

發明專利說明書

200534919

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93137659

※申請日期：93 年 12 月 06 日

※IPC 分類：B01J 20/02, 20/06

一、發明名稱：

(中) 硫化氫排放經減少之瀝青組成物的製備方法

(英) Process for preparing bitumen compositions with reduced hydrogen sulfide emission

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 芬娜工業技術股份有限公司

(英) FINA TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 羅伯特 啓派屈克

(英) 1. KILPATRICK, ROBERT D.

地 址：(中) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱

(英) P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 保羅 布哈斯

(英) BURAS, PAUL J.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 威廉 李

(英) LEE, WILLIAM

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 詹姆士 布特勒

(英) BUTLER, JAMES R.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/12/31 ; 10/749,898 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以烴為基礎之黏著劑，如：瀝青、柏油和焦油，尤其是可作為工業塗料和道路瀝青者之類。尤其係關於得到瀝青或硫化氫排放經減少的瀝青之方法。

【先前技術】

製備可以作為道路鋪砌材料之骨材組成物（包括，但不限於，瀝青和石子）時，使用瀝青（柏油）組成物因為至少三個因素而變得複雜，這些因素的每一者都會對於提供可被接受產物造成嚴重影響。第一，瀝青組成物必須符合某些效能標準或規格，以被視為可用於道路鋪設者。例如，為確保可被接受的效能，州和聯邦機構發佈用於各種瀝青應用的規格，包括用於道路鋪設的規格。目前，美國聯邦政府公路管理規格說明要求瀝青產品符合相關性質（如：黏度、強度、穿透率、韌度、黏性和柔軟性）定義的參數。這些參數的各者定義瀝青組成物的臨界特徵，無法符合這些參數中之一或多者的組成物將被視為無法被接受作為道路鋪設材料者。

慣用瀝青組成物通常無法同時符合特定法規的所有要求，如果無法符合這些法規，可能會損及所得道路，包括，但不限於，永久變形、熱誘發破裂和彎曲疲勞。此損傷會大幅降低所鋪設道路的有效壽命。

有關於此，長久以來認為可藉添加其他物質（如：聚

合物)修飾習用瀝青組成物的性質。多種聚合物曾被用來作為瀝青組成物之添加劑。例如,衍生自苯乙烯和共軛二烯(如:丁二烯或異間戊二烯)之共聚物特別有用,此因這些共聚物於瀝青組成物中之溶解度良好且所得經修飾的瀝青組成物具良好流變性之故。

也已經知道,可藉添加交聯劑(硫化劑,如:硫,通常是元素硫形態)提高聚合物-瀝青組成物之穩定性。添加外來的硫以製得穩定性獲改善者,即使瀝青原就含有不同量的原有硫亦然。

因此,已經知道一種製造瀝青-聚合物組成物之方法,包含於 $266-446^{\circ}\text{F}$ ($130-230^{\circ}\text{C}$)使瀝青與2至20重量%嵌段或無規共聚物(平均分子量介於30,000和500,000之間)混合。所得混合物攪拌至少2小時,之後添加0.1至3重量%(相對於瀝青)硫,混合物攪拌至少20分鐘。相對於瀝青,添加的硫量可為0.1至1.5重量%。所得瀝青-聚合物組成物作為道路塗佈、工業塗料或其他工業應用。

類似地,也已經知道一種瀝青聚合物組成物,其藉由使瀝青與0.1至1.5重量%元素硫和2至7重量%天然或合成橡膠(其可為直鏈丁二烯/苯乙烯共聚物)熱摻合而製得。另知道一種製備橡膠-經修飾的瀝青之方法,其藉於 $293-365^{\circ}\text{F}$ ($145-185^{\circ}\text{C}$)摻合橡膠(天然或合成,如:苯乙烯/丁二烯橡膠,其量是以瀝青計之高至10重量%)和瀝青,之後將溫度調整至 $257-400^{\circ}\text{F}$ ($125-204^{\circ}\text{C}$)並立即摻入硫(其量使得硫與橡膠的重量比介於0.01和0.9之間)。

(3)

之後添加催化量的硫化反應加速劑以進行硫化反應。有時報導硫與橡膠比的限度，例如，硫與橡膠重量比低於0.01會得到品質欠佳之經修飾的瀝青。

使得瀝青組成物之使用變得複雜的第二個因素是此組成物於儲存條件下之黏度安定性。此處，瀝青組成物常於使用之前儲存達7天或以上，一些情況中，組成物黏度提高，使得瀝青組成物無法用於其所欲目的。另一方面，儲存安定的瀝青組成物使得黏度提高最少，並據此，於儲存之後，仍可用於其所欲目的。瀝青凝物（基本上包括瀝青和骨材）、用於鋪設路面的瀝青凝物和類似的瀝青組成物必須具有某些特定機械性質以有助於其於各種應用範圍之使用，在瀝青作為表面塗料（道路鋪設）之黏合劑、作為瀝青乳劑或用於工業應用上時更是如此。（此處所謂“瀝青”與“柏油”可混用。瀝青凝物是作為與所添加之適當骨材間之黏合劑的瀝青，其基本上用於道路）。使用瀝青或瀝青乳劑黏合劑作為路面鋪設材料，或作為非常薄的瀝青質混合物，或作為瀝青凝物之瀝青質混合物的稠化結構層，其用以維護路面時，如果這些黏合劑具有所要求的性質（如：所欲程度的彈性和塑性），便能增進其效果。

製造道路級瀝青（道路級瀝青是用於道路鋪設之經或未經聚合物修飾的任何瀝青）、屋頂鋪設用瀝青和其他瀝青的另一考量在於，於瀝青的產製、儲存和施用期間內，有時會有所不欲量的硫化氫（ H_2S ）生成。希望能夠減少

或消除這些情況中的 H_2S 量。硫化氫是一種無色、具使人討厭的惡臭有毒氣體，其氣味類似於腐敗的蛋。 H_2S 對操作者有害且會於儲槽中形成引火的黃鐵粉末。

如前述者，已經知道改善道路瀝青之方法。任何此方法的商業成功所須要素包括儘可能維持方法簡單、降低成份的成本及利用來自精煉之可資利用的瀝青餾份而不摻雜花費較高的餾份。此外，所得瀝青組成物必須符合法定物性和環境規定，如：減少 H_2S 。因此，產業上目的是要減少自瀝青釋出的硫化氫且不損及任何其他元素及儘可能改善瀝青性質。

【發明內容】

提出一種減少瀝青（包括瀝青聚合物組成物）之硫化氫排放之方法，包含將無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑以有效減少 H_2S 散逸的量添加至瀝青中。此無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬可為鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵和 / 或鎂，和這些鹽的混合物。

亦提出一種瀝青，包括瀝青聚合物組成物，此組成物包括其量足以有效地減少 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑。此無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬可為鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵和 / 或鎂，和這些鹽的混合物。本發明亦包括由這些瀝青製得之道路和屋頂塗料及其製法。

本發明的另一非限制例中，提出一種瀝青組成物，包

括瀝青聚合物組成物，其包括瀝青、骨材和其量足以有效地減少 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑。此無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑可為前述者。本發明亦包括以包括骨材的這些組成物形成之道路。

另提出一種減少儲槽中形成引火的黃鐵粉末之方法，包含以任何順序添加瀝青至槽中及添加其量足以有效地減少瀝青之 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑。同樣地，此無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬可為鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵和鎂，和這些鹽的混合物。聚合物彈性體可含括於這些瀝青中。

本發明之另一非限制性實施例中，提出一種回收瀝青之方法，包括以物理方式自所在處移除瀝青，並以任何順序降低該經移除的瀝青尺寸，加熱移除的瀝青，及添加其量足以有效地減少 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑至該瀝青中。同樣地，此無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬可為鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵和 / 或鎂，包括這些鹽的混合物。本發明亦包括由此方法製得之回收的瀝青，且聚合物彈性體可含括於這些回收的瀝青中。

本發明另包含骨材，其包括至少部分塗覆骨材的瀝青，此處，瀝青包含其量足以有效地減少瀝青之 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑。同樣地，適當清除劑可為前述者，彈性聚合物可隨意添加。

【實施方式】

已經發現到，添加烷醇胺（如：乙醇胺）、二金屬胺和 / 或無機金屬鹽，可大幅減少瀝青產製、儲存和運輸期間內的 H_2S 排放。

此處所謂“瀝青”（有時稱為“柏油”）是指所有類型的瀝青，包括天然生成和石油加工中得到者。瀝青之選擇基本上視所得瀝青組成物所欲特別應用而定。可用的瀝青之 $140^{\circ}F$ （ $60^{\circ}C$ ）初黏度是 600 至 3000 泊（60 至 300 Pa-s），此視所欲瀝青等級而定。瀝青組成物的所欲用途是道路鋪設時，瀝青於 $77^{\circ}F$ （ $25^{\circ}C$ ）的初穿透範圍（ASTM D5）是 20 至 320 dmm，並可為 50 至 150 dmm。本發明之方法中，瀝青基本用量變化寬廣，但於本發明的一個非限制例中，可為至少約 5 磅（用於屋頂鋪設應用），另一非限制性實施例中，可為至少約 50,000 噸（用於鋪設應用）。

所謂“所欲流變性”主要是指在 AASHTO 指定的 SUPERPAVE 瀝青黏合劑規格中為 SP-1 者。另外的瀝青規格可以包括：於老化之前，於 $140^{\circ}F$ （ $60^{\circ}C$ ）黏度是 1600 至 4000 泊（160 至 400 Pa-s）；於老化之前的韌度至少 110 英吋-磅（127 公分-公斤）；於老化之前的黏性至少 75 英吋-磅（86.6 公分-公斤）；及於老化之後於 $39.2^{\circ}F$ （ $4^{\circ}C$ ）於 5 公分 / 分鐘拉伸速率的延展度至少 25 公分。

藉 ASTM 試驗法 D2171 進行黏度測定。藉 ASTM 試驗法 D113 進行延展性測定。韌度和黏性測定係藉 Benson Method of Toughness and Tenacity，於 20 英吋 / 分鐘（50.8 公分 / 分鐘）拉伸速率以 1/8 英吋（2.22 公分）直徑

球測定。

所謂“儲存穩定黏度”是指瀝青組成物沒有脫皮、沉積、膠凝或形成顆粒情況，且於 $325 \pm 0.5^{\circ}\text{F}$ ($163 \pm 2.8^{\circ}\text{C}$) 儲存7天的期間內，組成物黏度提高不會超過4倍。本發明的一個非限制例中，於 325°F (163°C) 儲存7天的期間內，黏度提高不會超過2倍。本發明的另一非限制例中，於 325°F (163°C) 儲存7天的期間內，黏度提高低於50%。不希望瀝青組成物於儲存期間內實質上提高，此因會於銷售和使用時，造成組成物處理和符合產品規格方面之困難之故。

所謂“骨材”是指石塊和類似材料，其加至瀝青組成物中以提供適用於鋪設道路之骨材組成物。基本上，所用骨材是製造瀝青組成物處原有的石塊。適當骨材包括花崗岩、玄武岩、石灰岩之類。

此處所謂“柏油混凝物”是指任何於室溫為實質上固體或半固體材料，其於受熱時逐漸液化。其主要構份是瀝青，其可為自然生成或精煉法得到的渣質。此處所用“瀝青”為嫻於此技術者所習知。關於此名詞之解釋，請參考 SUPERPAVE Series No.1 (SP-1), Asphalt Institute (Research Park Drive, P.O.Box 14052, Lexington, KY40512-4052) 於1997印行，茲將其列入參考。例如，第2章解釋試驗設備、名詞和目的。Rolling Thin Film Oven (RTFO) 和 Pressure Aging Vessel (PAV) 用以模擬黏合劑老化（硬化）性質。Dynamic Shear Rheometer

(DSR) 用以測定黏合劑的高和中溫性質。此用以預測變形或下凹和疲勞破裂。Bending Beam Rheometer (BBRs) 用以測定低溫黏合性。這些值預測熱或低溫破裂。這些實驗的程序亦述於前述 SUPERPAVE 手冊中。

工業上，根據可接受的標準（如前述 Asphalt Institute 手冊中所討論者）將瀝青加以分級。例如，手冊 62-65 頁包括標題為 “Performance Graded Asphalt Binder Specifications” 的附表。此瀝青組成物的效能等級如 PG 64-22。第一組數字 64 代表平均 7 天最高鋪路設計溫度（℃）。第二個數字 -22 代表最低鋪路設計溫度（℃）。各等級的其他規格示於附表中。例如，PG 64-22 之 PAV-DST 試驗的最大值（℃）是 25℃。

根據本發明的一個非限制例，瀝青組成物製自：將瀝青或柏油加至具攪拌裝置的混合槽中。於提高溫度添加和攪拌此瀝青。攪拌溫度視瀝青黏度而定並可高至 500°F（260℃）。此技術熟知得自精煉操作的瀝青產物。例如，用於此方法的典型瀝青得自原油的深度真空蒸餾（以得到所欲黏度的餾底物）或得自溶劑脫瀝青程序（此得到金屬經去除的油、樹脂餾份和瀝青質餾份）。一些精煉單元不具樹脂餾份。可摻雜這些材料或閃點大於 450°F（232℃）的其他相配伍油，以得到所欲黏度瀝青。經聚合物修飾的瀝青（PMA）處理時，必須小心地使瀝青 / 聚合物組成物不會達提高溫度過久，以防止聚合物之熱降解情況。

如所述者，已經發現到，某些 H₂S 清除劑可用以避免

或抑制在加工期間內，自瀝青或瀝青彈料混合物生成或散逸 H_2S 。應了解到，不須將本發明之 H_2S 清除劑完全消弭或 H_2S 生成或散逸才視為成功地實施本發明，因為在某些情況中，不可能達成此情況。其目的是要至少部分減少 H_2S 散逸至可被接受的程度。本發明的一個非限制例中，可被接受的量是 OSHA（美國職業安全衛生法）目前可接受的量。另一非限制例中，可接受量是 50 ppm 或以下，本發明的另一非限制實施例中，可接受量是 10 ppm 或以下。也會注意到，之前被視為 H_2S 清除劑之化合物並非意謂其於本方法中之效果良好。已經發現到，烷醇胺和二金屬胺是用於道路鋪設之可資利用的 H_2S 清除劑。適當烷醇胺包括，但不限於，乙醇胺。適當二金屬胺包括，但不限於，Betz Laboratories 供應的 Dimetallic Amine。

H_2S 清除劑是烷醇胺和 / 或二金屬胺時，清除劑添加量可由以混合物計之約 0.005 至約 2.0 重量 %。本發明的另一非限制例中，其量可由約 0.01 至約 1.0 重量 %。

已經發現到，無機和有機金屬鹽 H_2S 清除劑特別能有效減少 H_2S 散逸。金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬可以是鋅、鎳、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵、錳和它們的混合物。這些金屬的有機和無機鹽形式包括，但不限於，羧酸鹽、氧化物、硝酸鹽、水合物、鹵化物、磷酸鹽、過氯酸鹽、硫酸鹽、磺酸鹽之類和它們的混合物。適當有機鹽的特定例子包括，但不限於，硬脂酸鋅、棕欖酸鈣、檸檬酸鎂之類和它們的混合物。本發明的一個非限制例中，金屬鹽 H_2S 清除

劑是氧化鋅、氧化鎂和 / 或氧化銅。此處的氧化鋅通常是非限制例，且不欲排除其他適當金屬鹽 H_2S 清除劑。

亦特別發現到，過量的一般用金屬鹽（如：氧化鋅）可抑制 H_2S 散逸或形成。通常，一個非限制實施例中，無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑量儘量少但足以（高至約 3 重量 %）將硫化氫量降至所欲量。本發明的一個非限制實施例中，無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑由以瀝青計（或者，使用瀝青和聚合物之混合物時，以混合物計）之約 0.05 至約 2 重量 %。另一 H_2S 非限制例中，氧化鋅量至少是一般用量的 10 倍。

本發明的另一非限制例中，用於瀝青的至少一部分（或任意所有）慣用含硫衍生物 H_2S （如：巰基苯並噻唑（MBT）、秋蘭姆、二硫代胺基甲酸鹽、巰基苯並咪唑（MBI）和 / 或元素態硫交聯劑）以烷基多硫化物和 / 或酯多硫化物代替，以減少處理期間內自 PMA 散逸 H_2S 。本發明中所用適當特定烷基多硫化物包括，但不限於，Atofina Chemicals Inc. 提供的 TPS-32 二-第三-十二烷基多硫化物。本發明中所用之適當的特定酯多硫化物包括，但不限於，VPS 17 硫化的脂肪酯（得自 Atofina Chemicals Inc.）。本發明的另一非限制例中，以瀝青重量計，交聯劑和硫化物存在總量由約 0.01 至約 0.6 重量 % 活性成份。本發明的另一非限制例中，所添加的至少 50 重量 % 交聯劑被本發明之硫化物所取代。以硫化物取代至少一部分交聯劑，能夠有降低其他 H_2S 清除劑用量的效果。

通常，本發明的一個非限制例中，如果瀝青經聚合物修飾，如果它們交聯，它們會釋出更多 H_2S 。

以特別實例進一步說明本發明之方法和組成物。實例僅用以詳細說明本發明，不欲造成任何限制。

實例 1-6

自混合槽（於其中摻合瀝青 / 聚合物混合物，添加 $ZnO/MBT/S$ 為基礎的交聯劑（得自 Petrochemicals, Inc.）之後研磨）散逸的 H_2S 蒸汽偵測值在 250-750ppm 範圍內時，對於本發明有需求存在。此交聯劑以濃縮物形式與瀝青於槽中混合並抽至用於交聯反應和固化的摻合物 / 高度減低槽。瀝青 / 聚合物混合槽中的 H_2S 並未減少。經氧化鋅處理之後，測試 PMA 儲槽和載入設備，顯示 H_2S 量於或低於 10ppm，此為安全值。評估數種 H_2S 清除劑的受熱損失量（LOH）和煙霧性質。

根據標準試驗，以各種 H_2S 清除劑於基礎瀝青中之 0.1 重量 % 摻合物測試煙霧和 LOH 其結果示於附表 I。

附表 I

瀝青 / H₂S清除劑調合物之煙霧和LOH試驗結果

實例	1	2	3	4	5	6
清除劑產品	Betz Dimetallic Amine	Unichem U-I-7586	Betz Prosweet	Baker Petrolite	Enichem EC5492A	Enichem EC9266A
類型	二金屬胺	KOH / 胺	三嗪	胺 / 醛	胺	羧酸鐵
LOH 重量% ¹	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
煙霧 ²	0.066	0.077	0.254	0.052 ³	0.268	0.377

¹ 重量 % 損失對純瀝青² “煙霧”－濾器上截得的物質，以克計³ Baker Petrolite 產品於添加之後便立即可藉肉眼看到煙霧

所有瀝青 / 清除劑摻合物於RTFO老化期間內損失0.1重量%。此相當於添加的H₂S清除劑總量，但因未進行空白試驗，故應瞭解重量損耗亦可能源自於一些其他瀝青組份。因此，有阻礙的清除劑之間的LOH無差異。

Unichem U-I-7586 乙醇胺的煙霧性質類似於Betz Dimetallic Amine產品。Betz Prosweet and Enichem EC 5492A和Enichem EC 9266清除劑的煙霧產生性質4至5倍於Betz Dimetallic Amine或Unichem清除劑。雖然Baker Petrolite樣品測得的煙霧渣質克數低，於添加及生成大量可見煙霧之後，此H₂S清除劑會自瀝青“迅速消失”。因此認為，並非所有H₂S清除劑皆適用於瀝青。選擇Unichem乙

醇胺於瀝青調合物中測試 H_2S 總排放。

實例 7-15

於實驗室測定數種不同的瀝青調合物之 H_2S 排放情況。其差異示於附表 II：

附表 II

實例 7-15 之 H_2S 排放測試

實例 組成 — 前置數字為重量 %

- | | |
|----|--|
| 7 | 基礎瀝青 |
| 8 | 基礎瀝青和 0.40 ZnO/MBT/S 為基礎的交聯劑 |
| 9 | 基礎瀝青和 0.06 ZnO/0.06 MBT/0.12 S |
| 10 | 基礎瀝青和 0.06 ZnO/0.06 MBT/0.12 S |
| 11 | 基礎瀝青和 0.06 ZnO/0.06 MBT/0.12 S 和 0.1 重量 % Betz
Dimetallic Amine |
| 12 | 基礎瀝青和 0.06 ZnO/0.06 MBT/0.12 S 和 0.1 重量
% Unichem U-I-7585 Ethanolamine |
| 13 | 基礎瀝青和 0.06 ZnO/0.06 MBT/0.12 S 於 280°F (138°C) |
| 14 | 基礎瀝青和 0.06 ZnO/0.06 MBT/0.71 VPS17 多硫化
物，VPS17 多硫化物是一種經硫化的脂肪酸酯，得
自 Atofina Chemical Inc. |
| 15 | 基礎瀝青和 0.06 ZnO/0.10 DTDM-4,4'-二硫代二嗎啡
啉 |

結果

九個經測試調合物各者的 H_2S 滴定結果示於附表 III。應注意到，所報導的 H_2S 濃度是實驗期間內截留 / 收集的 H_2S 累計值，並非於任何選定時間於頂部空間 (head space) 氣體中確實存在的 H_2S 。ppm 計算係基於瀝青初重並作為施用處理之相對比較。

以 $ZnO/MBT/S$ 為基礎的交聯劑濃度 (實例 8) 是 $0.06ZnO/0.06MBT/0.12S$ 活性交聯劑，活性成份濃度相當於目前使用的無水形式。實例 15 的 $ZMBT/DTDM$ 濃度得自其他操作中以前使用的值。實例 14 中 $VPS17$ 濃度係基於共輸送 0.12 重量 % 硫。選擇實例 13 中的 $280^{\circ}F$ ($138^{\circ}C$) 低溫係基於此為瀝青可於任何精煉設備中被有效抽取的最低溫度而選定。

應注意到，所報導的 H_2S 濃度是自蒸汽滌出的累計量。此非於交聯劑添加步驟期間內任何時間點之排放量，而是用以作為總 H_2S 散液趨勢之相對量，用於實例之相互比較。此濃度以相對於液態瀝青重量之 ppm (即，每 10^6 克瀝青散逸的克 H_2S) 表示。此不等於蒸汽空間濃度。

附表III

所選定之瀝青調合物之測得的H₂S排放

	實例 單位	7	8	9	10	11	12	13	14	15
瀝青	重量%	100	*	*	*	*	*	*	*	*
ZnO/MBT/S	重量%		0.40							
Betz胺	重量%					0.1				
Unichem	重量%						0.01			
ZnO	重量%			0.06	0.60	0.06	0.06	0.06	0.06	
MBT	重量%			0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	
硫	重量%			0.12	0.12	0.12	0.12	0.12		
ZMBT	重量%									0.05
DTDM	重量%									0.10
VPS-17	重量%								0.71	
溫度	°F	350	350	350	350	350	350	280	350	350
溫度	°C	177	177	177	177	177	177	138	177	177
H ₂ S	ppm	<1	1701	519	<1	<1	<1	<1	<1	407

*餘者是瀝青。

基礎瀝青（實例7）無可測得的H₂S，且被視為於此實驗的條件下並無大量H₂S排放。已經知道瀝青槽頂部空間具高濃度硫化氫且必須於釋放至環境中之前加以處理以移除硫化氫。實例8（以ZnO/MBT/S為基礎的交聯劑）和實例9（添加無水對等ZnO/MBT/S）皆有大量H₂S排放。當兩

(16)

種交聯調合物皆具有對等的 $\text{ZnO}/\text{MBT}/\text{S}$ 活性成份（濃度）時，使用此交聯劑的 H_2S 比使用無水對等物時多得多的原因不明。有可能是 ZnO （有助於束縛硫及減少 H_2S ）溶解 / 被交聯劑的 EVA（乙烯 - 乙酸乙烯酯）粒所活化的速度不像無水對等物的固體 / 懸浮液調合物那樣快之故。實例 15 中，使用 ZMBT/DTDM 交聯的期間內，亦釋出大量 H_2S 。

發現到，以 10 倍於 ZnO （實例 10）或 Betz Dimetallic Amine H_2S 清除劑（實例 11）或 Unichem U-1-7585 ethanolamine（實例 12）一般用量消弭實驗中可測得的 H_2S 排放。但當瀝青於載入槽中時受熱時，硫化氫自胺 / 硫化氫鹽釋出。交聯劑添加 / 混合物溫度降至 280°F （ 138°C ）也會消弭可測得的 H_2S 。但於將瀝青溫度降至低於正常儲存溫度的操作上有時間限制，但可以考慮降低一些溫度。

使用 VPS-17 多硫化物（對等硫含量是 0.12 重量 %）使得 H_2S 總排放接近容忍值。於 3 小時期間內收集，測得 81 ppm H_2S 濃度，於交聯劑添加期間內的任何時間點，其可低於 50 ppm 限制。藉由控制多硫化物的添加速率，可於任何時間點使得 H_2S 量最少。

實例 16-20

已顯示氧化鋅可以有效處理瀝青中的 H_2S 。令人驚異的發現是 CaO 無法將 H_2S 降至經 ZnO 處理之後測得的量。源自真空塔底部（VTB）的瀝青亦經 MgO 或 CuO 處理並測試 H_2S 排放。其結果示於附表 IV。 H_2S 測量（ppm）用以表示

於實驗期間測收集的 H_2S 總量並基於瀝青總重計算。此結果並非用以表示於任何時間的蒸汽空間濃度。

附表 IV

經 ZnO 和 CaO 處理的 DEMEX 進料之 H_2S 滴定結果

	單位	H_2S
VBT 瀝青進料	ppm*	28
VBT 瀝青進料 + 0.1 重量 % ZnO	ppm*	<1
VBT 瀝青進料 + 0.1 重量 % CaO	ppm*	36
VBT 瀝青進料 + 0.1 重量 % MgO	ppm*	<1
VBT 瀝青進料 + 0.1 重量 % CuO	ppm*	<1

經 ZnO 處理的瀝青樣品的 H_2S 含量低於試驗的 1 ppm 偵測限制。經 MgO 或 CuO 處理的瀝青樣品之收集的 H_2S 量低於此試驗所用滴定法的 1 ppm 偵測限制。經 0.1 重量 % CaO 處理的瀝青樣品測得的 H_2S 為 36 ppm，未經處理的瀝青樣品測得的 H_2S 為 28 ppm。

鈣是此實驗中所用之陰電性最高的金屬。已經知道 CaS 可於弱酸中分解，釋出 H_2S 。 ZnS 顯然比較穩定。於處理瀝青基礎原料中的 H_2S 時， CaO 無法取代 ZnO 。 MgO 和 CuO 所提供之降低瀝青中之 H_2S 程度與 ZnO 相同或類似。因此，以 0.1 重量 % CaO 處理不會降低 H_2S 排放；瀝青以 0.1 重量 % ZnO 、0.1 重量 % MgO 或 0.1 重量 % CuO 處理會使得 H_2S 排放低於滴定偵測限制 1 ppm。

前述說明中，已參考特定實施例地描述本發明，並已

提出有效製備 H_2S 排放或散出減少之瀝青和瀝青聚合物組成物之方法。但仍能於不違背本發明之廣義精神或範圍（見於所附申請專利範圍中）的情況下，作出各式各樣修飾和改變。據此，本說明書係用以說明而非限制。例如，屬所申請之參數範圍內但未以特別的瀝青系統予以鑑別或嘗試之瀝青、聚合物、無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑和其他組份之特定組合或用量均預期屬於本發明範圍之內。特定言之，本發明之方法和發現可以與本文舉例以外的 H_2S 清除劑併用。

本發明之 H_2S 清除劑亦可用以減少用於築路、屋頂封填和其他應用中的瀝青之 H_2S 散逸。它們亦可用以減少在有瀝青儲存的容器和槽中生成引火的黃鐵粉末。回收的瀝青亦可經這些清除劑處理，至少一部分經瀝青塗覆的骨材可以有利地經這些清除劑處理。

五、中文發明摘要

發明之名稱：硫化氫排放經減少之瀝青組成物的製備方法

在製備瀝青(包括瀝青/彈性聚合物組成物)之方法中，已發現 H_2S 之排放或散出可藉由在瀝青混合物中添加某些 H_2S 清除劑而減少，但非任一已知 H_2S 清除劑於此方法中皆有效。特別有用的 H_2S 清除劑包括無機金屬鹽。適合的無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑包括，但不限於，鹽中的金屬為鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵或鎂者，和這些鹽之混合物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

PROCESS FOR PREPARING BITUMEN

COMPOSITIONS WITH REDUCED HYDROGEN SULFIDE EMISSION

In methods of preparing asphalt including asphalt/elastomeric polymer compositions, it has been discovered that the emission or evolution of H_2S can be reduced by adding certain H_2S scavengers to the asphalt mixture, but that not every known H_2S scavenger can be effective in this method. Particularly helpful H_2S scavengers include inorganic metal salts. Suitable inorganic or organic metal salt H_2S scavengers include, but are not necessarily limited to those where the metal of the salt is zinc, cadmium, mercury, copper, silver, nickel, platinum, iron, or magnesium, and mixtures of these salts.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種減少瀝青（包括瀝青聚合物組成物）之硫化氫排放之方法，其包含將無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑以有效減少 H_2S 散逸的量添加至瀝青中，其中該金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬係選自鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵，和其混合物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中減少 H_2S 散逸包含添加足量無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑以將硫化氫降至 OSHA（美國職業安全衛生法）可接受的量。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中硫化氫排放降至約 50 ppm 或以下。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該無機或有機金屬鹽添加量為以瀝青計之約 0.05 至約 3 重量 %。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該無機或有機金屬鹽係選自氧化鋅、氧化鎘、氧化銅、氧化鎂和它們的混合物。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其另包含添加交聯劑至該瀝青，其中該交聯劑係選自含硫的衍生物和元素態硫和它們的混合物。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中在交聯劑的添加中，該交聯劑進一步選自元素態硫、巰基苯並噻唑（MBT）、秋蘭姆、二硫代胺基甲酸鹽、巰基苯並咪唑和它們的混合物。

8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中交聯劑存在

(2)

總量為以瀝青重量計之約0.01至0.6重量%活性成份。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中瀝青量至少5磅。

10. 一種製備瀝青與聚合物之組成物之方法，其包含：

加熱瀝青和乙烯基芳族 / 共軛二烯彈性聚合物；

添加交聯劑至混合物，其中交聯劑選自元素態硫、巰基苯並噻唑（MBT）、秋蘭姆、二硫代胺基甲酸鹽、巰基苯並咪唑和它們的混合物；及

藉由在混合物中添加其量足以有效地減少硫化氫（ H_2S ）散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑而減少 H_2S 之排放，其中該金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬選自鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵、鎂，和它們的混合物。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中減少 H_2S 散逸包含添加過量氧化鋅，其中氧化鋅添加量至少比一般用量高出10倍。

12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑添加量為以混合計之約0.05至約3重量%。

13. 如申請專利範圍第10項之方法，其中無機或有機金屬鹽 H_2S 清除選自氧化鋅、氧化鎘、氧化銅、氧化鎂和它們的混合物。

14. 如申請專利範圍第10項之方法，其中交聯劑存在量為以瀝青 / 聚合物混合物重量計之約0.01至0.6重量%活

性成份。

15. 如申請專利範圍第10項之方法，其中硫化氫排放降至約50ppm或以下。

16. 如申請專利範圍第10項之方法，其中瀝青量至少5磅。

17. 一種製備硫化氫排放量減少之瀝青或瀝青聚合物組成物之方法，其包含添加以瀝青或瀝青聚合物組成物量計之約0.05至3.0重量%的無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑至瀝青中，其中該無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑中之金屬選自鋅、鎘、銅、鎂和它們的混合物。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其另包含添加交聯劑至瀝青或瀝青聚合物組成物中，其中該交聯劑選自元素態硫、巰基苯並噻唑（MBT）、秋蘭姆、二硫代胺基甲酸鹽、巰基苯並咪唑和它們的混合物。

19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中交聯劑存在量為以瀝青或瀝青聚合物組成物重量計之約0.01至0.6重量%活性成份。

20. 如申請專利範圍第17項之方法，其中硫化氫排放降至約50ppm或以下。

21. 一種瀝青，包括瀝青聚合物組成物，其包含其量足以有效地減少 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑，其中該無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬係選自鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵、鎂和它們的混合物。

22. 一種道路，其由如申請專利範圍第21項之瀝青和

(4)

骨材所製成。

23. 一種屋頂，其由如申請專利範圍第21項之瀝青封填。

24. 一種以瀝青封填屋頂之方法，其包含加熱如申請專利範圍第21項之瀝青及使其分佈於至少一部分屋頂表面。

25. 一種構築道路之方法，其包含混合如申請專利範圍第21項之瀝青和骨材以形成道路鋪設材料，及使用此材料形成道路鋪面。

26. 一種減少於儲槽中形成引火的黃鐵粉末之方法，其包含以任何順序添加瀝青至槽中及添加其量足以有效地減少瀝青之 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑至槽中，其中該無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬係選自鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵、鎂，和它們的混合物。

27. 一種回收瀝青之方法，其包括以物理方式自所在處移除瀝青，並以任何順序降低該經移除的瀝青，加熱移除的瀝青，及添加其量足以有效地減少 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑至該瀝青中，其中該無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬係選自鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵、鎂，和它們的混合物。

28. 一種回收的瀝青，其藉如申請專利範圍第27項之方法製得。

29. 一種骨材，其包含至少部分塗覆骨材的瀝青，其

中該瀝青包含其量足以有效地減少瀝青之 H_2S 散逸之無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑，其中該無機或有機金屬鹽 H_2S 清除劑的金屬係選自鋅、鎘、汞、銅、銀、鎳、鉑、鐵、鎂，和它們的混合物。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無