

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-533902

(P2013-533902A)

(43) 公表日 平成25年8月29日(2013.8.29)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 95/00	(2006.01)	CO8L	95/00	4 F 0 7 0
CO8K 3/06	(2006.01)	CO8K	3/06	4 G 0 0 4
CO8J 3/20	(2006.01)	CO8J	3/20	Z 4 J 0 0 2
CO4B 26/26	(2006.01)	CO4B	26/26	Z
BO1J 2/02	(2006.01)	BO1J	2/02	A
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2013-512152 (P2013-512152)	(71) 出願人	390023685
(86) (22) 出願日	平成23年5月24日 (2011.5.24)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(85) 翻訳文提出日	平成25年1月24日 (2013.1.24)		・マーチャツピイ・ペー・ウイ
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/037725		SHELL INTERNATIONAL
(87) 国際公開番号	W02011/149927		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開日	平成23年12月1日 (2011.12.1)		PPIJ BESLOTEN VENNO
(31) 優先権主張番号	12/847,648		OTSHAP
(32) 優先日	平成22年7月30日 (2010.7.30)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
(31) 優先権主張番号	61/349,007		30
(32) 優先日	平成22年5月27日 (2010.5.27)	(74) 代理人	100140109
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硫黄増量アスファルトの製造時にH₂Sの放出量を少なくする方法

(57) 【要約】

出発硫黄シード粒子を液体硫黄で連続的にコーティングすることによって造られる(液体硫黄をコーティング間で固化させ、これによって所望のサイズの硫黄粒子を造り上げる)、特異的な物理的特性を有する硫黄顆粒を使用することによって、大気中への硫化水素ガスの放出量が極めて少ない硫黄増量アスファルト混合物を製造する方法。硫黄、ピッチ、骨材の混合物の製造においてこの硫黄顆粒を使用して、硫黄増量アスファルトを得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄増量アスファルトの製造時に H_2S の放出量を減少もしくは低下させる方法であって、

硫黄増量アスファルトの製造において使用するための硫黄顆粒を供給する工程であって、硫黄顆粒は、液体硫黄小滴の噴霧を通じて水滴の噴霧を交差させ、これにより固化硫黄シード粒子を形成することを含む方法により固化硫黄シード粒子を形成し、および、その後固化硫黄シード粒子を液体硫黄の少なくとも 1 つの層でコーティングし、液体硫黄の少なくとも 1 つの層のそれぞれを固化させ、これにより硫黄顆粒を形成することによって製造される；ならびに、

硫黄顆粒と、ビチューメンおよび骨材を混合して、 H_2S の放出量の少ない硫黄増量アスファルトを製造する工程；

を含む、前記方法。

【請求項 2】

硫黄顆粒が、15 ppm v 未満のヘッドスペース H_2S 濃度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

硫黄顆粒が、上限が 25 mm までの範囲の平均最大サイズ寸法を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

硫黄顆粒が、 $500\text{ kg/m}^3 \sim 2000\text{ kg/m}^3$ の範囲の嵩密度を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

硫黄顆粒が、少なくとも 60 重量%の元素硫黄、最大で 5 重量%までの炭素、および 10 重量%未満の H_2S 抑制剤を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

水滴の噴霧が、0 ～ 80 の範囲の水噴霧温度であり、液体硫黄小滴の噴霧が 115 ～ 160 の範囲の硫黄噴霧温度である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

コーティング工程が、液体硫黄でコーティングされる落下する固化硫黄シード粒子のシャワーを上方の位置から形成させ、これにより液体硫黄小滴の噴霧に通すことによって、または液体硫黄小滴の第 2 の噴霧に通すことによって、固化硫黄シード粒子のサイズを増大させることを含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

硫黄増量アスファルトが、少なくとも 1 重量%のビチューメン、硫黄増量アスファルト中における硫黄対ビチューメンの重量比が 1 : 0.1 ～ 1 : 10 の範囲となるような量の硫黄、および上限が 98 重量%までの骨材を含有し、ならびに、硫黄顆粒、ビチューメン、および骨材の混合が 100 ～ 150 の範囲の混合温度にて行われる、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄増量アスファルトの製造時に H_2S の放出量を少なくする方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アスファルトは一般に、道路の建設と舗装において使用される。アスファルトという用語は、本明細書で使用されるときは、骨材材料（砂、砂利、および碎石等）と高温のビチューメンとの混合物を表わす。ビチューメンが骨材材料を被覆してアスファルトがもたらされ、このアスファルトを道床上に均一な層として広げ、重量のある圧延装置で圧縮・平

10

20

30

40

50

滑化することができる。

【 0 0 0 3 】

当業界では周知のことであるが、アスファルトの製造において、硫黄とピチューメンとを混合して、特定の特性を増強させた、またはピチューメンの量を減少させた硫黄増量アスファルト（アスファルト混合物中に元素硫黄を使用することで、硫黄がピチューメンに取って代わる）を得ることができる。しかしながら、硫黄をアスファルト混合物への添加剤として使用すると生じる問題の1つは、好ましくない悪臭ガス状放出物（例えば、アスファルトの製造時に、硫黄とアスファルト成分とを混合することにより生じる硫化水素）の放出である。

【 0 0 0 4 】

硫黄と、ピチューメンおよびアスファルトの骨材成分との混合時に放出される硫化水素は、幾つかの供給源から誘導される。こうした供給源の1つは、ピチューメンと硫黄の間の高い混合温度（例えば、140 を超える温度）にて起こる脱水素反応により生じる硫化水素の好ましくない形成である。

【 0 0 0 5 】

硫化水素放出の他の供給源は、硫黄供給源それ自体の中に溶け込んでいるか、または閉じ込められていて、得られた液体硫黄とアスファルト混合物とを溶融・混合すると放出される実際の硫化水素である。

【 0 0 0 6 】

先行技術は、硫黄増量アスファルトの混合と製造時に生じる H_2S 放出物の減少に対する多くのアプローチを提供している。 H_2S 放出物の減少に対する1つのアプローチは、ある濃度の H_2S 抑制化学物質をアスファルト混合物のための硫黄源として含有する硫黄ペレットを使用することである。 H_2S 抑制剤を含むこのような硫黄ペレットの一例が、米国特許出願第 2 0 0 7 / 0 1 2 5 2 6 8 号明細書に開示されている。該明細書には、一般には、ある種類のフリーラジカル抑制剤とレドックス触媒から選択される化合物である H_2S 抑制剤をある濃度にて含む特定のタイプの硫黄ペレットが開示されている。ある濃度の H_2S 抑制剤を含有する硫黄ペレットは、元素硫黄と H_2S 抑制剤（および必要に応じて充填剤）とを混合して混合物とし、次いでこの混合物を造形もしくはペレット化することによって製造される。例えば、造粒機、回転ドラム、液体硫黄小滴が噴霧されるコンベヤーベルト、および固化した粒子に液体混合物の連続した被膜を施すための噴霧器の使用を含めて、混合物をペレット化するための多くの異なる手段と方法が開示されている。該硫黄ペレットは、硫黄、ピチューメン、および骨材のアスファルト混合物の製造に使用することができ、 H_2S 抑制剤を含有しない元素硫黄パステル(elemental sulfur pastilles)と比較して、アスファルトの混合において H_2S 放出物の実質的な減少をもたらすことが見出された。

【 0 0 0 7 】

アスファルトの製造または混合時に H_2S の放出量を減らすための、先行技術に開示の別のアプローチが、国際公開第 2 0 0 9 / 1 2 1 9 1 7 号に開示されている。この公報に開示されているアプローチは、パラフィンワックスを混合プロセスにおける添加剤として使用して、アスファルト混合物のピチューメンと骨材成分とを混合する上で必要とされる温度を低下させる、という方法である。混合温度のこうした低下は、アスファルト成分の混合時に放出される H_2S の量を減少させるというメリットをもたらす。パラフィンワックスは、アスファルト混合物の成分の混合時に、各成分に別々に加えることもできるし、あるいは好ましい実施態様では、硫黄とパラフィンワックスとのペレット中にパラフィンワックスを混和し、次いでこれらのペレットをアスファルト混合物のピチューメンおよび骨材成分と混合することもできる。

【 0 0 0 8 】

先行技術において周知のことであるが、硫黄増量アスファルトの製造時に、硫化水素ガス放出量の減少もしくは低下をもたらす、種々の改良された方法を得ることが望ましい。

【 先行技術文献 】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許出願第2007/0125268号明細書

【特許文献2】国際公開第2009/121917号

【発明の概要】

【0010】

したがって本発明の方法は、硫黄増量アスファルトの製造時に H_2S の放出量の減少もしくは低下をもたらす。この方法は、硫黄増量アスファルトの製造において使用するための硫黄顆粒を供給することを含む。硫黄顆粒は、液体硫黄小滴の噴霧を通じて水滴の噴霧を交差させ、これにより固化硫黄シード粒子を形成することを含む方法により固化硫黄シード粒子を形成し、および、その後固化硫黄シード粒子を液体硫黄の少なくとも1つの層でコーティングし、液体硫黄の少なくとも1つの層のそれぞれを固化させ、これにより硫黄顆粒を形成することによって製造される。硫黄顆粒と、ピチューメンおよび骨材とを混合することで、 H_2S の放出量の低い硫黄増量アスファルトが製造される。

10

【0011】

本発明は、硫黄増量アスファルトの製造方法に関する。言うまでもないことであるが、本明細書で使用している硫黄増量アスファルトとは、元素硫黄、ピチューメン、および骨材を、道路舗装材料として適切に使用できるアスファルト混合物をもたらすような比率にて含む混合物を表わす。悪臭ガス化合物の排出物が大気中に放出されるのは、高温ピチューメン物質あるいはピチューメンと骨材との高温混合物に元素硫黄を加えることによって硫黄増量アスファルトを製造する際である。悪臭ガス化合物としては、硫化水素(H_2S)、硫化カルボニル($CO S$)、二酸化イオウ(SO_2)、二硫化炭素(CS_2)、メチルメルカプタン(CH_3SH)、およびエチルメルカプタン(CH_3CH_2SH)などがある。しかしながら、これら悪臭ガス化合物のうちで最も重大なものは H_2S と SO_2 である。これらの中では H_2S のほうがより重大な悪臭ガス化合物であり、その大気中への放出が、本発明の方法によって減少されるか、または最小限に抑えられる。

20

【0012】

硫黄増量アスファルト混合物の骨材成分は、骨材とピチューメンを含むアスファルト混合物を調製・製造する際に適切に且つ一般的に使用される任意の材料であってよい。骨材は一般に、等級別のフラグメント(graded fragments)にて混合するために使用される適切な硬さの任意の不活性無機材料であり、砂、砂利、碎石、サンゴ、およびスラグ等の材料であってよい。

30

【0013】

硫黄増量アスファルト混合物のピチューメン成分は、骨材材料を被覆して、高温の間に道床上に均一な層として広げて圧延できるような特性を有するピチューメン-骨材混合物をもたらす結合剤として機能する。ピチューメンは、一般には、多環式芳香族炭化水素を含む、あるいはアスファルテン、樹脂、および重油を含む高粘性有機化合物の混合物である。ピチューメンはさらに、そしてより一般的には、残留オイルやピッチ等の石油残留物から誘導される混合物である。精製ピチューメンは、原油の分別蒸留によって得られ、 525 ($977^\circ F$)を超える初期沸点を有することがある、原油のボトムフラクションである。

40

【0014】

硫黄増量アスファルトの製造においては、硫黄と、ピチューメンおよび骨材とを混合して、これら三成分の混合物を得る。硫黄増量アスファルトの1つの代表的な製造方法では、固体硫黄ペレットをアスファルト混合物の高温成分と混合したときに固体硫黄ペレットが融解するよう、加えられる硫黄の融解温度を超える温度の高温液体ピチューメンもしくは高温骨材に、あるいはピチューメンと骨材との高温混合物に固体硫黄ペレットを加える。望ましくない量の H_2S ガスが大気中に放出されるのは、硫黄増量アスファルトのこうした製造時である。

【0015】

50

放出される H_2S ガスは、135 または140 を超える高い混合温度にてピッチューメンと硫黄との間で起こる水素化反応により、および硫黄増量アスファルトの製造において使用される固体硫黄ペレット中に閉じ込められていて、融解すると放出される H_2S により発生すると考えられている。本発明の方法は、アスファルト混合物の混合および調製時における H_2S ガスの放出量が大幅に減少した硫黄増量アスファルトの製造をもたらす。

【0016】

本発明の方法は、アスファルト混合物の調製時における H_2S ガスの放出量がごくわずかであるかまたは少ない、あるいは減少した硫黄増量アスファルトの製造をもたらす。本発明の方法では、アスファルト混合時に H_2S 放出量の減少をもたらす特異的に明確な特性を有する硫黄顆粒が、硫黄増量アスファルトの製造において使用される。本発明の方法の好ましい実施態様では、ある特定の造粒プロセスもしくは造粒方法によって造られる硫黄顆粒が硫黄増量アスファルトの製造において使用され、他の方法によって造られた固体硫黄ペレットより H_2S の放出量のはるかに少ない。

【0017】

硫黄増量アスファルトの製造にて使用するために供給される硫黄顆粒は、元素硫黄を主として含み、平均して、上限が約25mmまでの範囲の最大サイズ（すなわち長さ寸法）を有する粒子である。本発明の方法において使用される硫黄顆粒が、0.5mm~15mmの範囲の平均最大サイズを有するのが好ましく、1mm~10mmの範囲の平均最大サイズを有するのがさらに好ましく、1.5mm~8mm、もしくは2mm~6mm、もしくは2mm~5mmの範囲の平均最大サイズを有するのが最も好ましい。

【0018】

ある粒子の最大サイズに言及しているとき、最大サイズとは、ある直線距離を有する所定の粒子を、示されている最大サイズ以下の表面内にある該粒子の部分の端から端まで横断する任意の表面において、該粒子が最大長さ寸法を有する、ということを意味している。粒子の最大サイズの一例は、粒子が完全な球体であるときであり、この場合、粒子の最大サイズはその直径である。本明細書においては、平均最大サイズとは、代表的なサンプル内に含まれる粒子の最大サイズの平均を意味している。

【0019】

硫黄顆粒が製造される方法は、硫黄顆粒を本発明の方法にて使用する上で特に好適にする望ましい物理的・組成的特性を付与することによって重要であると考えられているが、硫黄顆粒は、不規則な形状やより対称的な形状を含めた種々の可能な形状のいずれか1つを有してよい。硫黄顆粒が製造される方法のため、硫黄顆粒の形状は球体（名目上）であるのが一般的である（そして通常は好ましい）。したがって、硫黄顆粒の形状が球体であるときは、それらの直径が最大サイズを規定する。

【0020】

硫黄顆粒を大きさで分粒する1つの方法は、ふるい分離器の使用による方法である。ふるい開口に対する硫黄顆粒の通過を促進するよう振盪される所定のサイズの金網ふるいの上に硫黄顆粒を置く。より大きなサイズの硫黄顆粒が金網上に保持され、より小さなサイズの硫黄顆粒が金網開口を通過する。望ましい最小硫黄顆粒サイズを有するより小さな粒子を分離するための、望ましいより小さなふるい開口を有する他のふるい分離器も使用することができる。一般には、本発明の方法において使用される硫黄顆粒は、7/16インチ（0.438インチまたは11.2mm）規格のUS Meshを通過し、No.40規格のUS Mesh（0.425mm）によって保持されるものでなければならない。硫黄顆粒粒子が1/4インチ（0.25インチまたは6.3mm）規格のUS Meshを通過し、No.35規格のUS Mesh（0.50mm）によって保持される〔好ましくはNo.10規格のUS Mesh（2.00mm）によって保持される〕のが好ましい。

【0021】

本発明の硫黄顆粒の特に重要な1つの特性は、大幅に減少した濃度の混入もしくは捕捉

された H_2S ガスを含むことである。アスファルト混合物の製造時に、硫黄顆粒を高温のピッチューメンおよび骨材と混合して硫黄顆粒が融解すると、混入 H_2S が放出されると考えられ、したがって硫黄顆粒が低濃度の H_2S を含むということが本発明の特に重要な態様である。したがって本発明の硫黄顆粒は、本明細書に記載のヘッドスペース分析を使用して試験したときに、 30 ppm v 未満または 15 ppm v 未満のヘッドスペース H_2S 濃度を示すという特性を有する。硫黄顆粒によって示されるヘッドスペース H_2S 濃度は、 10 ppm v 未満であるのが好ましく、 8 ppm v 未満であるのがさらに好ましく、 5 ppm v 未満であるのが最も好ましい。

【0022】

本発明の硫黄顆粒は、主として元素硫黄を含むが、硫黄顆粒にさらなる有用な特性を付与する追加成分をさらに含むこともできる。例えば、硫黄顆粒は H_2S 抑制剤を含んでよい。有望な H_2S 抑制剤の幾つかが、上記の特許文献中に説明されており、他の文献中にも開示されている。 H_2S 抑制剤が硫黄顆粒中に組み込まれている場合、一般には、硫黄ペレットの総重量の $10\text{ 重量\%}$ 未満の量にて存在する。

10

【0023】

硫黄顆粒はさらに、炭素を他の成分として含んでよい。硫黄顆粒がある濃度の炭素を含む場合、炭素は一般に、硫黄顆粒の総重量の最大約 $5\text{ 重量\%}$ までの量にて存在し、 $0.25\text{ 重量\%} \sim 5\text{ 重量\%}$ の範囲にて存在するのが好ましく、 $0.25\text{ 重量\%} \sim 1\text{ 重量\%}$ の範囲にて存在するのが最も好ましい。炭素は、カーボンブラックであっても、あるいは他のいかなる適切なタイプもしくは形態の炭素であってもよい。必要とされる炭素濃度がより低い硫黄顆粒を使用しつつ、硫黄増量アスファルトの製造において H_2S の放出量のはるかに少ない、というのが本発明の方法の有利な態様である。

20

【0024】

硫黄顆粒の元素硫黄含量は、硫黄顆粒の総重量を基準として少なくとも $60\text{ 重量\%}$ である。硫黄顆粒は、 $75\text{ 重量\%} \sim 100\text{ 重量\%}$ の範囲の元素硫黄含量を有するのが好ましく、 $90\text{ 重量\%} \sim 100\text{ 重量\%}$ の範囲の元素硫黄含量を含有するのが最も好ましい。

【0025】

硫黄顆粒の嵩密度は、 $500\text{ kg/m}^3 \sim 2000\text{ kg/m}^3$ の範囲であってよい。硫黄顆粒の嵩密度は、 $750\text{ kg/m}^3 \sim 1750\text{ kg/m}^3$ の範囲であるのが好ましく、 $1000\text{ kg/m}^3 \sim 1500\text{ kg/m}^3$ の範囲であるのがさらに好ましい。嵩密度は、標準的なASTM試験法C29に従って測定する。

30

【0026】

本発明の1つの重要な態様は、硫黄顆粒が製造される方法を含む。硫黄増量アスファルトの製造における硫黄顆粒の使用を、他の形態の固体硫黄粒子（例えば、パステルやフレーク）の使用と比較して特に望ましくする特性を付与するのは、硫黄顆粒が製造される特異的な手法と方法の結果である、と理論化することができる。

【0027】

一般には、本発明の方法において使用される硫黄顆粒は、液体硫黄小滴の噴霧を通じて水滴の噴霧を交差させて固化硫黄シード粒子を形成させることを含む方法により固化硫黄シード粒子を形成させることによって製造される。次いでこれらの固化硫黄シード粒子を液体硫黄の少なくとも1つの層でコーティングし、このとき液体硫黄の少なくとも1つの層の各液体硫黄層を、液体硫黄の後続するコーティングの前に固化させ、これにより適切なサイズに応じた硫黄顆粒を造り上げる。硫黄顆粒を製造するための適切な方法と装置が、米国特許第5,435,945号明細書と国際公開第2009/155682号に記載されている。

40

【0028】

固化硫黄シード粒子のコーティングは、液体硫黄でコーティングされる落下する固化硫黄シード粒子のシャワーを、上方の位置から形成させることを含んでよい。このコーティングにより、液体硫黄小滴の第1の噴霧に通すことで、または液体硫黄小滴の第2の噴霧に通すことで固化硫黄シード粒子のサイズが増大する。

50

【 0 0 2 9 】

したがって本発明の硫黄顆粒は、一般には約 0 ～ 約 1 0 0 （好ましくは 5 ～ 7 5 、さらに好ましくは 1 0 ～ 5 0 ）の水温範囲の温度である水の噴霧を噴霧することによって、そして一般には約 1 1 5 ～ 約 2 0 0 （好ましくは 1 2 0 ～ 1 7 5 、さらに好ましくは 1 2 5 ～ 1 5 5 ）の硫黄温度範囲の温度である液体硫黄の噴霧を噴霧することによって製造される。水の噴霧と液体硫黄の噴霧を、互いに交差するように、そして液体硫黄の噴霧の温度を下げて液体硫黄小滴を固化させて硫黄シード粒子を形成させるために互いに接触を果たすように排出する。硫黄シード粒子を液体硫黄とともに噴霧して、硫黄の固体コーティングで硫黄シード粒子を被覆し、これにより硫黄シード粒子より大きい硫黄顆粒を形成させる。

10

【 0 0 3 0 】

本発明の硫黄顆粒を製造する方法の 1 つの実施態様は、落下する硫黄顆粒と予め生成されている硫黄シード粒子のカーテンに噴霧ノズルが隣接するように、そして液体硫黄の噴霧の少なくとも一部が、水の噴霧を通過して、落下する硫黄顆粒と予め生成されている硫黄シード粒子のカーテン中に進むように、造粒ドラム内に配置された噴霧ノズルを使用することを含む。これにより、落下する硫黄顆粒と予め生成されている硫黄シード粒子のカーテンの、硫黄顆粒と予め生成されている硫黄シード粒子に対する、その後に固化する液体硫黄によるコーティングがもたらされ、この結果、硫黄顆粒と予め生成されている硫黄シード粒子のサイズが増大して硫黄シード粒子から硫黄顆粒が形成され、硫黄顆粒のサイズが増大する。この方法から得られる最終的な硫黄顆粒は、本明細書のほかの箇所で詳細に説明されているサイズと特性を有する。

20

【 0 0 3 1 】

硫黄増量アスファルトを製造するには、本発明の硫黄顆粒をビチューメンおよび骨材と混合する。当業者に公知の任意の方法または手段を使用して、硫黄増量アスファルトの硫黄成分、ビチューメン成分、および骨材成分を混合することができる。一般には、加熱ビチューメンもしくは加熱骨材に、あるいはビチューメンと骨材との加熱混合物に、固体硫黄顆粒が加えられている状態で、加熱ビチューメンと加熱骨材とを混合する。硫黄の融解が果たされるよう、そして硫黄とアスファルト成分との実質的に均質な混合がもたらされるよう、ビチューメン、骨材、または混合物の高温成分は、硫黄顆粒の融解温度を超える温度であるのが好ましい。

30

【 0 0 3 2 】

高温のビチューメン成分または骨材成分を混合して硫黄増量アスファルトを製造する混合温度は、一般には 1 0 0 ～ 2 0 0 の範囲であるが、好ましくは 1 1 5 ～ 1 7 5 の範囲であり、さらに好ましくは 1 2 0 ～ 1 5 0 の範囲であり、最も好ましくは 1 2 5 ～ 1 4 0 の範囲である。

【 0 0 3 3 】

硫黄増量アスファルトを製造するために骨材および硫黄と混合されるビチューメンの量は、一般には、硫黄増量アスファルトの少なくとも 1 重量%である。アスファルト混合物中に使用されるビチューメンの上限は、硫黄増量アスファルトの約 1 0 重量%である。硫黄増量アスファルトが 1 重量%～ 1 0 重量%のビチューメンを含むのが好ましい。硫黄増量アスファルトが 2 重量%～ 8 重量%のビチューメンを含むのがさらに好ましく、3 重量%～ 6 重量%のビチューメンを含むのが最も好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

骨材は、硫黄増量アスファルト混合物の主成分であり、混合物中に 9 9 重量%までの量にて存在してよい。骨材は一般に、硫黄増量アスファルト混合物中に、硫黄増量アスファルトの総重量の 5 0 重量%～ 9 9 重量%の範囲の量にて存在する。硫黄増量アスファルト混合物が 6 0 重量%～ 9 8 重量%の範囲の骨材を含むのがより一般的である。

【 0 0 3 5 】

硫黄増量アスファルト混合物を製造するために、ビチューメン成分および骨材成分と組み合わせて混合される硫黄の量は、所望の特性を有するアスファルトをもたらすような量

50

でなければならない、一般には、硫黄増量アスファルト中の元素硫黄対ピチューメンの重量比が1：0.1～1：10の範囲となるような量でなければならない。ピチューメン成分および骨材成分と混合される元素硫黄の好ましい量は、硫黄増量アスファルト混合物中の元素硫黄対ピチューメンの重量比が1：0.5～1：6の範囲となるような量である。硫黄増量アスファルト混合物中の元素硫黄対ピチューメンのより好ましい重量比は、1：1～1：4の範囲である。

【0036】

以下に実施例を挙げて本発明の方法の特定の実施態様を説明するが、これらの実施例によって本発明が限定されることはない。

【実施例】

10

【0037】

実施例 1

本実施例は、種々の形態の固体硫黄物質中に含有されている悪臭ガスの相対量を測定するための標準化法を得る上で使用されるヘッドスペース分析試験を説明・明確化する。

【0038】

0.5インチ(12.7mm)未満で4メッシュ(4.76mm)を超える粒径寸法を有する粒子になっている所定の固体硫黄物質の10gサンプルを、密閉されている100mlのヘッドスペースボトル中に置く。このヘッドスペースボトルをオープン中に置いて140℃に温度に保持する(この温度にて硫黄が融解する)。オープン中にて1時間後に、硫黄サンプル中に溶解しているガスの放出を促進するよう、ボトルを激しく揺り動かす。オープン中にて2時間後に、そしてヘッドスペースボトルを140℃の温度に保持しつつ、ヘッドスペースボトルをオープンから取り出し、ヘッドスペースボトルのヘッドスペースガスのアリコート部分を、ガスサンプリングシリンジによって採取する。ガスサンプルを、標準的なガスクロマトグラフィー法と装置を使用して分析する。例えば、炎光光度検出器(PFPD)を直列接続した熱伝導度検出器(TCD)を装備したVarian 3800ガスクロマトグラフを、ヘッドスペースガスサンプルのガスクロマトグラフ分析に使用して、硫化水素(H_2S)、硫化カルボニル(COS)、二酸化硫黄(SO_2)、メチルメルカプタン(CH_3SH)、およびエチルメルカプタン(CH_3CH_2SH)を含むガスの組成を決定することができる。次いで、この組成分析結果を示すことができる。

20

【0039】

30

実施例 2

本実施例は、硫黄ペレット製品や硫黄顆粒製品、およびそれらの製造において使用される硫黄供給源の種々のサンプルに関してなされるヘッドスペース分析試験の結果を示す。

【0040】

硫黄サンプル中に含有される悪臭ガス化合物を調べるために、幾つかの供給源から採取した種々の硫黄サンプルに関してヘッドスペース分析試験を行った。

硫黄シード粒子を形成させ、この硫黄シード粒子に液体硫黄の薄い被膜を、固化硫黄の連続的な層となるように噴霧して、約6mmの直径を有する顆粒を造り上げる、というGX顆粒作製法を使用して、プラントNo. 1において生成する硫黄を顆粒に形成させた。GX顆粒を作製するのに使用される硫黄供給源、No. 4メッシュ(4.75mm開口)より大きいGX顆粒、およびNo. 4メッシュより小さいGX顆粒のそれぞれを、ヘッドスペース分析試験を使用して試験した。これらの結果を表1に示す。

40

【0041】

【表 1】

表 1 - プラント No.1 からの硫黄サンプルに関してなされたヘッドスペース分析試験の結果

悪臭硫黄化合物	GF 顆粒作製前の硫黄	GF 顆粒 (>No.4 メッシュ)	GX 顆粒 (<No.4 メッシュ)
H ₂ S	40	2	1
COS	0.1 未満	1.6	1.2
SO ₂	95	3.5	1.5
CS ₂	1.4	4.6	3.2
CH ₃ SH	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満
CH ₃ CH ₂ SH	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満

10

【 0 0 4 2 】

硫黄パステルを製造するための公知の回転成形法を使用して、プラント No. 2 において生成する硫黄をパステルに形成させた。硫黄パステルは、規則的配列の液体硫黄小滴を連続的に移動するスチールベルト上に供給し、そしてこのスチールベルトの下側に水を噴霧することによりスチールベルトを冷却することによって製造される。冷却された硫黄小滴を、移動するスチールベルトから固体半球形パステルとして排出する。固体硫黄パステルに形成される前の硫黄供給源、および回転成形法を使用して形成させた固体硫黄パステルを、ヘッドスペース分析試験を使用して試験した。これらの結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 4 3 】

【表 2】

表 2 - プラント No.2 からの硫黄サンプルに関してなされたヘッドスペース分析試験の結果

悪臭硫黄化合物	パステル化前の硫黄	回転成形法によるパステル
H ₂ S	21	21
COS	0.1 未満	0.1 未満
SO ₂	119	98
CS ₂	9.0	9.8
CH ₃ SH	0.1 未満	0.1 未満
CH ₃ CH ₂ SH	0.1 未満	0.1 未満

30

【 0 0 4 4 】

ヘッドスペース分析試験を使用して試験した固体硫黄ペレットの最終サンプルは、ある濃度の炭素を含んでいて、Thiopave（登録商標）の商品名で販売されている、市販の硫黄パステルペレットのサンプルであった。このサンプルのヘッドスペース分析試験の結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 4 5 】

【表 3】

表 3 - 市販の炭素含有硫黄パステルのサンプルに関してなされたヘッドスペース分析試験の結果

悪臭硫黄化合物	市販の炭素含有硫黄パステルのサンプル
H ₂ S	14
COS	1.5
SO ₂	検出されない
CS ₂	1.3
CH ₃ SH	0.1 未満
CH ₃ CH ₂ SH	0.1 未満

10

【0046】

表 1、2、および 3 に記載のデータからわかるように、GX 硫黄顆粒は、回転成形パステルや炭素含有硫黄パステルよりかなり低いヘッドスペース H₂S 濃度を示した。GX 顆粒は、1 ppm v または 2 ppm v のヘッドスペース H₂S 濃度を有し、この濃度は、回転成形硫黄パステルによって示される 21 ppm v のヘッドスペース H₂S 濃度、および市販の炭素含有硫黄パステルのサンプルによって示される 14 ppm v のヘッドスペース H₂S 濃度よりかなり低い。

20

【0047】

さらに留意すべきことは、GX 顆粒の作製において使用される供給硫黄は 40 ppm v のヘッドスペース H₂S 濃度を有し、この濃度は、供給硫黄を使用して作製した GX 顆粒のヘッドスペース H₂S 濃度よりかなり高い、という点である。供給硫黄中の混入 H₂S より GX 顆粒中の H₂S の量が大幅に減少していることは、GX 顆粒を作製する方法がユニークな方法であるためと考えられる。この GX 造粒法においては、顆粒サイズの増大において、液体硫黄が硫黄シードや硫黄顆粒上に連続的に噴霧されるときに、液体硫黄の薄い被膜のエアレーションによって硫黄が脱気される、と理論づけることができる。この理論は、回転成形パステルの製造において使用される供給硫黄が、こうした供給硫黄から製造される回転成形パステルと同じ H₂S 濃度を有する、ということを示している表 2 に記載のデータによってさらに支持されると思われる。

30

【0048】

所定の炭素濃度を有する硫黄パステルペレットは、14 ppm v のヘッドスペース H₂S 濃度を示す。このヘッドスペース H₂S 濃度値は、回転成形パステルのヘッドスペース H₂S 濃度より低い、GX 顆粒のヘッドスペース H₂S 濃度よりは高く、したがって該硫黄パステルペレットは、回転成形パステルより少ない量の混入 H₂S を有するが、GX 顆粒より多い量の混入 H₂S を有する、ということを示している。

【0049】

実施例 3

本実施例は、実施例 2 に記載の異なる硫黄供給源もしくは硫黄ペレットを使用することによって製造される幾つかの硫黄増量アスファルト混合物を説明する。さらに、異なる硫黄供給源を使用して製造される硫黄増量アスファルト混合物のヘッドスペース試験において測定した、アスファルトサンプル上の密閉ヘッドスペースの H₂S ガス濃度も示す。

40

【0050】

特定の硫黄物質（すなわち、GX 顆粒、回転成形パステル、または平らな硫黄フレーク）をオープン中にて融解し、次いでこの液化硫黄を、15 秒間予備混合しておいた骨材とビチューメンとの混合物（93.6 重量%の鉱物骨材と 3.9 重量%のビチューメンとの混合配合物）を収容する実験用ミキサー中に注ぎ込むことによって、舗装用混合物を製造した。成分のミキシングは 90 秒継続した。次いで、硫黄とビチューメンと骨材の混合物

50

4000 g を 2 つの 4 リットル断熱缶中に注ぎ込んだ。これらの管のほぼ中間点まで混合物を入れた。舗装用混合物の上のヘッドスペースにガスを 5 分間蓄積させ、この時点で、ポンプを装備した Draeger MiniWarn メーターを使用して硫化水素ガス濃度を測定した。舗装用混合物のターゲット温度は 135 ~ 140 であった。ヘッドスペース分析の結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 1 】

【 表 4 】

表 4 - 示された形態の硫黄を使用して製造したアスファルト混合物の上の、密閉されたヘッドスペース中の硫化水素ガス濃度

	GX 顆粒	回転成形パステル	一般的な製油所硫黄
H ₂ S, ppmv	4	23	42
舗装用混合物の温度, °C	136	141	140

10

【 0 0 5 2 】

表 4 に記載のデータが示すように、GX 顆粒を使用して製造した硫黄増量アスファルト混合物は、他の形態の硫黄物質（すなわち、回転成形パステルや一般的な製油所硫黄）を使用して製造した硫黄増量アスファルト混合物と比較して大幅に減少した混入 H₂S ガスを有した。このことは、GX 顆粒を硫黄増量アスファルトの製造に使用すると、他の形態の硫黄ペレットをアスファルトの製造に使用する場合より、H₂S の放出量が大幅に減少もしくは低下する、ということを示している。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/037725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L95/00 E01C7/35 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L E01C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/046899 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; SHELL CANADA LTD [CA]; DEME IMANTS [CA]) 24 April 2008 (2008-04-24) the whole document -----	1-8
A	WO 2009/121917 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]; COLANGE JACQUES [FR]; STRICKLAND DAVID [GB]) 8 October 2009 (2009-10-08) cited in the application the whole document -----	1-8
A	WO 2005/059016 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; SHELL CANADA LTD [CA]; DEME IMANTS [CA]) 30 June 2005 (2005-06-30) cited in the application the whole document ----- -/-	1-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 August 2011		05/09/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer olde Scheper, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/037725

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 435 945 A (DE PAOLI SERGIO A [CA] ET AL) 25 July 1995 (1995-07-25) the whole document -----	1-8
A	US 3 936 534 A (SCHALLIS ALVIN H) 3 February 1976 (1976-02-03) the whole document -----	1-8
A	US 4 353 852 A (TSE SAMUEL Y) 12 October 1982 (1982-10-12) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/037725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008046899	A1	24-04-2008	AT 488481 T 15-12-2010
		AU 2007312227 A1	24-04-2008
		CA 2666580 A1	24-04-2008
		CN 101528629 A	09-09-2009
		EP 2086905 A1	12-08-2009
		US 2010288165 A1	18-11-2010

WO 2009121917	A2	08-10-2009	AR 071287 A1 09-06-2010
		AU 2009232015 A1	08-10-2009
		CA 2720397 A1	08-10-2009
		CN 102015569 A	13-04-2011
		EA 201071149 A1	29-04-2011
		EP 2274253 A2	19-01-2011
		US 2011041729 A1	24-02-2011

WO 2005059016	A1	30-06-2005	AR 046755 A1 21-12-2005
		AT 407172 T	15-09-2008
		AU 2004299649 A1	30-06-2005
		BR PI0417431 A	22-05-2007
		CA 2548142 A1	30-06-2005
		CN 1890310 A	03-01-2007
		EG 24806 A	19-09-2010
		EP 1704178 A1	27-09-2006
		ES 2313113 T3	01-03-2009
		JP 2007514034 A	31-05-2007
		US 2007125268 A1	07-06-2007
		ZA 200604527 A	26-09-2007

US 5435945	A	25-07-1995	NONE

US 3936534	A	03-02-1976	AU 6916774 A 20-11-1975
		BE 816322 A2	13-12-1974
		CA 1028119 A1	21-03-1978
		DE 2428522 A1	09-01-1975
		FR 2233277 A1	10-01-1975
		GB 1460825 A	06-01-1977
		IT 1013480 B	30-03-1977
		JP 50049186 A	01-05-1975
		NL 7407780 A	20-12-1974
		PL 92970 B1	30-04-1977

US 4353852	A	12-10-1982	NONE

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
B 0 1 J	2/00	(2006.01)	B 0 1 J	2/00	B
C 0 1 B	17/00	(2006.01)	C 0 1 B	17/00	D

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, IL, IN, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100096013
弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100092967
弁理士 星野 修

(74) 代理人 100122644
弁理士 寺地 拓己

(74) 代理人 100182394
弁理士 野口 勝彦

(72) 発明者 チュグタイ, マジッド・ジャムシェド
イギリス国チェシャー シーエイチ 2・4 エヌユー, インス, プール・レーン, ケア・オブ シェル・グローバル・ソリューションズ

(72) 発明者 デービス, ヘレン・ジェイン
イギリス国チェシャー ダブリューエイ 6・9 ピーワイ, フロッドシャム, ヘルスピー, ザ・パドック 10

(72) 発明者 メイ, リチャード・ウォルター
アメリカ合衆国カンザス州 67226, ウィチタ, イースト・オークマウント・ストリート 7814

(72) 発明者 ストリックランド, デヴィッド
イギリス国ランカシャー エム 22・5 エスピー, マンチェスター, ウィゼンショウウ, ローランズウェイ, ローランズウェイ・ハウス

F ターム (参考) 4F070 AA65 AC05 AD04 AD06 AE01 FA03 FA12 FA14 FB09
4G004 BA00 CA04
4J002 AG001 DA046 FB006 FB076 FD016 FD017 GL00