische samenstelling bitumen

Bitumen bestaat uit asfaltenen en maltenen (aromaten, harsen en verzadigden). De asfaltenen worden meestal gedefinieerd als de fractie die onoplosbaar is in n-heptaan. Het nauwkeurigst is om eerst volgens een gravimetrische methode het asfalteengehalte te bepalen (volgens ASTM 3279). Met het overgebleven filtraat kan vervolgens met behulp van dunne laag-chromatografie en een vlam-ionisatie detector (FID) het gehalte van de overige drie fracties (verzadigden, aromaten en harsen) worden bepaald (= Iatroscan analyse).

Het geheel van de 4 fracties is de chemische samenstelling in de 4 genoemde fracties (verzadigden (Saturates), Aromaten, harsen (**R**esins) en **A**sfaltenen) met de afkorting SARA. Hierbij moet opgelet worden dat de onderverdeling in fracties afhankelijk is van de gebruikte oplosmiddelen. Resultaten van verschillende onderzoeken kunnen dan ook alleen worden vergeleken als exact dezelfde methode is gevolgd.

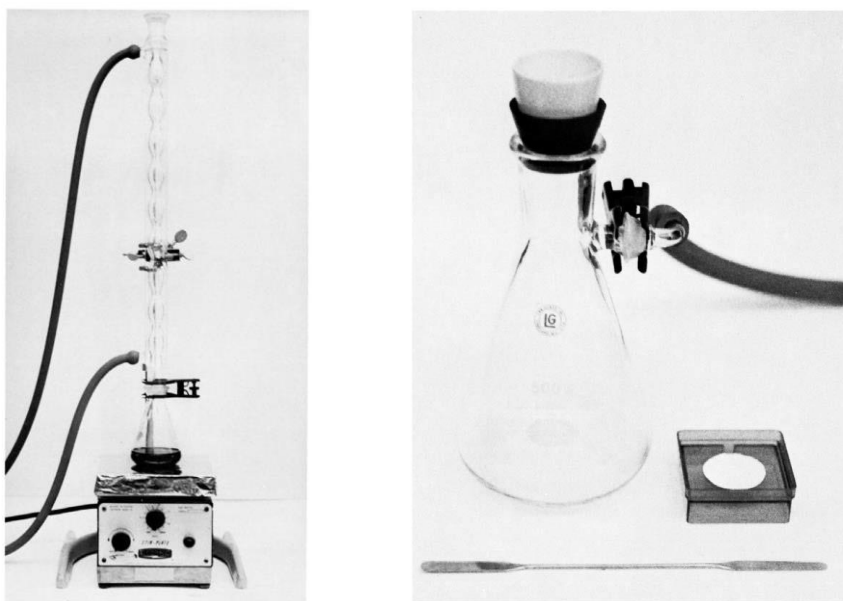
2.1 Bepaling asfalteengehalte

Het asfalteengehalte wordt conform ASTM-3279 gravimetrisch bepaald, met de volgende verschillen:

- Benodigd ca. 2 gram bitumen.
- Voeg per gram monster 50 ml n-heptaan toe.
- Bewaar filtraat voor verder onderzoek met de Iatroscan.

Uit het overgebleven residu kan vervolgens het percentage asfaltenen worden bepaald (onoplosbaar in n-heptaan).

Het gehalte asfaltenen kan ook rechtstreeks met de Iatroscan worden bepaald (dus alle 4 fracties in 1 keer). In de praktijk geeft dit een hoger asfalteengehalte (ongeveer +5 %-punt) dan met de gravimetrische methode. Een nadeel van de directe methode is dat deze methode snelle vervuiling van de onoplosbare asfaltenen geeft in de chromatografiestaven van de Iatroscan.



Figuur 1. Opstelling bepaling asfalteengehalte (ASTM-3279).

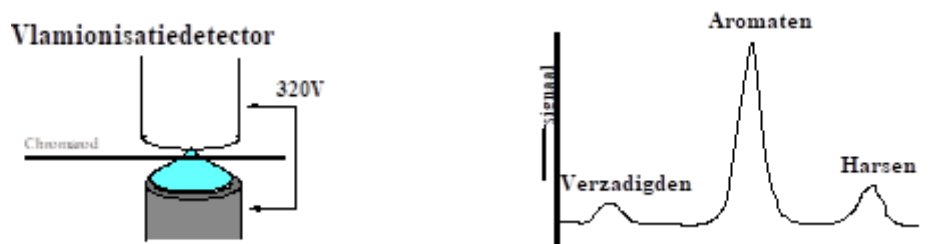
2.2 Iatroscan analyse

Het filtraat van de asfaltenen extractie kan met behulp van de chromatografie verder worden onderzocht zoals onder andere HPLC (High-performance liquid chromatography) of TLC (Thin Layer Chromatography).

De Iatroscan-methode is een vorm van TLC. Hierbij wordt een druppel van het filtraat aangebracht op zogenaamde Chromarods (een dunne glasstaafjes met een speciale coating). Door gebruikmaking van de juiste oplosmiddelen kan het monster filtraat worden gescheiden in 3 fracties (verzadigden, aromaten en harsen). Door de Chromarods met de onderkant vervolgens in de verschillende oplosmiddelen te plaatsen (tot net onder het aangebrachte monster) kan het monster chromatografisch worden gescheiden in de 3 genoemde fracties:

- Stap 1: Afscheiden verzadigden met n-pentaaan (transport tot bovenin de Chromarods).
- Stap 2: Afscheiden harsen met 90% tolueen / 10% chloroform (transport tot halverwege de Chromarods).
- Na drogen is het materiaal op de Chromarods dan in 3 fracties verdeeld.

De Iatroscan zelf is een vlam-ionisatie detector (FID) die de Chromarods afscaant met als resultaat een chromatogram met de verhoudingen tussen de 3 fracties. Tezamen met het als eerste bepaalde asfaltenengehalte kunnen vervolgens de percentages van alle vier de fracties bepaald worden.



Figuur 2. Principe Iatroscan-analyse.

3. Kwaliteit van bitumen

Er is in de markt veel discussie over wat nu de verwachte 'kwaliteit' is van penetratiebitumen geleverd conform de Europese norm EN 12591. Bitumen geleverd onder deze norm blijkt in de praktijk soms onverwachte kwaliteitsissues op te leveren in geproduceerd asfalt. Tot op heden is nog steeds niet duidelijk waardoor deze problemen zijn ontstaan. Een mogelijk aspect wat invloed kan hebben op de kwaliteit is de chemische samenstelling van bitumen. Deze chemische samenstelling blijkt voor de huidige veel gebruikte bitumina in de Nederland behoorlijk te verschillen.

3.1 Asfaltenen

Bij de bepaling van het asfalteengehalte volgens de gravimetrische methode blijven de onoplosbare asfaltenen in n-heptaan achter als residu. Naast de hoeveelheid achtergebleven asfaltenen laat het residu ook een visuele weergave zien van de asfaltenen. Voor zover bekend is er geen wetenschappelijk onderzoek uitgevoerd naar deze visuele effecten.

In onderstaande afbeeldingen zijn typische residupatronen weergegeven van in de periode 2020-21 onderzochte penetratiebitumina 70/100 en 160/220 afkomstig van 4 verschillende leveranciers. Duidelijk is er een verschil in patroon zichtbaar wat specifiek lijkt voor de betreffende bitumen (herhaald onderzoek op andere leveringen geeft een vergelijkbaar resultaat).

Leverancier A:



Bitumen 70/100 (links) en 160/220 (rechts) uit 2020.

Leverancier B:



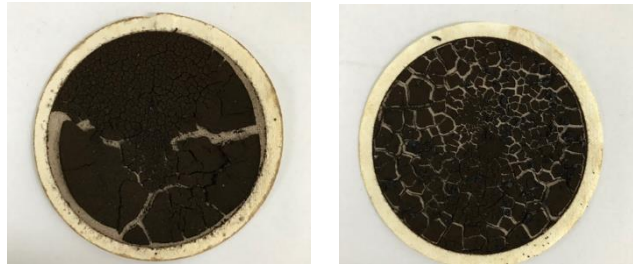
Bitumen 70/100 (links) en 160/220 (midden) uit 2020 en 160/220 (rechts) uit 2021.

Leverancier C:



Bitumen 70/100 (links) en 160/220 (midden) uit 2020 en 160/220 (rechts) uit 2021.

Leverancier D:



Bitumen 70/100 (links) en 160/220 (rechts) uit 2020.

Leverancier E:



Bitumen 70/100 (links en midden) uit 2020 en 160/220 (rechts) uit 2021.

Uit de resultaten blijkt dat er verschillen zichtbaar zijn in de morfologie van het residu. Wat nu deze verschillende structuren betekenen voor de kwaliteit van bitumen is nog niet geheel duidelijk (in het verleden werd de morfologie ook niet beoordeeld). Vermoedelijk wordt dit veroorzaakt door de chemische structuur van de asfaltenen zelf. Wel lijkt een (bijna) zwarte structuur verband te houden met een relatief hoog asfalteengehalte en lastig te modificeren bitumen.

Asfaltenen zijn de zwaarste moleculen in een bitumen. De asfaltenen hebben hierdoor een sterke invloed op de eigenschappen van een bitumen. Een toename in het asfalteengehalte zal in het algemeen resulteren in een harder en meer viskeus bitumen. Zeker in gevallen waar de bitumen ook een verjongende werking moet hebben, zoals een asfalt met veel hergebruik kan dit nadelig zijn.

3.2 Resultaten SARA-analyse bitumen van verschillende oorsprong

In onderstaande tabel zijn de resultaten van SARA-analyses van recente leveringen bitumen 70/100 en 160/220 van 5 leveranciers (2020 en 2021) samengevat.

Tabel 1: Resultaten SARA-analyse geleverde bitumen in de periode 2020-2021

Leverancier	Type	verzadigden (%)	aromaten (%)	harsen (%)	asfaltenen (%)	Ic*	Ia*
A	70/100	6,6	64,7	23,9	4,8	0,128	0,403
	160/220	5,2	65,7	23,0	6,1	0,127	0,410
B	70/100	8,4	63,2	12,7	15,8	0,319	0,397
	160/220	10,1	61,4	15,5	13,0	0,301	0,399
	160/220	9,9	64,3	12,4	13,4	0,304	0,348
C	70/100	4,5	61,3	23,4	10,8	0,181	0,518
	160/220	9,2	61,7	20,1	9,0	0,222	0,411
	160/220	9,0	57,2	23,3	10,5	0,243	0,511
D	70/100	3,7	61,0	20,0	15,3	0,235	0,545
	160/220	4,9	63,0	21,1	11,0	0,189	0,472
E	70/100	8,6	59,9	21,9	9,7	0,224	0,461
	70/100	7,8	66,5	18,7	7,1	0,175	0,347
	160/220	7,6	64,7	18,3	9,3	0,204	0,382

*Ic = Colloïdale Index (Gaestel Index)

*Ia = Asfalteenindex

De Ic of Gaestel Index is gedefinieerd als:

$$Ic = \frac{\text{Asfaltenen} + \text{Verzadigden}}{\text{Harsen} + \text{Aromaten}}$$

De Ia asfalteenindex is gedefinieerd als:

$$Ia = \frac{\text{Asfaltenen} + \text{Harsen}}{\text{Verzadigden} + \text{Aromaten}}$$

De colloïdale stabiliteit van een bitumen is slechter naarmate de waarde van Ic en Ia toeneemt. Bitumen wordt dan ook gezien als een colloïdaal systeem waarbij de asfaltenen zijn gedispenseerd in de maltenenfase (harsen, aromaten en verzadigden) [3].

Verzadigden en Asfaltenen zijn bitumencomponenten met respectievelijk de laagste en de hoogste polariteit van het bitumensysteem. De stabiliteit van de Asfaltenen in het colloïdale systeem wordt verbeterd door de aanwezigheid van componenten met een gemiddelde polariteit, zoals de harsen en de aromaten. Dit betekent dat bitumen met een hoge Ic minder stabiel is dan een bitumen met een lage Ic.

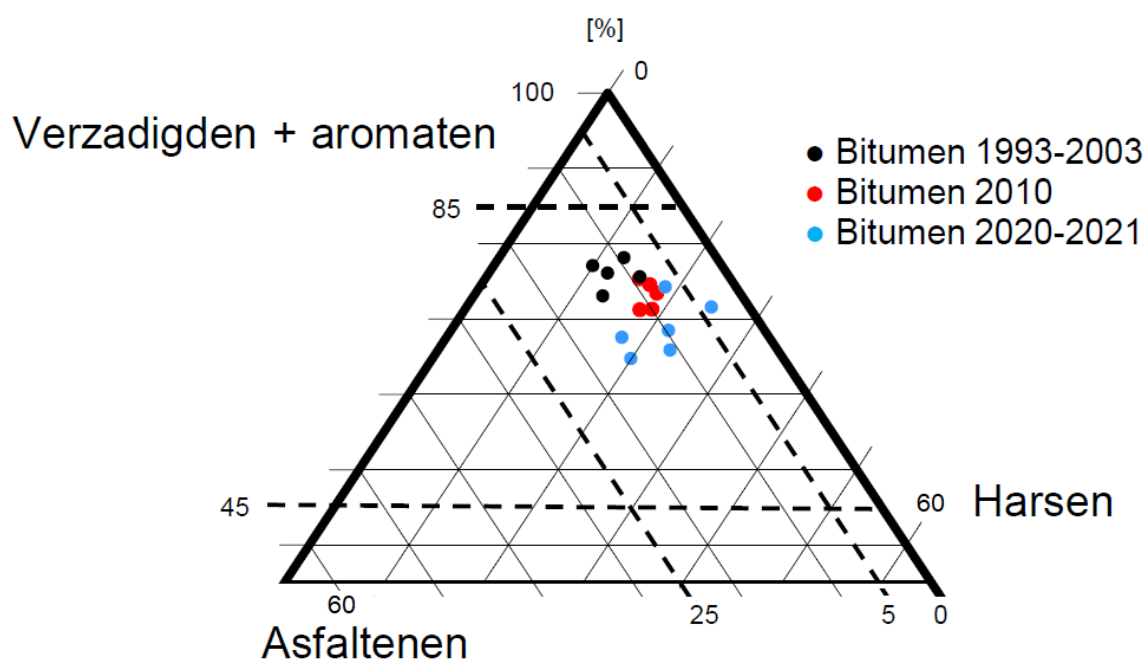
In de literatuur worden grenzen genoemd voor de Ic voor een stabiele bitumen van tussen 0,22 en 0,5. Met >0,5 een onstabiele bitumen en <0,22 voor een zeer zachte bitumen [2]. Doordat de uitkomst van de Ic afhankelijk is van de gebruikte onderzoeksmethode kan de Ic alleen worden gebruikt in een onderling vergelijk bij eenzelfde bepalingsmethode (zelfde oplosmiddelen) van de componenten.

Uit de resultaten blijkt dat er een flinke variatie zit in de chemische samenstelling van in Nederland geleverde bitumen van verschillende herkomst. Al deze bitumen is geleverd onder CE-certificaat en voldoet aan de norm (EN 12591). Tussen de verschillende grades 70/100 en 160/220 per leverancier is het verschil niet groot. Dit mag ook verwacht worden voor bitumen die op dezelfde wijze is geproduceerd en afkomstig is van dezelfde ruwe aardolie.

Door de verschillen in chemische samenstelling kunnen bitumen in een asfaltmengsel anders acteren dan verwacht. Dit geldt zeker voor de Nederlandse situatie met veel gerecycled asfalt. Een situatie waar een bepaalde bitumen goed acteert geeft dan geen garantie dat eenzelfde grade bitumen van een andere herkomst ook goed acteert. Voor de type tests van asfalt is het dan ook belangrijk om hier rekening mee te houden.

4. Kwaliteit bitumen in de loop der tijd

Sinds 1993 is de chemische samenstelling van in Nederland toegepaste bitumen regelmatig onderzocht. Door de resultaten grafisch uit te zetten in een bitumendriehoek kunnen de verschillen in samenstelling in de loop van de tijd worden gepresenteerd (met aangegeven in de figuur de uiterste grenzen zoals genoemd in [3]). Hierbij zijn de verzadigden- en aromatenfracties bij elkaar opgeteld. In figuur 2 zijn bitumen 70/100 uit de periode 1993-2003; bitumen 2010 onderzocht in het VBW onderzoek bitumenkwaliteit [4] en recente bepalingen van bitumen 70/100 uit 2020-2021 met elkaar vergeleken.



Figuur 2: Samenstelling bitumen 70/100 periode 1993-2021 uitgezet in de bitumendriehoek.

In de figuur is een duidelijke verschuiving zichtbaar in de samenstelling van in Nederland verkrijgbare bitumina 70/100. Ook valt op dat de spreiding in samenstellingen in de periode 2020-2021 groter is dan in de eerdere perioden.

De verschuiving kenmerkt zich in een lager gehalte verzadigden + aromaten met een toename van het gehalte harsen in de loop van de tijd. Dieper ingezoomd (tabel 2) is het voornamelijk het gehalte aromaten dat is afgenomen (tussen 1993-2003: 71-80% en recent 60-70%). Hierbij blijft het gemiddelde asfaltenengehalte ongeveer gelijk. Duidelijk is dus dat de samenstelling

van bitumen is veranderd en de kwaliteit van bitumen dus anders is geworden. Dit kan consequenties hebben voor de (specifieke) toepassing van bitumen. Kritische asfaltsoorten zoals asfalt met een hoog percentage hergebruik of kleurasfalt met standaard bitumen en pigmenten kunnen hier gevoelig voor zijn. Ook kan het modifieren met polymeren moeilijkheden opleveren.

Tabel 2: Resultaten SARA-analyse geleverde bitumen 70/100 in de periode 1993-2021.

Leverancier/ herkomst	Jaar levering	verzadigden (%)	aromaten (%)	harsen (%)	asfaltenen (%)	Ic	Ia
T	1996-2003*	5,9	72,2	12,6	9,3	0,179	0,280
V	1998-2003*	5,0	68,0	13,0	14,0	0,235	0,370
K	1993-2003*	4,6	70,8	15,6	9,0	0,157	0,326
L	2000-2003*	4,5	71,5	12,0	12,0	0,198	0,316
N	2003	5,0	72,0	10,0	13,0	0,220	0,299
VBW-A	2010	5,6	65,7	18,8	9,9	0,183	0,403
VBW-B	2010	7,8	63,4	17,6	11,2	0,235	0,404
VBW-C	2010	5,3	69,2	17,0	8,5	0,160	0,342
VBW-D	2010	5,5	67,9	18,2	8,4	0,161	0,362
VBW-E	2010	6,2	69,1	15,5	9,2	0,182	0,328
A	2020	7,2	64,3	24,7	3,8	0,124	0,399
B	2021	10,1	57,5	17,7	14,8	0,331	0,481
C	2021	4,5	61,3	23,4	10,8	0,181	0,520
D	2020	3,7	61,0	20,0	15,3	0,235	0,546
E	2020	8,6	59,9	21,9	9,7	0,224	0,461
E	2020	7,8	66,5	18,7	7,1	0,175	0,347

*) Gemiddelde verschillende bepalingen.

Uit tabel 2 blijkt duidelijk dat bitumina in de periode voor 2003 een hoger gehalte aromaten hadden dan de periode na 2003. Voor de fractie harsen geldt het omgekeerde. Deze fractie is na 2003 duidelijk hoger dan ervoor. De fracties verzadigden en asfaltenen zijn (gemiddeld) ongeveer gelijk gebleven. Het totaal van aromaten + harsen is dan ook ongeveer gelijk over de gehele periode wat zich uit in een ongeveer gelijk blijvende colloïdaal index Ic. De vermindering van het gehalte aromaten en de toename van het gehalte harsen komt wel terug in de asfaltenindex Ia. Deze is in de loop van de tijd gemiddeld toegenomen.

Duidelijk is dus dat de kwaliteit van de bitumina in de loop van de tijd anders is geworden. Deze kwaliteit hoeft niet direct een slechtere bitumen te beteken in standaard asfalt toepassingen. Voor specifieke toepassingen zoals asfalt met een hoog percentage hergebruik kan een verlaagd aromatengehalte wel tot problemen leiden. De aromatische component werkt als verjonger van de oude bitumen in het asfaltgranulaat en bij gebrek aan deze fractie zal een asfaltmengsel worden verkregen met minder samenhang [5]. Dit komt doordat vooral de lichtere componenten inwerken in de oude bitumen van het asfaltgranulaat. Hierdoor neemt de stabiliteit in de overgebleven verse bitumen af, wat kan resulteren in een ‘droog’ onstabiel asfaltmengsel.

5. Discussie

De chemische samenstelling (SARA-fracties) van in Nederland verkrijgbare en toegepaste bitumina is in de loop van de tijd veranderd. De fractie aromaten is afgenomen ten gunste van de fractie harsen. De verhouding van de componenten uitgedrukt in de asfalteenindex I_a is hierdoor ongunstiger geworden.

De spreiding in de chemische samenstelling is voor de recente verkrijgbare bitumina veel groter dan in het verleden. Dit kan problemen geven bij de uitwisseling van eenzelfde soort (grade) bitumen tussen de verschillende leveranciers in een specifiek asfaltmengsel in combinatie met veel gerecycled asfalt of pigmentadditieven. Een asfaltmengsel kan dan in het uiterste geval in de type test goede asfalteigenschappen hebben, maar in de praktijk niet presteren.

Door het toevoegen van additieven zoals onder andere een aromatische olie of plantaardige verjongingsoliën kan de chemische samenstelling van een bitumen worden veranderd. Bij het toepassen van veel recycling in een asfaltmengsel kan dit helpen om het asfaltmengsel op het gewenste kwaliteitsniveau te brengen.

6. Referenties

- [1]. Teugels, W.; [Kennisdokument Bitumen; Asfalt Impuls – Grip op Bitumen](#); CROW 2020.
- [2]. Paliukaitė, M.; Vaitkus, A.; Zofka, A.; Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology; The 9th International Conference “ENVIRONMENTAL ENGINEERING”; 2014, Vilnius, Litouwen.
- [3]. Read, J.; Whiteoak, D.; The Shell Bitumen Handbook; fifth edition; Londen; 2003.
- [4]. VBW-Asfalt; Onderzoek bitumenkwaliteit; Zoetermeer; januari 2011.
- [5]. Prosperi, E.; Bocci, E.; A Review on Bitumen Aging and Rejuvenation Chemistry: Processes, Materials and Analyses; Sustainability 2021, volume 13, MDPI journals; Basel; Zwitserland.