

文章编号:1673-5005(2010)01-0139-05

常压渣油加氢反应产物体系的胶体稳定性

于双林, 山红红, 张龙力, 孙昱东, 杨朝合

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要:在高温高压反应釜内,使用加氢转化催化剂对绥中36-1常压渣油进行加氢反应。通过分析产物的SARA四组分组成、数均相对分子质量及沥青质的平均结构和溶解度参数考察反应后体系胶体的稳定性。结果表明:反应温度升高,体系的稳定性逐渐变差,产物的SARA四组分中饱和分与沥青质的总含量增大,芳香分与胶质的含量降低;组分的数均相对分子质量减小,组成的改变影响产物的胶体稳定性;沥青质平均分子结构中环烷碳率、烷基碳率降低,芳香碳率增大,缩合度参数变小,沥青性质变差;沥青质平均分子结构中溶解度参数增大,分子间作用增大;组分组成及平均结构的变化导致反应后体系的胶体稳定性变差。

关键词:常压渣油; 沥青质; 胶体稳定性; 化学结构; 溶解度参数

中图分类号:TE 626.8 **文献标志码:**A

Colloidal stability of atmospheric residue hydrotreating production

YU Shuang-lin, SHAN Hong-hong, ZHANG Long-li, SUN Yu-dong, YANG Chao-he

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: Suizhong36-1 atmospheric residue was hydrotreated in an autoclave using hydrotreating catalyst at different reaction temperature. The SARA composition, the mean relative molecular mass and the average structure parameters and solubility parameter of asphaltene were analyzed to investigate the colloidal stability. The results show that the colloidal stability reduces with the reaction temperature increasing. The contents of asphaltene and saturate increase, aromatic and resin contents decrease. The mean relative molecular mass of SARA composition decreases, especially resin. The fraction of aromatic carbon increases, the fraction of cycloparaffinic carbon and paraffinic carbon and condensed parameter decrease. Solubility parameter and the force of inter-molecular increase. The variations of SARA composition, the mean relative molecular mass and asphaltene average structure lead to the change of colloidal stability.

Key words: atmospheric residue; asphaltene; colloidal stability; chemical structure; solubility parameter

渣油是以沥青质为核心的胶体体系^[1-4]。渣油加工过程中,管路的结垢、催化剂的结焦失活均与沥青质的沉积、析出相关,而石油胶体的不稳定性是沥青质聚并、析出形成第二液相进而结垢、生焦的主要原因,因此渣油胶体稳定性的研究对石油加工具有重要意义。Bartholdy等^[5]采用滴定法研究了加氢反应过程中温度对产物稳定性的影响,结果表明提高反应温度不利于产物的稳定。王延飞等^[6]分析了催化裂化油浆对渣油胶体稳定

性的影响机制。张龙力等^[7-8]采用质量分数电导率法研究热反应过程中渣油胶体稳定性变化与生焦特性间的关系,认为渣油的胶体稳定性决定了其生焦特性。张会成等^[9]研究了不同类型加氢催化剂对产物稳定性的影响,表明缓和加氢处理能提高产物的胶体稳定性,深度加氢处理降低渣油的胶体稳定性。加氢工艺是加工处理重质油的有效手段,但加氢催化剂的结焦失活是限制加氢装置长周期运转的主要原因。催化剂的结焦失活会

收稿日期:2009-09-21

基金项目:国家自然科学基金项目(20506017,20776160);国家重点基础研究发展计划项目(2006CB202505)

作者简介:于双林(1980-),男(汉族),山东莱阳人,博士研究生,研究方向为重质油加工。

使反应深度降低,杂质脱除效果变差,反应过程中需提高反应温度来弥补催化剂的失活^[10],而反应温度的提高又加快了沥青质向焦炭的转化,加速了催化剂的失活。笔者考察反应温度对加氢产物稳定性的影响,并分析其变化的原因。

表1 绥中36-1常压渣油性质

Table 1 Properties of Suizhong36-1 atmospheric residue

运动黏度(100℃) $\nu/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	密度(20℃) $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	锰数均相对分子 质量 M_{Mn}	四组分质量分数 $w/\%$				元素组成 $w_c/\%$			
			饱和分	芳香分	胶质	沥青质	C	H	S	N
424.47	0.9888	683	31.45	29.34	34.4	4.76	86.71	11.01	0.58	0.71

表2 催化剂的基本性质

Table 2 Properties of catalyst

比表面积 $S/$ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积 $V/$ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 d/nm	活性组分 $w_{sc}/\%$		
			Mo	Ni	Co
256	0.46	3.6	12.70	2.28	0.854

1.2 渣油加氢反应

在100 mL高温、高压反应釜中,采用加氢转化催化剂进行加氢反应。固定氢初压8.0 MPa,反应时间2 h;剂油比1:10,反应温度分别为360,380,400,420℃。具体实验步骤和反应产物分离处理流程见文献[11]。

1.3 产物性质分析

1.3.1 四组分分离

采用液相色谱法将原料油和不同反应条件得到的产物进行SARA四组分分析,四组分分离方法参考行业标准SH/T00509-92。

1.3.2 数均相对分子质量的测定

采用Knauer VPO(蒸汽压渗透法)分子量测定仪测定各组分均相对分子质量,溶剂为甲苯,测定温度80℃。

1.3.3 电导率的测定

采用惠普4263B阻抗测试仪测定样品的电导率,测试温度为 (35.0 ± 0.1) ℃。测定时逐步在样品中加入一定量的正庚烷,搅匀、恒温后测定溶液的电导率。渣油中加入正庚烷后,随着体系黏度的减小,体系的质量分率电导率上升;当正庚烷加入到一定比例时,沥青质发生缔合聚沉,当沥青质聚沉影响大于黏度下降的影响时,质量分率电导率达到最大值,然后下降。因此,实验中把体系质量分率电导率到最大值时的正庚烷与渣油的质量比作为渣油胶体稳定性参数(CSP),以表征体系的胶体稳定性^[12]。方法见文献[12]。

1.3.4 元素及沥青质化学结构的分析

采用德国Elementar公司VARIO EL III型CHSN/

1 实验

1.1 实验原料

以绥中36-1常压渣油(SZAR)为原料,原料油与加氢转化催化剂的基本性质见表1,2。

O元素分析仪分析碳、氢、硫、氮含量。采用德国布鲁克公司的AV500型核磁共振波谱仪在室温下进行¹H-NMR分析,溶剂为CDCl₃,共振频率为500.13 MHz,采样间隔2 s,采样时间1.6 s,90°脉冲功率13.50 μs。根据¹H-NMR数据,采用改进的Brown-Ladner(B-L)法计算沥青质的平均结构参数。

2 结果分析

2.1 反应温度对加氢产物分布及胶体稳定性影响

反应温度对产物分布的影响见表3。由表3可见,随反应温度升高,渣油转化率增加,脱硫率和脱氮率也升高,且脱硫率明显高于脱氮率,说明氮的脱除比硫难。从裂化产物分布来看,汽柴油收率是逐渐增大的,开始增加幅度缓慢,温度高于400℃后,汽柴油收率显著增加;气体和焦炭收率的变化趋势与汽柴油类似;VGO(直馏减压馏分)的收率先增加后减少。虽然提高反应温度,脱硫、脱氮率及汽柴油收率增加,但生焦速率也迅速增加,会使催化剂失活速率加快,因此加氢反应过程中反应温度不宜太高。

升高反应温度,产物体系的胶体稳定性参数迅速下降(见表4),体系的稳定性变差,这表明温度的升高不利于体系的稳定,使沥青质的分散性能变差,易于析出发生缩合生焦反应。反应温度为420℃,产物呈泥状,沥青质已从产物中析出、分相,使用质量分率电导率法测不出电导率的最大值,此时产物的稳定性最差,焦炭收率也最高。Bartholdy等^[5]报道,加氢反应温度在370℃左右由加氢裂化反应转向热裂化反应占主导地位,此时体系的稳定性显著变差,本研究中的转变温度是400℃。温度高于400℃,沥青质的含量显著增加且分相析出,产物的稳定性遭到严重破坏。由此可见,产物的稳定性下降,沥青质分散性能变差,沥青质易于聚并分相从而使焦炭产率增加。从产物胶体稳定性变化角度看,在加氢反应中也不宜采用太高的温度进行反应。

表3 反应温度对产物分布的影响

Table 3 Effect of temperature on product distribution

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	渣油转化率 $x/\%$	脱硫率 $f_s/\%$	脱氮率 $f_N/\%$	产物分布 $w/\%$					
				气体	汽油	柴油	VGO	>500 °C	焦炭
360	6.23	69.28	2.28	1.59	1.06	2.36	49.63	44.14	1.22
380	10.61	75.34	4.31	2.42	1.95	4.83	52.93	36.45	1.41
400	20.41	80.79	13.69	2.22	4.10	12.28	59.02	20.57	1.81
420	49.45	86.93	18.84	3.13	15.31	27.66	38.24	12.31	3.35

表4 不同反应温度产物的胶体稳定性参数

Table 4 Colloidal stability parameters of different reaction temperature

产物	胶体稳定性参数 CSP
SZAR	5.75
360	4.43
380	3.58
400	2.67
420	—

2.2 产物胶体稳定性变化影响因素

2.2.1 产物组分组成及数均相对分子质量随反应温度的变化

现有研究^[13]表明,沥青质是渣油胶体不稳定的核心因素;胶质是稳定沥青质组分的关键因素,仅当胶质和沥青质的数量达到一定比值时,渣油体系才能获得热力学稳定性;芳香分是影响渣油体系稳定性的有利因素;饱和分不利于渣油体系的稳定。一般来说,渣油的 SARA 四组分组成对其胶体稳定性有较大影响,从组分组成方面分析它们对产物稳定性的影响。产物 SARA 组成随温度的变化见表5。

表5 不同反应温度产物四组分含量

Table 5 SARA composition of product of different reaction temperature

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	四组分质量分数 $w/\%$				$m(\text{胶质} + \text{芳香分})/m(\text{沥青质} + \text{饱和分})$
	饱和分	芳香分	胶质	沥青质	
360	39.46	28.55	29.74	2.25	1.39
380	40.37	27.84	28.54	3.25	1.30
400	43.32	26.42	26.08	4.18	1.10
420	42.50	25.52	25.08	6.90	1.02

由表5可见,随反应温度的升高,产物四组分中芳香分和胶质的含量减少,沥青质含量增大,饱和分含量先增加后略有降低。温度升高,热裂化反应加剧,芳香分、胶质和沥青质发生断侧链反应,生成了小分子烃类,饱和分含量增加。芳香分和胶质除了发生断侧链的裂化反应还发生缩合反应,生成稠环芳烃,所以两者的含量减少,沥青质含量增多。Loeber等^[14]采用 $m(\text{胶质} + \text{芳香分})$ 与 $m(\text{沥青质} + \text{饱和分})$ 作为表征渣油胶体体系稳定性的参数,认为

饱和分与沥青质的含量反映沥青质的聚沉趋势,芳香分和胶质的量反映它们对沥青质的分散作用。从本文研究结果看,随反应温度的升高, $m(\text{胶质} + \text{芳香分})/m(\text{沥青质} + \text{饱和分})$ 逐渐减小,芳香分和胶质对沥青质的分散作用下降,与产物的胶体稳定性下降趋势相一致,说明体系组分组成的改变可影响产物的稳定性。

产物组分的数均相对分子量随反应温度的变化见表6。随着反应温度的升高,各组分的热解反应加剧,组分数均相对分子量均有不同程度的减小,说明它们发生裂化反应,使其结构发生改变。组分结构的变化也会影响体系的稳定性,其中饱和分的分子量越小越不利于体系的稳定。沥青质和胶质的平均分子量差距增大,胶质对沥青质的保护作用下降,也不利于沥青质的稳定。

表6 不同反应温度产物各组分的数均相对分子质量

Table 6 Average relative molecular mass of SARA composition at different reaction temperature

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	四组分数均相对分子质量 M			
	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
360	520	565	1180	3791
380	500	558	1068	3485
400	473	547	802	3323
420	426	438	528	3191

2.2.2 沥青质组分结构和溶解度的影响

沥青质组分的存在,使得渣油拥有了胶体结构的特点。沥青质组分构成胶核的中心,其数量和结构是渣油胶体稳定性的重要影响因素。渣油加氢反应过程中,反应条件的改变使沥青质组分的结构发生变化(见表7,8)。沥青质的结构参数采用基于核磁共振波谱改进的 Brown-Landner 法计算得到,沥青质的元素组成和核磁共振氢谱的数据列于表7。其中 $H_A, H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ 分别为与芳香碳直接相连的氢原子数、与芳香环上的 α 碳相连的氢原子数、芳香环的 β 碳上的氢以及 β 以远的 CH_2 、 CH 基上的氢原子数、芳香环的 γ 位以及 γ 位以远的 CH_3 一上的氢原子数,相对应的化学位移分别为 $(6.0 \sim 9.0) \times$

10^{-6} , $(2.0 \sim 4.0) \times 10^{-6}$, $(1.0 \sim 2.0) \times 10^{-6}$, $(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-6}$ 。

沥青质溶解度参数的计算采用 Van Krevelen 对煤抽提物的溶解度参数计算公式^[15], 即

$$\delta = (14 n_{\text{H}}/n_{\text{C}} + 6n_{\text{O}}/n_{\text{C}} + 235 n_{\text{N}}/n_{\text{C}} + 460n_{\text{S}}/n_{\text{C}} + 136f_{\text{a}})/V_{\text{C}}$$

式中, δ 为溶解度参数; $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$, $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$, $n_{\text{N}}/n_{\text{C}}$, $n_{\text{S}}/n_{\text{C}}$

表7 沥青质的元素组成、¹H-NMR 数据及溶解度参数

Table 7 Chemical composition, ¹H-NMR data and solubility parameter of asphaltene

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	$n_{\text{H}}/\%$	$n_{\text{C}}/\%$	$n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$	$n_{\text{S}}/\%$	$n_{\text{N}}/\%$	H_{A}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	δ
360	7.46	87.93	1.04	0.54	1.87	0.074	0.279	0.540	0.106	19.44
380	6.97	88.37	0.97	0.51	1.93	0.114	0.172	0.561	0.154	19.65
400	6.70	88.63	0.93	0.46	1.94	0.119	0.217	0.545	0.119	19.69
420	5.30	90.09	0.72	0.25	2.16	0.270	0.285	0.391	0.054	20.13

采用改进的 B-L 法^[17] 处理¹H-NMR, 为了简化, 忽略杂原子的存在, 沥青质的平均分子都按纯碳氢结构处理。计算中的基本假设为 $x = y = 2$, 即假定

为相应各元素的摩尔原子比; f_{A} 为芳香碳分率; V_{C} 为碳原子的摩尔体积。溶解度参数是凝聚参数密度的平方根^[16], 描述了物质中分子间的相互作用, 通常用来衡量组分物质间的混合性或兼容性。从沥青质溶解度参数计算公式可知, 沥青质的溶解度与其自身的结构和物理化学性质密切相关。

平均分子中饱和部分的 α 位以及非 α 位的氢、碳原子比均为 2, 沥青质为迫位缩合。所得沥青质的平均结构参数列于表 8。

表8 改进的 B-L 法计算沥青质的化学结构参数

Table 8 Chemical structure parameters of asphaltene by modified B-L method

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	f_{A}	f_{N}	f_{P}	σ	$H_{\text{AU}}/C_{\text{A}}$	C_{T}	H_{T}	C_{A}	R_{T}	R_{A}	R_{N}
360	0.532	0.179	0.289	0.652	0.406	277.7	280.5	147.4	64.5	48.0	16.5
380	0.584	0.159	0.257	0.431	0.388	256.6	241.0	149.8	62.2	48.6	13.6
400	0.596	0.166	0.229	0.476	0.342	245.5	220.9	148.5	61.7	48.2	13.5
420	0.744	0.118	0.139	0.346	0.321	239.5	167.8	178.3	67.5	58.1	9.4

注: f_{N} - 环烷碳分率; f_{P} - 烷基碳分率; $H_{\text{AU}}/C_{\text{A}}$ - 芳香环未被取代的氢碳原子比; σ - 芳香环系周边碳取代率;

C_{T} - 总碳数; H_{T} - 总氢数; C_{A} - 芳香碳数; R_{T} - 总环数; R_{A} - 芳香环数; R_{N} - 环烷环数。

由表 7, 8 可见, 反应温度升高, 沥青质中的氢含量降低, 碳含量逐渐增大, 氢碳原子比降低。硫含量降低, 氮含量升高, 说明 C—S 键易于断裂, 而氮杂原子难于脱除并在沥青质中富集。芳碳率呈增大趋势, 环烷碳率、烷基碳率降低, 总碳数和总氢数均减小。反应温度低于 420 $^\circ\text{C}$, 沥青质中芳香碳数和芳香环数变化不大, 总环数和环烷环数有所减小, 此时沥青质主要发生断侧链及环烷烃的开环反应, 侧链的断裂, 降低了分子中的总碳数, 从而提高了芳香碳在平均分子结构中的比例。反应温度为 420 $^\circ\text{C}$ 时, 芳香环和环烷环发生一定程度的缩合反应, 因此沥青质的芳香碳数增多, 芳香环数增大, 环烷环数减小。芳香环系周边氢取代率降低的原因也是由烷基侧链的断裂以及与芳环连接的环烷环开环或脱氢造成的, 而沥青质烷基侧链的脱除和芳香碳率的提高使其自身被胶溶的能力下降^[18], 不利于产物的稳定。同时, 断侧链进入可溶质以及可溶质的加氢反应使它们的饱和度有所提高, 对沥青质的胶溶性能下降, 也不利于产物的稳定。

加氢反应过程中沥青质结构及杂原子含量发生

变化从而使沥青质的溶解度参数发生改变。从沥青质溶解度参数变化来看(表 7), 反应温度升高, 沥青质的溶解度参数呈增大趋势, 标志着沥青质自身的溶解性能变差, 产物稳定性下降。单体烃类的溶解度参数是随缩合程度的提高而增大的, 沥青质溶解度参数的增大, 说明沥青质的缩合程度提高, 与缩合度参数减小相一致。随着反应温度的提高, 可溶质对沥青质组分胶溶能力下降以及沥青质自身溶解性能变差, 导致产物的稳定性变差, 从而使沥青质易于分相生焦。从沥青质结构和溶解度参数变化程度来看, 变化程度越大, 越不利于体系的稳定。

3 结 论

(1) 随着反应温度的提高, 热裂化反应增加的幅度大, 产物的稳定性变差, 生焦率也随之增加。

(2) 由于加氢裂化、热裂化及缩聚反应的共同作用, 反应温度的升高, 使饱和分与沥青质的含量增加, 芳香分与胶质的含量减少, 芳香分和胶质对沥青质的分散作用下降。

(3) 产物的四组分相对分子质量呈下降趋势,

沥青质的相对分子质量下降幅度小,而胶质的相对分子质量显著下降,胶质对沥青质的胶溶作用下降,同时饱和分相对分子质量的下降不利于沥青质的稳定存在。

(4)从沥青质的平均结构看,其氢碳原子比减小,环烷碳率、烷基碳率降低、芳碳率提高,缩合度提高,而沥青质溶解度参数的增大标志沥青质分子溶解性能变差,沥青质自身性质的变差也影响产物的稳定性。

参考文献:

- [1] YEN T F. The colloidal aspects of a macrostructure of petroleum asphalt [J]. *Fuel Science and Technology Int*, 1992,10(4/6):723-733.
- [2] HERZOG P, TCHOUBAR D, ESPINAT D. Macrostructure of asphaltene dispersions by small-angle X-ray scattering [J]. *Fuel*, 1988,67(2):245-250.
- [3] RAVEY J C. Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering [J]. *Fuel*, 1988,67(8):1560-1567.
- [4] LIU Y C, SHEU E Y. Fractal structure of asphaltenes in toluene [J]. *Fuel*, 1995,74(9):1352-1356.
- [5] BARTHOLDY J, ANDERSEN S I. Changes in asphaltene stability during hydrotreating [J]. *Energy & Fuels*, 2000,14(1):52-55.
- [6] 王延飞,程健,贾本贤,等. 催化裂化油浆对渣油的改姓机理 [J]. *化工学报*, 2001,52(9):838-841.
WANG Yan-fei, CHENG Jian, JIA Ben-xian, et al. Mechanism of residuum modification by FCC Slurry oil [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2001,52(9):838-841.
- [7] 张龙力,杨国华,张庆轩,等. 渣油胶体稳定性与热反应生焦性能的关系 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2005,18(1):4-6.
ZHANG Long-li, YANG Guo-hua, ZHANG Qing-xuan, et al. The relationship between the colloidal stability and coking characteristics of residue [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2005,18(1):4-6.
- [8] 张龙力,张世杰,杨国华,等. 常压渣油热反应过程中胶体的稳定性 [J]. *石油学报:石油加工*, 2003,19(2):82-87.
ZHANG Long-li, ZHANG Shi-jie, YANG Guo-hua, et al. Colloid stability of atmospheric residual oil during thermal reaction [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2003,19(2):82-87.
- [9] 张会成,颜涌捷,齐邦峰,等. 渣油加氢处理对渣油胶体稳定性的影响 [J]. *石油与天然气化工*, 2007,6(3):197-200.
ZHANG Hui-cheng, YAN Yong-jie, QI Bang-feng, et al. Effects of residue hydrotreating on colloid stability [J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2007,36(3):197-200.
- [10] 陈士锋,杨朝合. 渣油加氢转化催化剂初期结焦规律的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2001,29(5):395-399.
CHEN Shi-feng, YANG Chao-he. Studies of initial coke formation on residual hydroconversion catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001,29(5):395-399.
- [11] 杨朝合,杜峰. 渣油窄馏分的转化特性 [J]. *燃料化学学报*, 1998,26(5):446-451.
YANG Chao-he, DU Feng. Hydroconversion characteristics on narrow fractions of residua [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998,26(5):446-451.
- [12] 张龙力,杨国华,孙在春,等. 质量分数电导率法研究中东常压渣油中的沥青质聚沉 [J]. *石油学报:石油加工*, 2002,18(6):56-60.
ZHANG Long-li, YANG Guo-hua, SUN Zai-chun, et al. Study on the occurrence of asphaltene precipitation in Middle East AR through mass fraction normalized conductivity [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2002,18(6):56-60.
- [13] 李生华,刘晨光,阙国和,等. 渣油热反应体系中第二液相形成与热处理温度的关系 [J]. *石油学报:石油加工*, 1998,14(1):11-16.
LI Sheng-hua, LIU Chen-guang, QUE Guo-he, et al. Effects of heat treatment temperature on the formation of the second liquid phase in thermal reaction systems of vacuum residua [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1998,14(1):11-16.
- [14] LOEBER L, MULLER G, MOREL J. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach [J]. *Fuel*, 1998,77(13):1443-1450.
- [15] KREVELEN V D W. Chemical structure and properties of coal XX VIII-coal constitution and solvent extraction [J]. *Fuel*, 1965,44:229-241.
- [16] REDELIUS P. Bitumen solubility model using Hansen solubility parameter [J]. *Energy & Fuels*, 2004,18(4):1087-1092.
- [17] 梁文杰. 重质油化学 [M]. 东营:石油大学出版社, 2000:51-80.
- [18] PFEIFFER J PH, SAAL R N J. Asphaltic Bitumen as colloid system [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1940,44(2):139-149.