(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 601 397**

(51) Int. Cl.:

C08K 3/10	(2006.01)
C08L 95/00	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01)
C09D 195/00	(2006.01)
C10G 29/06	(2006.01)
C10G 29/16	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2004** **PCT/US2004/042005**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2005** **WO05065177**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2004** **E 04814216 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 1763562**

(54) Título: **Procedimiento para preparar composiciones de betún con emisión reducida de sulfuro de hidrógeno**

(30) Prioridad:

31.12.2003 US 749898

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2017

(73) Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24, Cours Michelet
92800 Puteaux, FR

(72) Inventor/es:

BURAS, PAUL J.;
LEE, WILLIAM y
BUTLER, JAMES R.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 601 397 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar composiciones de betún con emisión reducida de sulfuro de hidrógeno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a aglutinantes con base de hidrocarburo, tales como betunes, asfaltos y alquitranes que son particularmente útiles como recubrimientos industriales y betunes para la carretera o similares. Se refiere particularmente a procedimientos para obtener betunes o betunes que han reducido la evolución de sulfuro de hidrógeno.

Antecedentes de la invención

El uso de composiciones de betún (asfalto) en la preparación de composiciones de agregado (que incluyen, aunque no están solo limitadas a, betún y roca) útiles como material de pavimentado de carreteras se complica por al menos tres factores, cada uno de los cuales impone un serio desafío para proporcionar un producto aceptable. Primero, las composiciones de betún deben satisfacer ciertos criterios o especificaciones de rendimiento para ser consideradas útiles para el pavimentado de carreteras. Por ejemplo, para asegurar un rendimiento aceptable, las agencias estatales y federales publican especificaciones para diversas aplicaciones del betún que incluyen especificaciones para el uso como pavimento de carretera. Las actuales especificaciones de la Administración Federal de Carreteras necesitan un producto de betún (asfalto) que satisfaga parámetros definidos relacionados con propiedades tales como viscosidad, firmeza, penetración, dureza, tenacidad y ductilidad. Cada uno de estos parámetros define una característica crítica de la composición de betún, y las composiciones que fallan al satisfacer uno o más de estos parámetros volverán esa composición inaceptable para el uso como material de pavimento de carreteras.

Las composiciones convencionales de betún frecuentemente no pueden satisfacer todas las necesidades de una especificación particular de forma simultánea y, si estas especificaciones no se satisfacen, puede ocurrir daño en la carretera resultante, que incluye, aunque no está limitado necesariamente a, deformación permanente, ruptura inducida térmicamente y fatiga por flexión. Este daño reduce enormemente la vida efectiva de las carreteras pavimentadas.

A este respecto, se ha reconocido hace mucho que las propiedades de las composiciones convencionales de betún pueden modificarse mediante la adición de otras sustancias, tales como polímeros. Una amplia variedad de polímeros se han usado como aditivos en las composiciones de betún. Por ejemplo, los copolímeros derivados de estireno y dienos conjugados, tales como butadieno o isopreno, son particularmente útiles, ya que estos copolímeros tienen buena solubilidad en las composiciones de betún y las composiciones de betún modificadas resultantes tienen buenas propiedades reológicas.

También se sabe que la estabilidad de las composiciones polímero-betún puede aumentarse mediante la adición de agentes de reticulado (agentes de vulcanizado) tales como azufre, frecuentemente en forma de azufre elemental. La adición de azufre externo se usa para producir la estabilidad mejorada, incluso aunque los betunes contengan de forma natural cantidades variables de azufre natural.

Por consiguiente, se conoce un procedimiento para preparar una composición de betún-polímero que consiste en mezclar un betún, a 130-230ºC (266-446ºF), con 2 a 20% en peso de un copolímero en bloque o aleatorio, que tiene un peso molecular promedio entre 30.000 y 500.000. La mezcla resultante se agita durante al menos dos horas, y después se añade 0,1 a 3% en peso de azufre respecto al betún y la mezcla se agita durante al menos 20 minutos. La cantidad de azufre añadido puede ser 0,1 a 1,5% en peso con respecto al betún. La composición betún-polímero resultante se usa para el recubrimiento de carreteras, recubrimiento industrial u otras aplicaciones industriales.

De forma similar, se conoce también una composición de asfalto (betún) polímero obtenida mezclando en caliente asfalto con 0,1 a 1,5% en peso de azufre elemental y 2 a 7% en peso de un caucho natural o sintético, que puede ser un copolímero de butadieno/estireno lineal. Se conoce adicionalmente un procedimiento para preparar un betún modificado por caucho mezclando caucho, o bien natural o sintético, tal como caucho de estireno/butadieno, con betún a 145-185ºC (293-365ºF), en una cantidad de hasta 10% en peso en base al betún, ajustando después la temperatura a 125-204ºC (257-400ºF), y mezclando de forma íntima en la mezcla una cantidad de azufre de manera que la relación en peso de azufre a caucho está entre 0,01 a 0,9. Una cantidad catalítica de un acelerador de vulcanizado se añade entonces para efectuar el vulcanizado. Una naturaleza crítica de la relación de azufre a caucho se presenta a veces, por ejemplo, que las relaciones en peso del azufre al caucho de menos que 0,01 dan betún modificado de calidad inferior.

El segundo factor que complica el uso de composiciones de betún afecta a la estabilidad de la viscosidad de dichas composiciones bajo condiciones de almacenaje. A este respecto, las composiciones de betún se almacenan frecuentemente durante hasta 7 días o más antes de usarse y, en algunos casos, la viscosidad de la composición puede aumentar tanto que la composición de betún no puede usarse para su propósito previsto. Por otro lado, una composición de betún estable en el almacenaje proporcionaría solo mínimos aumentos de viscosidad y, por consiguiente, después del almacenaje podría emplearse todavía para su propósito previsto.

El hormigón asfáltico, que incluye típicamente asfalto y agregado, composiciones de asfalto para volver a recubrir la superficie del hormigón asfáltico, y composiciones de asfalto similares, deben mostrar un cierto número de propiedades mecánicas específicas para permitir su uso en varios campos de aplicación, especialmente cuando los asfaltos se usan como aglutinantes para recubrimientos superficiales (revestimiento de carreteras), como emulsiones de asfalto, o en aplicaciones industriales. (El término “asfalto” se usa en esta memoria de forma intercambiable con “betún”. El hormigón asfáltico es asfalto usado como un aglutinante con agregado apropiado añadido, típicamente para usar en carreteras). El uso de aglutinantes de asfalto o de emulsión de asfalto o bien en revestimientos de mantenimiento como una cobertura de superficie o como una mezcla bituminosa muy fina, o como una capa estructural más gruesa de mezcla bituminosa en hormigón asfáltico, se mejora si estos aglutinantes poseen las propiedades requisito tales como niveles deseables de elasticidad y plasticidad.

Una preocupación adicional en la producción de asfalto de grado de carretera (el asfalto de grado de carretera es cualquier asfalto previsto para pavimentar la carretera esté o no modificado con polímero), asfalto de techado y otros betunes es que ocasionalmente se generan niveles indeseables de sulfuro de hidrógeno (H_2S) durante la producción, almacenaje y aplicación del asfalto. Sería deseable si el nivel de H_2S pudiera reducirse o eliminarse en estos casos. El sulfuro de hidrógeno es un gas tóxico, incoloro, con un hedor ofensivo y se dice que huele como huevos podridos. El H_2S es peligroso para los trabajadores y provoca además la formación de pirita de hierro pirofórica en los tanques de almacenaje.

Como puede verse a partir de lo anterior, se conocen métodos para mejorar el asfalto de carretera. Los elementos necesarios para el éxito comercial de cualquiera de dichos procedimientos incluyen mantener el procedimiento tan sencillo como sea posible, reducir el coste de los ingredientes, y utilizar cortes disponibles de asfalto de una refinería sin tener que mezclar en fracciones más valiosas. Además, la composición de asfalto resultante debe satisfacer las propiedades físicas gubernamentales mencionadas anteriormente y los problemas medioambientales, tales como la reducción de H_2S. Así, es una meta de la industria reducir la liberación de sulfuro de hidrógeno del asfalto sin sacrificar ninguno de los demás elementos y mejorando las propiedades del asfalto tanto como sea posible.

Compendio de la invención

Se proporciona un método para reducir las emisiones de sulfuro de hidrógeno desde las composiciones de asfalto polímero, que implica añadir un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica, al asfalto en una cantidad efectiva para reducir la evolución de H_2S. El metal del barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica puede ser zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro y/o magnesio, mezclas de las mismas de estas sales.

También se proporciona una composición de asfalto polímero que incluye un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica en una cantidad efectiva para reducir la evolución de H_2S. De nuevo el metal del barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica puede ser zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro, y/o magnesio, y mezclas de estas sales. La descripción también incluye recubrimientos de carreteras y tejados hechos de estos asfaltos y métodos para ello.

En otra realización no limitante de la descripción, se proporciona una composición de asfalto, que incluye una composición de asfalto polímero que incluye asfalto, agregado, y un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica en una cantidad efectiva para reducir la evolución de H_2S. Los barredores de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica pueden ser los descritos anteriormente. La descripción también incluye carreteras hechas con estas composiciones que incluyen agregado.

Se proporciona adicionalmente un método para reducir la formación de pirita de hierro pirofórica en un recipiente de almacenaje que implica en cualquier orden añadir asfalto modificado con polímero al recipiente y añadir un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica al recipiente en una cantidad efectiva para reducir la evolución de H_2S del asfalto. De nuevo, el metal del barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica puede ser zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro y magnesio, incluyendo mezclas de estas sales.

En una realización alterna, no limitante, de la descripción se proporciona un método para reciclar asfalto que implica eliminar físicamente asfalto de una posición y en cualquier orden reducir el tamaño del asfalto eliminado, calentar el asfalto eliminado y añadir un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica al asfalto en una cantidad efectiva para reducir la evolución de H_2S. Una vez más el metal del barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica puede ser zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro y/o magnesio, incluyendo mezclas de estas sales. La descripción también incluye asfalto reciclado hecho mediante este procedimiento, y pueden añadirse elastómeros poliméricos a estos asfaltos reciclados.

La invención implica adicionalmente agregado que incluye un asfalto modificado con elastómero que recubre al menos parcialmente al agregado, donde el asfalto modificado con elastómero comprende un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica en una cantidad efectiva para reducir la evolución de H_2S del asfalto modificado con elastómero. Una vez más, los barredores adecuados pueden ser los descritos anteriormente.

Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto que reducciones significativas en las emisiones de H_2S durante la producción, almacenaje y traslado de asfalto pueden conseguirse mediante la adición de alcanolaminas (tales como etanolamina), aminas dimetálicas y/o sales metálicas inorgánicas.

Como se usa en esta memoria, el término “betún” (a veces denominado como “asfalto”) se refiere a todos los tipos de betunes, que incluyen los que se dan en la naturaleza y los obtenidos en el procesado del petróleo. La elección de betún dependerá esencialmente de la aplicación particular prevista para la composición de betún resultante. Los betunes que pueden usarse pueden tener una viscosidad inicial de 60ºC (140ºF) de 60 a 300 Pa-s (600 a 3000 poise) dependiendo del grado de asfalto deseado. El intervalo de penetración inicial (norma ASTM D5) del betún a 25ºC (77ºF) es 20 a 320 dmm, y puede ser de forma alternativa de 50 a 150 dmm, cuando el uso previsto de la composición de betún es el pavimentado de la carretera. Las cantidades de asfalto empleadas típicamente por los métodos de esta invención variarán ampliamente, pero en una realización no limitante de la invención, puede ser al menos aproximadamente 2,27 kg (5 libras) para aplicaciones de techado. En otro caso, puede ser al menos aproximadamente 50.000 toneladas para aplicaciones de pavimentado.

El término “Propiedades Reológicas deseadas” se refiere principalmente a la especificación de aglutinante de asfalto SUPERPAVE diseñada por AASHTO como SP-1. Las especificaciones de asfalto adicionales pueden incluir viscosidad a 60ºC (140ºF) de 160-400 Pa-s (1600 a 4000 poise) antes del envejecimiento; una dureza de al menos 127 cm-kilogramo (110 pulgadas-libra) antes del envejecimiento; una tenacidad de al menos 86,6 cm-kilogramos (75 pulgadas-libra) antes del envejecimiento; y una ductilidad de al menos 25 cm a 4ºC (39,2ºF) a una velocidad de descarga de 5 cm/min después del envejecimiento.

Las medidas de viscosidad se hacen usando el método de ensayo ASTM D2171. Las medidas de ductilidad se hacen usando el método de ensayo ASTM D113. Las medidas de dureza y tenacidad se hacen mediante un Método de Dureza y Tenacidad de Benson, marcha a 50,8 cm/minuto (20 pulgadas/minuto) de velocidad de descarga con una bola de 2,22 cm (1/8 de pulgada) de diámetro.

Por “viscosidad estable al almacenaje” se entiende que la composición de betún no muestra evidencia de descamado, asentamiento, formación de gel o granulosidad y que la viscosidad de la composición no aumenta por un factor de cuatro o más durante el almacenaje a 163±2,8ºC (325±0,5ºF) durante siete días. En una realización no limitante de la descripción, la viscosidad no aumenta por un factor de dos o más durante el almacenaje a 163ºC (325ºF) durante siete días. En otra realización no limitante de la descripción, la viscosidad aumenta menos del 50% durante siete días de almacenaje a 163ºC (325ºF). Un aumento sustancial en la viscosidad de la composición de betún durante el almacenaje no es deseable debido a las dificultades resultantes en el manejo de la composición y en la satisfacción de las especificaciones del producto en el momento de la venta y el uso.

El término “agregado” se refiere a roca y material similar añadido a la composición de betún para proporcionar una composición de agregado adecuada para pavimentar carreteras. Típicamente, el agregado empleado es roca natural del área donde se produce la composición de betún. El agregado adecuado incluye granito, basalto, caliza y similares.

Como se usa en esta memoria, el término “cemento de asfalto” se refiere a cualquiera de una variedad de materiales sustancialmente sólidos o semi-sólidos a temperatura ambiente que licuan gradualmente cuando se calientan. Sus constituyentes predominantes son betunes, que pueden darse de forma natural u obtenerse como el residuo de procesado de refinado. Los términos asfalto usados en esta memoria se conocen bien por los expertos en la técnica. Para una explicación de estos términos, se hace referencia al folleto SUPERPAVE Series núm. 1 (SP-1), impresión en 1997, publicado por el Instituto del Asfalto (Research Park Drive, Apartado de correos 14052, Lexington, KY 40512-4052), que se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad. Por ejemplo, el Capítulo 2 proporciona una explicación del equipo de ensayo, términos y propósitos. El Horno de Película Fina Rodante (RTFO) y el Recipiente de Envejecimiento por Presión (PAV) se usan para simular las características de envejecimiento (endurecimiento) del aglutinante. Los Reómetros de Corte Dinámico (DSR) se usan para medir las propiedades del aglutinante a temperaturas altas e intermedias. Esto se usa para predecir la deformación permanente o la formación de surcos y la ruptura por fatiga. Los Reómetros de Haz de Flexión (BBRs) se usan para medir las propiedades del aglutinante a bajas temperaturas. Estos valores predicen la ruptura térmica o a baja temperatura. Los procedimientos para estos experimentos se describen también en el folleto SUPERPAVE referenciado anteriormente.

La clasificación del asfalto se da de acuerdo con los estándares aceptados en la industria como se trata en el folleto del Instituto del Asfalto referenciado anteriormente. Por ejemplo, las páginas 62-65 del folleto incluyen una tabla titulada Especificaciones del Aglutinante del Asfalto Clasificado por Rendimiento. Las composiciones del asfalto se dan en grados de rendimiento, por ejemplo, PG 64-22. El primer número, 64, representa la temperatura promedio del diseño de pavimento máximo de 7 días en ºC. El segundo número, -22, representa la temperatura de diseño de pavimento mínima en ºC. Otras necesidades de cada grado se muestran en la tabla. Por ejemplo, el valor máximo para el ensayo PAV-DSR, (ºC) para PG 64-22 es 25ºC.

De acuerdo con una realización no limitante de la presente descripción, una composición de asfalto se prepara añadiendo el asfalto o betún a un tanque de mezcla que tiene medios de agitación. El asfalto se añade y se agita a temperaturas elevadas. Las temperaturas de agitación dependen de la viscosidad del asfalto y pueden oscilar hasta 260ºC (500ºF). Los productos de asfalto procedentes de operaciones de refinería se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, los asfaltos usados típicamente para este procedimiento se obtienen de destilación al vacío profundo de petróleo crudo para obtener un producto del fondo de la viscosidad deseada o de un procedimiento de desasfaltado por disolvente que da un petróleo desmetalizado, una fracción de resina y una fracción de asfalteno. Algunas unidades de refinería no tienen una fracción de resina. Estos materiales u otros petróleos compatibles de, más de 232ºC (450ºF) de punto de inflamabilidad pueden mezclarse para obtener el asfalto de viscosidad deseada. En el procesado de asfalto modificado con polímero (PMA), debe tenerse cuidado de no someter la composición de asfalto/polímero a temperaturas elevadas durante demasiado tiempo para evitar la degradación térmica del polímero.

Como se anota, se ha descubierto que ciertos barredores de H_2S se han encontrado útiles en la prevención o inhibición de la evolución o emisión de H_2S desde mezclas de elastómero de asfalto durante el procesado. Se apreciará que no es necesario para los barredores de H_2S de esta invención eliminar completamente la evolución o emisión de H_2S para que la invención sea un éxito, ya que en algunos casos esto puede ser imposible. La meta es reducir al menos la evolución de H_2S a niveles aceptables. En una realización no limitante de la descripción, el nivel aceptable es el nivel aceptable habitual a OSHA. En otra realización no limitante de la descripción, un nivel aceptable es 50 ppm o inferior, y en una realización no limitante alternativa de la descripción, un nivel aceptable es 10 ppm o inferior. También se anotará que solo porque un compuesto se ha identificado anteriormente como un barredor de H_2S en un contexto no significa que funcionará bien en el método actual, como se demostrará. Se ha descubierto que las alcanolaminas y las aminas dimetálicas son barredores de H_2S útiles para asfalto de carretera. Las alcanolaminas adecuadas incluyen, aunque no están limitadas necesariamente a, etanolamina. Las aminas dimetálicas adecuadas incluyen, aunque no están necesariamente limitadas a, Amina Dimetálica disponible de Betz Laboratories.

En el caso donde el barredor de H_2S es una alcanolamina y/o una amina dimetálica, el barredor puede añadirse en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 2,0% en peso en base a la mezcla. En otra realización no limitante de la descripción, la cantidad puede oscilar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso.

Los barredores de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica se han encontrado especialmente efectivos para reducir la evolución de H_2S. El metal del barredor de H_2S de sal metálica puede ser zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro, magnesio y mezclas de los mismos. Las formas salinas orgánicas e inorgánicas de estos metales incluyen, aunque no están necesariamente limitados a, carboxilatos, óxidos, nitratos, carbonatos, hidratos, haluros, fosfatos, percloratos, sulfatos, sulfonatos y similares y mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos de sales metálicas orgánicas adecuadas incluyen, aunque no están necesariamente limitados a, estearato de zinc, palmitato de calcio, citrato de magnesio, y similares y mezclas de los mismos. En una realización no limitante de la invención, el barredor de H_2S de sal metálica es óxido de zinc, óxido de magnesio y/u óxido de cobre. La especie óxido de zinc se denomina frecuentemente en esta memoria como un ejemplo no limitante, y no pretende excluir otros barredores de H_2S de sal metálica adecuados.

También se ha descubierto particularmente que un exceso de sal metálica (por ejemplo, óxido de zinc) de lo que se usa normalmente puede inhibir la evolución o formación de H_2S. Generalmente, en una realización no limitante, la cantidad de barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica debería minimizarse lo suficiente (hasta aproximadamente 3% en peso) para reducir el sulfuro de hidrógeno a los niveles deseados. En una realización no limitante de la invención, el barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica oscila de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2% en peso en base a la mezcla de asfalto y polímero. En otro caso, la cantidad de óxido de zinc es al menos 10 veces el usado normalmente.

En una realización alternativa, no limitante, de la descripción, al menos una parte de, u opcionalmente todo de, un derivado que contiene azufre convencional (por ejemplo, mercatobenzotiazol (MBT), tiuramas, ditiocarbamatos, mercatobenzimidazol (MBI) y/o reticulador de azufre elemental para el uso en asfaltos se sustituye con un poli(sulfuro de alquilo) y/o un poli(sulfuro de éster) para reducir la emisión de H_2S desde el PMA durante el procesado. Los poli(sulfuros de alquilo) específicos adecuados usados en esta invención incluyen, aunque no están limitados necesariamente a TPS-32 poli(sulfuro de di-terc-dodecilo) de Atofina Chemicals Inc. Poli(sulfuros de éster) específicos adecuados usados en esta invención incluyen, aunque no están necesariamente limitados a, éster graso sulfurado VPS 17 disponible de Atofina Chemicals Inc. En otra realización no limitante de la descripción, la cantidad total de reticulador y sulfuro está presente en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6% en peso de ingredientes activos, en base al peso del asfalto. En una realización alternativa, no limitante, de la descripción, al menos el 50% en peso del reticulador que se añadiría normalmente se sustituye por un sulfuro en esta invención. Al menos la sustitución parcial del reticulador con sulfuro puede tener el efecto de reducir la cantidad de otro barredor de H_2S usado.

En general, en una realización no limitante de la invención, si el asfalto se modifica con un polímero, puede emitir más H_2S si están reticulados.

Los métodos y composiciones de esta invención se ilustrarán adicionalmente con respecto a Ejemplos particulares que solo están previstos para iluminar más completamente la invención y no limitarla de ninguna forma.

Ejemplos 1-6

La necesidad por la invención surgió cuando los vapores de H_2S en el intervalo de 250-750 ppm se detectaron emanando de un tanque de mezcla donde una mezcla de asfalto/polímero se estaba mezclando y moliendo después de la adición de agente de reticulado con base de ZnO/MBT/S disponible de Atofina Petrochemicals, Inc. El agente de reticulado se mezcló en un concentrado con asfalto en el tanque y se bombeó a un tanque de mezcla/rebajado para la reacción de reticulado y la cura. No hubo disminución de H_2S en el tanque de mezcla de asfalto/polímero. El posterior ensayo del tanque de almacenaje de PMA e instalación de carga después del tratamiento con óxido de zinc indicó que los niveles de H_2S estaban a o por debajo de un nivel de 10 ppm que se considera que es seguro. Inicialmente, se evaluó la Pérdida en el Calentamiento (LOH) y las propiedades del humo para varios barredores de H_2S.

Una mezcla de 0,1% en peso de cada uno de los barredores de H_2S en una base de asfalto se ensayó para el humo y LOH según prácticas estándar. Los resultados se presentan en la Tabla I.

Tabla I

Resultados del ensayo de humo y LOH para formulaciones de asfalto/barredores de H_2S

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Producto barredor	Amina Dimetálica Betz	Unichem U-I-7586	Betz Prosweet	Baker Petrolite	Enichem EC 5492A	Enichem EC 9266A
Tipo	Amina dimetálica	KOH/amina	Triazina	Amina/aldehído	Amina	Carboxilato de hierro
LOH % en peso[1]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Humo[2]	0,066	0,077	0,254	0,052[3]	0,268	0,377

[1]% en peso de pérdida frente a asfalto neto

[2]"Humo" – material cogido en filtros, en gramos.

[3]El producto Baker Petrolite empezó a humear visiblemente inmediatamente tras la adición.

Todas las mezclas de asfalto/barredor perdieron el 0,1% en peso durante el envejecimiento de RTFO. Esto equivale a la cantidad total de barredor de H_2S añadido, aunque debería entenderse que la pérdida de peso podría haberse debido también a algún otro componente de asfalto ya que no se hace marchar un blanco. Así, no hubo diferencia entre los barredores cribados en LOH.

La etanolamina Unichem U-1-7586 tenía características de humeado más similares al producto Amina Dimetálica Betz. Los barredores Betz Prosweet y Enichem EC 5492A y Enichem EC 9266 tenían propiedades de generación de humo de 4 a 5 veces que para los barredores Amina Dimetálica Betz o Unichem. Aunque los gramos medidos de residuo de humo fueron bajos para la muestra de Baker Petrolite, este barredor de H_2S pareció que se había "evaporado" del asfalto inmediatamente tras la adición con generación de considerable humo visible. Debe concluirse así que no todos los barredores de H_2S conocidos son adecuados para usar en el asfalto. La etanolamina Unichem se seleccionó para ensayarse en formulaciones de asfalto para las emisiones totales de H_2S.

Ejemplos 7-15

Se ensayaron en el laboratorio diversas variaciones en las formulaciones de asfalto para las emisiones de H_2S. Las variaciones incluyeron aquellas en la Tabla II:

Tabla II

Identidad de los ejemplos 7-15 para el ensayo de emisiones de H_2S

Ejemplo Composición – los números anteriores están en % en peso

7 Asfalto base

8 Asfalto base con agente de reticulado con base de 0,40 de ZnO/MBT/S

9 Asfalto base con 0,06 de ZnO/0,06 de MBT/0,12 de S

10 Asfalto base con 0,60 de ZnO/0,06 de MBT/0,12 de S

11 Asfalto base con 0,06 de ZnO/0,06 de MBT/0,12 de S con 0,1% en peso de Amina Dimetálica Betz

12 Asfalto base con 0,06 de ZnO/0,06 de MBT/0,12 de S con 0,1% en peso de Etanolamina Unichem U-1-7585

13 Asfalto base con 0,06 de ZnO/0,06 de MBT/0,12 de S a 138ºC (280ºF)

14 Asfalto base con 0,06 de ZnO/0,06 de MBT/0,71 de polisulfuro VPS 17. El polisulfuro VPS 17 es un éster graso sulfurado disponible de Atofina Chemicals Inc.

15 Asfalto base con 0,06 de ZnO/0,10 de DTDM – 4,4'-ditiodimorfolina

Resultados

Los resultados de las valoraciones para H_2S para cada una de las nueve formulaciones ensayadas se presentan en la Tabla III. Debería notarse que las concentraciones presentadas de H_2S son una acumulación de H_2S atrapado/recogido durante la duración del experimento y no son una representación del H_2S real presente en el gas del espacio de cabeza en ningún momento dado. Los cálculos de ppm se basan en el peso de partida del asfalto y se usan como comparaciones relativas de tratamientos aplicados.

La concentración de reticulador de agente de reticulado con base de ZnO/MBT/S (Ejemplo 8) se estimó en reparto de agente de reticulado activo de 0,06 de ZnO/0,06 de MBT/0,12 de S activo, concentraciones equivalentes de ingrediente activo a una forma seca usada normalmente. La concentración de ZMBT/DTDM del Ejemplo 15 se tomó de valores usados anteriormente en otro trabajo. La concentración de VPS 17 en el Ejemplo 14 se basó en un reparto de 0,12% en peso de azufre total. La baja temperatura de 138ºC (280ºF) del Ejemplo 13 se seleccionó porque es la temperatura menor a la que el asfalto puede bombearse de forma efectiva en muchas refinerías.

Debería notarse que la concentración total de H_2S presentada era la cantidad acumulativa eliminada del vapor. Esto no era representativo de las emisiones a cualquier punto dado durante la etapa de adición del reticulador, pero se usó como una medida relativa del potencial de emisión total de H_2S para las comparaciones de los Ejemplos los unos con los otros. Las concentraciones se expresan como ppm en base al peso de asfalto líquido (es decir, los gramos de H_2S desarrollados por 106 gramos de asfalto). Esto no es equivalente a la concentración en el espacio de vapor.

Tabla III

Emisiones de H_2S medidas de formulaciones de asfalto seleccionadas

	Unidades del Ej.	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Asfalto	% en peso	100	*	*	*	*	*	*	*	*
ZnO/MBT/S	% en peso		0,40							
Amina Betz	% en peso					0,1				
Unichem	% en peso						0,01			
ZnO	% en peso			0,06	0,60	0,06	0,06	0,06	0,06	
MBT	% en peso			0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	
Azufre	% en peso			0,12	0,12	0,12	0,12	0,12		
ZMBT	% en peso									0,05
DTDM	% en peso									0,10
VPS-17	% en peso								0,71	

	Unidades del Ej.	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura	ºF	350	350	350	350	350	350	280	350	350
Temperatura	ºC	177	177	177	177	177	177	138	177	177
H_2S	ppm	<1	1701	519	<1	<1	<1	<1	<1	407

*El resto es asfalto

El asfalto base (Ejemplo 7) no mostró H_2S medible, y no se consideró una fuente significativa de emisión de H_2S bajo las condiciones de este experimento. El espacio de cabeza en los tanques de asfalto se conoce por tener altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno y debe tratarse de eliminar el sulfuro de hidrógeno antes de la liberación al medio. El Ejemplo 8 con reticulador con base de ZnO/MBT/S y el Ejemplo 9 con adición de ZnO/MBT/S equivalente seco tuvieron ambos contribuciones significativas a las emisiones de H_2S. No se sabe por qué hay significativamente más H_2S emitido con este reticulador que con el equivalente seco, cuando ambas formulaciones de reticulado tienen ingredientes activos (concentraciones) de ZnO/MBT/S equivalentes. Es posible que el ZnO, que ayuda a bloquear al azufre y reduce el H_2S no se disuelva/active desde el gránulo de EVA (etileno-acetato de vinilo) del reticulador tan rápido como la formulación de suspensión de sólidos del equivalente seco. Hubo también un significativo H_2S emitido durante el reticulado con ZMBT/DTDM en el Ejemplo 15.

Se descubrió que el tratamiento con diez veces la cantidad normal de ZnO (Ejemplo 10), o el barredor de H_2S Amina Dimetálica Betz (Ejemplo 11) o la etanolamina Unichem U-1-7585 (Ejemplo 12) elimina las emisiones medibles de H_2S en este experimento. Sin embargo, cuando el asfalto se calienta mientras se carga en el camión, se libera sulfuro de hidrógeno desde la sal de amina/sulfuro de hidrógeno. La reducción en la temperatura de adición/mezcla de reticulador a 138ºC (280ºF) también eliminó el H_2S medible. Sin embargo, hay limitaciones de tiempo en disminuir de forma operacional el asfalto: la temperatura por debajo de las temperaturas de almacenaje normales, aunque podría considerarse alguna reducción de temperatura.

El uso de polisulfuro VPS-17 (contenido en azufre equivalente de 0,12% en peso) llevó a la emisión total de H_2S a cerca de niveles de tolerancia. La concentración medida de 81 ppm de H_2S se recogió durante un periodo de 3 horas y estaría lo más probablemente por debajo del límite de 50 ppm en cualquier momento dado durante la adición de reticulador. Ciertamente el nivel de H_2S podría minimizarse en cualquier momento dato controlando la velocidad de adición de polisulfuro.

Ejemplos 16-20

Se ha mostrado que el óxido de zinc es efectivo en el tratamiento de asfalto para H_2S. Se descubrió sorprendentemente que el CaO no reduce el H_2S a niveles medidos después del tratamiento con ZnO. Un asfalto de los fondos de la torre de vacío (VTB) se trató también con MgO o CuO y se ensayó para las emisiones de H_2S. Los resultados se muestran en la Tabla IV. Las medidas de H_2S (en ppm) son representativas del H_2S total recogido durante el experimento y se calculan en base al peso total de asfalto. Los resultados no son representativos de la concentración del espacio de vapor en cualquier momento dado.

Tabla IV

Resultados de la valoración de H_2S para carga DEMEX tratada con ZnO y CaO.

	Unidades	H_2S
Carga de asfalto de VTB	ppm*	28
Carga de asfalto de VTB + 0,1% de ZnO	ppm*	<1
Carga de asfalto de VTB + 0,1% de CaO	ppm*	36
Carga de asfalto de VTB + 0,1% de MgO	ppm*	<1
Carga de asfalto de VTB + 0,1% de CuO	ppm*	<1

La muestra de asfalto tratada con ZnO tenía niveles de H_2S por debajo de los límites de detección de 1 ppm del ensayo. El tratamiento de la muestra de asfalto con tanto MgO como CuO dio por resultado niveles de H_2S recogido por debajo del límite de detección de 1 ppm del método de valoración usado para este ensayo. La muestra de asfalto tratada con 0,1% en peso de CaO tenía H_2S medible a 36 ppm, por encima del H_2S medido de la muestra de asfalto no tratada a 28 ppm.

El calcio tiene la electronegatividad más baja de los metales usados en este experimento. Se sabe que CaS descompone en incluso ácidos débiles, la liberación de H_2S-ZnS es significativamente más estable. El CaO no es

una opción viable para la sustitución de ZnO para el tratamiento de H_2S en reservas de asfalto base. El MgO y el CuO parecen ofrecer los mismos o similares niveles de reducción de H_2S que el ZnO en el asfalto. Así, el tratamiento del asfalto con 0,1% en peso de CaO no da por resultado una disminución en la emisión de H_2S; el tratamiento del asfalto con 0,1% en peso de ZnO, 0,1% en peso de MgO, o 0,1% en peso de CuO disminuye las emisiones de H_2S por debajo del límite de detección de la valoración de 1 ppm.

En la memoria anterior, la invención se ha descrito con referencia a realizaciones específicas de la misma, y se ha demostrado que es efectiva en proporcionar métodos para preparar asfalto y composiciones de asfalto polímero con emisiones o evolución reducida de H_2S. Sin embargo, será evidente que varias modificaciones y cambios pueden hacerse al método sin separarse del espíritu o alcance más amplio de la invención como se presenta en las reivindicaciones añadidas. Por consiguiente, la memoria se va a considerar en un sentido más ilustrativo que restrictivo. Por ejemplo, las combinaciones o cantidades específicas de asfalto, polímero, barredores de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica y otros componentes que entran en los parámetros reivindicados, pero no específicamente identificados o intentados en un sistema de asfalto particular, se anticipan y se espera que estén dentro del alcance de esta invención. Específicamente, se espera que el método y descubrimiento de la invención funcionen con barredores de H_2S distintos de los ejemplificados en esta memoria.

Los barredores de H_2S de esta invención pueden usarse también para reducir la evolución de H_2S en asfaltos usados para construir carreteras, sellar tejados, y otras aplicaciones. También pueden funcionar para reducir la formación de pirita de hierro pirofórica en recipientes y tanques donde se almacena el asfalto. Los asfaltos reciclados pueden tratarte también con estos barredores, y los agregados recubiertos al menos parcialmente con asfaltos pueden tratarse ventajosamente con estos barredores.

REIVINDICACIONES

1. El método para preparar un asfalto modificado con polímero que tiene emisiones reducidas de sulfuro de hidrógeno, que comprende

a. calentar una mezcla de asfalto y un polímero aromático de vinilo/elastomérico de dieno conjugado;

b. añadir un reticulador a la mezcla donde el reticulador es azufre elemental; y,

c. añadir un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica al asfalto modificado con el polímero en una cantidad que oscila de 0,05 a 3% en peso en base a la mezcla de asfalto y polímero, donde el metal del barredor de H_2S de sal metálica se selecciona del grupo que consiste en zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro, magnesio y mezclas de los mismos.

2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que el metal del barredor de H_2S de sal metálica se selecciona del grupo que consiste en zinc, cadmio, cobre, magnesio y mezclas de los mismos.

3. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que la sal metálica inorgánica u orgánica se selecciona del grupo que consiste en óxido de zinc, óxido de cadmio, óxido de cobre, óxido de magnesio y mezclas de los mismos.

4. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que el barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica se selecciona del grupo que consiste en carboxilatos, óxidos y mezclas de los mismos.

5. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que el reticulador está presente en una cantidad que oscila de 0,01 a 0,6% en peso de ingredientes activos, en base al peso de la mezcla de asfalto/polímero.

6. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de asfalto es al menos 2,27 kg [5 libras].

7. El asfalto modificado con polímero, con emisiones reducidas de sulfuro de hidrógeno, caracterizado por que el asfalto modificado con polímero comprende un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica en una cantidad que oscila de 0,05 a 3% en peso en base a la mezcla de asfalto y polímero, donde el metal del barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica se selecciona del grupo que consiste en zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro, magnesio y mezclas de los mismos, y en donde el reticulador consiste en azufre elemental.

8. El asfalto modificado con polímero según la reivindicación 7, en donde dicho asfalto modificado con polímero se recicla.

9. La composición agregada que comprende un asfalto modificado con polímero como se define según la reivindicación 8, en donde el polímero es un elastómero, y un agregado, en donde el agregado está al menos parcialmente recubierto por el asfalto modificado con polímero.

10. El uso del asfalto modificado con polímero como se define en la reivindicación 8 para construir carreteras o para sellar un tejado.

11. El uso según la reivindicación 10, que consiste en sellar un tejado con el asfalto modificado con polímero que comprende calentar el asfalto modificado con polímero y distribuirlo sobre al menos una parte de una superficie de tejado.

12. El uso según la reivindicación 10, que consiste en la construcción de una carretera que comprende combinar el asfalto modificado con polímero con agregado para formar un material de pavimentado de carreteras, y usar el material para formar pavimento de carreteras.

13. El uso de un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica, donde el metal del barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica se selecciona del grupo que consiste en zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro, magnesio y mezclas de los mismos, para reducir las emisiones de sulfuro de hidrógeno de un asfalto modificado con polímero, en donde el barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica se añade al asfalto modificado con polímero en una cantidad que oscila de 0,05 a 3% en peso en base a la mezcla de asfalto y polímero, y en donde el reticulador consiste en azufre elemental.

14. El uso de un barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica, donde el metal del barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica se selecciona del grupo que consiste en zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, platino, hierro, magnesio y mezclas de los mismos, para reducir la formación de pirita de hierro pirofórica en un recipiente de almacenamiento que contiene un asfalto modificado con polímero, en donde el barredor de H_2S de sal metálica inorgánica u orgánica se añade al asfalto modificado con polímero en una cantidad que oscila de 0,05 a 3% en peso en base a la mezcla de asfalto y polímero y en donde el reticulador consiste en azufre elemental.