



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 113**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04804735 .1**

96 Fecha de presentación : **08.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1704178**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Gránulos de azufre que comprenden un supresor de H₂S.**

30 Prioridad: **10.12.2003 EP 03257777**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es: **Deme, Imants**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 313 113 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

Gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S .

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un gránulo de azufre. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para la fabricación de gránulos de azufre. La invención se refiere también a un proceso para la fabricación de una mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre usando gránulos de azufre de acuerdo con la invención.

10 **Antecedentes de la invención**

En la construcción de carreteras y la industria de pavimentación de carreteras, un procedimiento utilizado habitualmente es recubrir el material agregado tal como arena, grava, piedras trituradas o mezclas de las mismas con un bitumen fluido caliente, extender el material recubierto como una capa uniforme sobre un lecho de la carretera o carretera construida previamente mientras que aún está caliente, y compactar la capa uniforme laminando con rodillos pesados para formar una carretera con superficie lisa.

La combinación de bitumen con material agregado, tal como arena, grava, piedras trituradas o mezclas de las mismas, se denomina también “asfalto”. El bitumen, denominado también “aglutinante de asfalto”, es normalmente un aglutinante líquido que comprende asfaltenos, resinas y disolventes. El bitumen puede comprender, por ejemplo, mezclas pirogenosas derivadas de residuos de petróleo tales como aceites residuales, alquitranes o brea o mezclas de los mismos.

Se sabe en la técnica que el azufre puede mezclarse con bitumen para aplicaciones en la construcción de carreteras y en la industria de pavimentación de carreteras.

En el documento US 2003/073761 A1 se describe una composición que comprende azufre, un elastómero termoplástico y disulfuro de tetrametiluram.

En el documento GB-A-2.384.240 se describe una composición que comprende azufre en un intervalo del 0,01 al 2% en peso.

En el documento DE 110.58.712 A1 se describe una composición que comprende el 18,4% en peso de azufre elemental.

Los esfuerzos hacia mejorar la adición de azufre al bitumen se describen por ejemplo en el documento GB 1.528.384. Más recientemente, estudios sobre el uso de azufre en mezclas bituminosas han indicado que es posible el uso de bitumen modificado con azufre. El bitumen modificado con azufre se formula sustituyendo parte del bitumen en aglutinantes convencionales por azufre elemental.

Uno de los problemas encontrados cuando se usa azufre en el bitumen es la formación no deseada de H_2S , dando como resultado reacciones de deshidrogenización entre el bitumen y el azufre a altas temperaturas.

Incluso una baja emisión de H_2S del asfalto que comprende azufre, lo que significa asfalto formulado usando bitumen modificado con azufre en el que azufre elemental se ha usado para sustituir parte del bitumen, presenta un problema de emisión en los proyectos de pavimentación de carretera. Esto se debe a que la concentración de H_2S gaseoso aumenta gradualmente a altos niveles en los huecos de aire en la mezcla de pavimentación suelta durante el almacenamiento en silos y durante el suministro en camiones al sitio de pavimentación. El gas “almacenado” se libera cuando las bolsas de aire en la mezcla se abren cuando la mezcla se vuelca desde los camiones de suministro o cuando la mezcla se somete a mezclado mecánico.

A la vista de las cantidades sustanciales de azufre usadas, especialmente en el asfalto que comprende azufre que tiene altas proporciones en peso de azufre-bitumen, por ejemplo tan altas como 1:1, la emisión de H_2S es un problema grave. Por lo tanto, es necesario reducir la formación no deseada y la emisión de H_2S a partir de asfalto que comprende azufre.

En los resúmenes de Patente Japonesa, vol. 2000, n° 20, 10-07-2001 se describe un método para reducir la formación de H_2S durante la vulcanización. No se hace referencia a mezclas azufre-bitumen.

Un método para reducir la emisión de H_2S a partir de mezclas de azufre-asfalto moldeadas en caliente es añadir un supresor de H_2S en el proceso para fabricar mezclas de azufre-bitumen mezclando y calentando azufre y bitumen en presencia de un supresor de H_2S añadido como se describe en los documentos US 3.960.585 y en EP-A-121.377.

Una desventaja del método descrito en el documento US 3.960.585 es que el supresor de H_2S líquido tiene que inyectarse en la mezcla de pavimentación en la planta de mezclado. Por consiguiente, el equipo de inyección tiene que ajustarse y mantenerse en la planta de mezclado, haciendo al proceso problemático y costoso. Otra desventaja es que es más difícil conseguir una distribución homogénea del supresor de H_2S en la mezcla de pavimentación, puesto

que se añade una cantidad relativamente pequeña del supresor de H_2S líquido a una mezcla relativamente grande de sólidos y líquidos.

Sumario de la invención

Ahora se ha descubierto que los gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S pueden usarse satisfactoriamente en un proceso para la fabricación de una mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre.

La invención proporciona un gránulo de azufre que comprende al menos un supresor de H_2S que comprende en el intervalo del 90 al 100% en peso de azufre elemental, basándose en el peso total del gránulo, en el que el supresor de H_2S es uno o más compuestos seleccionados entre la clase de inhibidores de radicales libres y catalizadores rédox. El gránulo de azufre de acuerdo con la invención ofrece la ventaja de que cuando se usa en cualquier proceso donde el objetivo es conseguir una supresión de la formación o emisión de H_2S , la eficacia del supresor de H_2S será mayor porque el supresor de H_2S estará cerca de la fuente de formación de H_2S , en concreto el azufre.

La invención proporciona adicionalmente un proceso para la fabricación de gránulos de azufre que comprende al menos un supresor de H_2S , comprendiendo el proceso las etapas de:

(a) mezclar azufre elemental, uno o más supresores de H_2S y opcionalmente una carga en una unidad de mezclado para obtener una mezcla;

(b) conformar y/o granular la mezcla obtenida en la etapa (a) en una unidad de granulación para obtener gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S .

La invención proporciona también un proceso para la fabricación de una mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre usando gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S de acuerdo con la invención. El proceso comprende las etapas de:

(i) precalentar bitumen a una temperatura de entre 140 y 180°C;

(ii) precalentar el agregado a una temperatura de entre 140 y 180°C;

(iii) mezclar el bitumen caliente con el agregado caliente en una unidad de mezclado,

en el que los gránulos que comprenden un supresor de H_2S de acuerdo con la invención se añaden en al menos una de las etapas (i), (ii) o (iii), preferiblemente en la etapa (iii).

El uso de gránulos de azufre de acuerdo con la invención ofrece la ventaja de que el supresor de H_2S se incorpora más homogéneamente en la mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre porque el supresor de H_2S se añade como parte de uno de los constituyentes, en lugar de añadir una cantidad relativamente pequeña de supresor de H_2S líquido a una mezcla relativamente grande de sólidos y líquidos.

Una ventaja aún más importante es que en la mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre resultante, el supresor H_2S estará en las proximidades del azufre puesto que el supresor de H_2S se incorporó en los gránulos de azufre. La eficacia del supresor de H_2S por lo tanto será mayor, como se ha explicado anteriormente.

La invención proporciona también el uso de una mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre que comprende un supresor de H_2S en la pavimentación de carreteras.

Descripción detallada de la invención

La expresión “bitumen-agregado” se usará de forma intercambiable con el término “asfalto”. El término “bitumen” se usa en este documento para referirse a un aglutinante.

La referencia en este documento a gránulos es a cualquier tipo de azufre formado. El azufre formado es azufre elemental que se ha moldeado desde el estado fundido en alguna clase de partícula dimensionada regularmente, por ejemplo copos, esquirlas o azufre con forma de esfera tal como nódulos, gránulos, pepitas y pastillas o azufre con tamaño de media grano.

El gránulo de azufre comprende en el intervalo del 90 al (e incluyendo) el 100% en peso de azufre elemental, basándose en el peso total del gránulo.

La referencia en este documento a un supresor de H_2S es un compuesto capaz de suprimir la formación o emisión de H_2S . Los supresores de H_2S son compuestos seleccionados entre la clase de inhibidores de radicales libres y catalizadores rédox. Los supresores de H_2S preferidos se seleccionan entre el grupo de disulfuro de tetra-alquil-tiuram, ditiocarbamatos especialmente ditiocarbamatos de dialquil cinc, compuestos de amina, yodo, sales de cobre, óxidos de cobre, sales de cobalto, óxidos de cobalto, óxidos de hierro y sales de hierro.

ES 2 313 113 T3

Las sales de hierro preferidas son compuestos de cloruro de hierro en particular aquellos compuestos de cloruro de hierro seleccionados entre el grupo de cloruro férrico, cloruro férrico hidratado, cloruro ferroso y cloruro ferroso hidratado. El cloruro ferroso hidratado es el más preferido, debido a su mayor eficacia como supresor de H_2S y debido a su no corrosividad.

El gránulo de azufre que comprende un supresor de H_2S de acuerdo con la invención típicamente comprende un supresor de H_2S en cantidades en el intervalo del 0,02% al 10% (p/p), preferiblemente del 0,05% al 6,5%, más preferiblemente del 0,1% al 2,0%, basándose en el gránulo total.

Típicamente, el supresor de H_2S se distribuye homogéneamente por todo el gránulo de azufre.

La formación de H_2S se origina en el azufre. Una ventaja importante de los gránulos de azufre que comprenden supresor de H_2S de acuerdo con la invención es que debido a que el supresor de H_2S se añade como parte integral del gránulo azufre, la supresión de la formación de H_2S será más eficaz debido a que el supresor de H_2S se localizará en las proximidades de la fuente para la formación de H_2S , en concreto azufre.

La invención proporciona adicionalmente un proceso para la fabricación de gránulos de azufre que comprende al menos un supresor de H_2S . En la etapa (a) del proceso para fabricar gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S , el azufre elemental se mezcla con uno o más supresores de H_2S y opcionalmente una carga en una unidad de mezclado para obtener una mezcla.

Los supresores de H_2S preferidos son compuestos seleccionados entre la clase de inhibidores de radicales libres y catalizadores redox como se ha descrito anteriormente en este documento. Preferiblemente, el supresor de H_2S se añade como una solución en un disolvente adecuado, más preferiblemente como una solución concentrada en un disolvente adecuado. Típicamente, el disolvente es agua. Típicamente, la solución de supresor de H_2S se introduce bombeando la solución desde una unidad de depósito a la unidad de mezclado.

Típicamente, la mezcla tiene lugar a presión atmosférica y a temperaturas elevadas. La mezcla puede tener lugar a temperaturas entre 100°C y 130°C, preferiblemente entre 115°C y 121°C o al menos 113°C.

El azufre elemental puede introducirse en una unidad de mezclado de muchas maneras. Adecuadamente se añade en forma de azufre en polvo o como un flujo de azufre fundido o como una suspensión de agua y partículas de azufre.

En un proceso preferido, el azufre elemental se introduce como una suspensión de agua y partículas de azufre. Típicamente, las partículas de azufre se dispersan o suspenden en la suspensión. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño que varía entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 150 micrómetros, preferiblemente entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 100 micrómetros. Para evitar la retirada del exceso de agua en una fase posterior en el proceso, el contenido de agua en la suspensión de azufre se mantiene típicamente tan bajo como sea posible, preferiblemente entre aproximadamente el 10 y el 40% basándose en el peso total de la mezcla, más preferiblemente entre el 15 y el 70% basándose en el peso total de la suspensión. En el caso en que las partículas de azufre se suspendan en la suspensión, la suspensión de azufre se agita o mezcla preferiblemente en un aparato adecuado para homogeneizar la suspensión antes de introducirla en el proceso de fabricación.

En una realización preferida, la suspensión de azufre contiene partículas de azufre que se dispersan en el agua. Este tipo de suspensión, denominada en lo sucesivo suspensión de azufre dispersa o emulsionada, comprende partículas de azufre dispersas en agua, preferiblemente partículas de azufre micronizadas dispersas en agua. Las partículas de azufre se mantienen adecuadamente en dispersión durante la adición de un emulsionante adecuado. Los emulsionantes adecuados se conocen en la técnica y no son críticos para la invención. Una ventaja de usar partículas de azufre dispersadas es que la precipitación de las partículas de azufre se mantiene a un mínimo y el azufre se distribuye más homogéneamente por toda el agua. De esta manera, se reduce la necesidad de agitación o mezcla antes de introducir la suspensión de azufre en la unidad del reactor. Típicamente, la suspensión se introduce bombeando la suspensión desde la unidad de depósito de suspensión de azufre en la unidad de reactor. Preferiblemente, la suspensión se agita o mezcla en un aparato adecuado antes de introducirla en la unidad de mezclado de la etapa (a).

En otro proceso preferido, el azufre elemental se introduce en la unidad de reactor en la etapa (a) como azufre fundido. El azufre fundido puede obtenerse a partir de azufre sólido, fundiéndolo en un aparato de fusión adecuado, por ejemplo un fusor tubular.

El uso de azufre fundido es ventajoso cuando el azufre se obtiene en estado fundido a partir de procesos industriales. Los procesos para la retirada de componentes de azufre no deseados a partir de gas natural normalmente produce azufre en estado fundido y el uso de este azufre fundido directamente en el proceso de producción de gránulos de azufre evita la necesidad de etapas adicionales tales como secado y molienda del azufre, para obtener una suspensión de azufre. Una ventaja adicional de usar azufre fundido es que no se introduce agua adicional en el proceso. Cuando se añade azufre elemental en estado fundido, la temperatura de la mezcla que comprende azufre se mantiene preferiblemente por encima del punto de fusión del azufre, preferiblemente entre temperaturas de 115°C y 121°C para asegurar que el azufre se mantiene en el estado fundido.

En otro proceso preferido más, se usa azufre elemental producido biológicamente. La referencia en este documento a azufre elemental producido biológicamente es a azufre obtenido a partir de un proceso en el que los competentes que comprenden azufre tales como sulfuros o H_2S se convierten en azufre elemental mediante conversión biológica. La conversión biológica puede efectuarse adecuadamente usando bacterias oxidantes de sulfuro. Las bacterias oxidantes de sulfuro adecuadas pueden seleccionarse por ejemplo entre los cultivos aerobios autótrofos conocidos de los géneros Thiobacillus y Thiomicrospira. Un ejemplo de un proceso de conversión biológica adecuado para obtener el azufre elemental producido biológicamente adecuado para el proceso acuerdo con la invención es el proceso para la retirada de compuestos de azufre a partir de gases en los que gas se lava con un líquido de lavado acuoso y el líquido de lavado se somete a bacterias oxidantes de azufre, como se describe en el documento WO 92/10270. El azufre elemental producido biológicamente tiene una naturaleza hidrófila. Una ventaja del azufre elemental producido biológicamente es que el ensuciamiento o bloqueo del equipo se reduce sustancialmente o incluso se elimina debido a la naturaleza hidrófila. El azufre elemental producido biológicamente puede introducirse en el proceso en forma de azufre sólido, en forma de suspensión (incluyendo azufre dispersado o en emulsión) o en forma de azufre fundido.

Para conseguir una distribución más homogénea del supresor de H_2S por todo el azufre, el supresor H_2S y el azufre elemental se entremezclan preferiblemente y se introducen en forma de una suspensión o en forma de líquido en la unidad de mezclado de la etapa (a).

Opcionalmente, puede añadirse una carga en la etapa (a). Las cargas adecuadas incluyen cargas minerales, tales como cargas minerales basadas en calcio (por ejemplo, hidróxido cálcico). La adición de cargas minerales permite el uso de una menor cantidad de azufre y ayuda a mejorar la estabilidad de los gránulos frente a la temperatura.

Adecuadamente, la cantidad de carga en el gránulo está en el intervalo del 0,1 al 30% (p/p), preferiblemente del 0,5 al 20%, más preferiblemente del 1 al 10%, basándose en el peso total de gránulo.

Después de la etapa (a), se obtiene una mezcla de comprende azufre, uno o más supresores de H_2S y opcionalmente una carga. Esta mezcla se conforma y/o granula en una unidad de granulado en la etapa (b) para obtener gránulos que comprenden un supresor de H_2S .

Las unidades de granulación adecuadas son unidades para la formación de gránulos o bolitas como se describe en Perry's Chemical Engineers' Handbwook, capítulo 20 (1997) o unidades en las que una mezcla líquida que comprende azufre puede pulverizarse o verterse sobre una superficie de manera que los gránulos de azufre se forman después de la refrigeración, por ejemplo como se describe en los documentos US 4.081.500 o US 4.043.717. La unidad de granulación puede comprender adecuadamente un granulador, preferiblemente un granulador de tambor, o un tambor rotatorio o un dispositivo para pulverizar el azufre fundido.

En un proceso preferido, la mezcla que comprende azufre y supresor de H_2S es líquida, estando el azufre elemental en estado fundido.

En una realización preferida, la unidad de granulación comprende un tambor rotatorio. En esta realización, la mezcla líquida que comprende azufre y supresor de H_2S y opcionalmente una carga obtenida después de la etapa (a) se refrigera y solidifica en el exterior de un tambor rotatorio. La mezcla refrigerada se desprende del tambor rotatorio en copos, siendo los copos los gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S .

En otra realización preferida, la unidad de granulación comprende un medio de transporte y la granulación se realiza formando gotas de la mezcla líquida obtenida después de la etapa (a) y depositando estas gotas sobre el medio de transporte, por ejemplo una cinta transportadora. Adecuadamente, la mezcla líquida se pulveriza sobre una cinta transportadora a través de un cabezal de pulverización. Después de la refrigeración, las gotas se forman en gránulos.

En otra realización preferida más, la unidad de granulación comprende un granulador y la granulación se realiza aplicando recubrimientos sucesivos de una mezcla líquida obtenida después de la etapa (a) a las partículas solidificadas de una mezcla obtenida después de la etapa (a). El recubrimiento se realiza adecuadamente hasta que el gránulo resultante alcanza el diámetro deseado. Típicamente, la mezcla líquida obtenida después de la etapa (a) se pulveriza en el granulador, recubriendo de esta manera las partículas solidificadas.

En otra realización preferida más, la unidad de granulación comprende un dispositivo de pulverización y los gránulos de azufre se forman pulverizando la mezcla líquida obtenida después de la etapa (a) en un tanque que contiene agua, refrigerando de esta manera la mezcla líquida en gránulos. Como alternativa, la mezcla líquida obtenida después de la etapa (a) se pulveriza desde la parte superior de una torre contra un flujo ascendente o aire refrigerando de esta manera los gránulos.

Opcionalmente, los gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S obtenidos después de la etapa (b) se secan, adecuadamente se secan al aire o se secan en una unidad de secado. Las unidades de secado adecuadas incluyen unidades de secado en las que la transferencia de calor para secado se consigue por contacto directo entre el sólido húmedo y gases calientes. Típicamente, la unidad de secado es un secador rotatorio.

La invención proporciona adicionalmente un proceso para fabricar una mezcla de bitumen-agregado que comprende azufre, denominada también asfalto que comprende azufre.

ES 2 313 113 T3

En la etapa (i) de este proceso el bitumen se calienta, típicamente a una temperatura de entre 120 y 180°C, preferiblemente entre 130 y 150°C, más preferiblemente entre 140 y 150°C.

En la etapa (ii) de este proceso el agregado se calienta, típicamente a una temperatura de entre 120 y 180°C, preferiblemente 130 y 150°C, más preferiblemente entre 140 y 150°C.

En la etapa (iii), el bitumen caliente y el agregado caliente se mezclan en una unidad de mezclado. Típicamente la mezcla tiene lugar a una temperatura entre 120 y 180°C, preferiblemente entre 130 y 150°C, más preferiblemente entre 140 y 150°C. Típicamente, el tiempo de mezcla es entre 10 y 60 segundos, preferiblemente entre 20 y 40 segundos.

Los gránulos de azufre que comprenden supresor de H₂S se añaden en al menos una de las etapas (i), (ii) o (iii).

Preferiblemente, la adición de gránulos de azufre que comprenden un supresor de H₂S va seguida de mezcla durante un tiempo adicional. Típicamente, el tiempo de mezcla adicional es entre 5 y 600, preferiblemente entre 10 y 100 segundos.

En una realización preferida, el agregado caliente se mezcla con gránulos de azufre que comprenden supresor de H₂S. El bitumen caliente se añade después a la mezcla de agregado caliente-azufre.

En otra realización preferida, el agregado caliente se mezcla con bitumen caliente y los gránulos de azufre que comprenden supresor de H₂S se añaden a la mezcla de bitumen caliente-agregado. Esta realización ofrece la ventaja de producir una resistencia de la mezcla de asfalto-azufre más fuerte.

En otra realización preferida más, el bitumen caliente se mezcla con los gránulos de azufre que comprenden supresor de H₂S y en la mezcla de bitumen caliente-azufre resultante se mezcla con agregado caliente para obtener una mezcla de asfalto que comprende azufre.

Típicamente, la cantidad de gránulos de azufre que comprenden supresor de H₂S añadido a la mezcla de bitumen-agregado (asfalto) es tal que se obtiene una mezcla que comprende azufre y bitumen en una proporción en peso de aproximadamente 1:0,5 a 1:5, preferiblemente de aproximadamente 1:1 a 1:4.

Típicamente, la mezcla de bitumen/agregado comprende al menos el 2% en peso de bitumen basado en el peso total de la mezcla. Se prefieren las mezclas que comprenden de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 10% de bitumen, con una preferencia especial para mezclas que comprenden de aproximadamente el 3% en peso a aproximadamente el 6% en peso de bitumen basado en el peso total de la mezcla.

La mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre obtenida de esta manera puede usarse en la pavimentación de carreteras, por ejemplo aplicándola a la carretera con una máquina de pavimentación, típicamente seguido de compactación con rodillos hasta que se alcanza la densidad requerida.

El uso de gránulos de azufre que comprenden un supresor de H₂S elimina la necesidad de instalación y mantenimiento de un equipo de inyección en la planta de mezcla de bitumen-agregado, ofreciendo de esta manera ventajas comparadas con el proceso en el que el supresor de H₂S se añade por separado.

Otra ventaja es que los gránulos de azufre que comprenden un supresor de H₂S de acuerdo con la invención pueden ayudar a prevenir la separación de la película de bitumen, lo que se denomina "separación", de los agregados minerales sensibles al agua. Esto es especialmente importante cuando se añade cal hidratada a las mezclas de asfalto. La adición de cal hidratada a las mezclas de asfalto es beneficiosa porque reacciona con el bitumen retirando de esta manera los componentes bituminosos que comprenden oxígeno y formando un enlace fuerte. En las mezclas de asfalto que comprenden azufre, sin embargo, la adición de cal hidratada provoca problemas. Parte de la cal puede estar en estado CaO y la reacción con azufre puede tener lugar para formar yeso sintético. Este yeso sintético es soluble en agua y puede provocar la desintegración del agregado azufre-bitumen en presencia de agua. Los gránulos de azufre que comprenden un supresor de H₂S de acuerdo con la invención resuelven este problema puesto que el supresor de H₂S retrasa la disgregación del bitumen-agregado y puede evitar la disgregación de agregados minerales.

Otra ventaja más de los gránulos de azufre de acuerdo con la invención es que debido a que el supresor de H₂S se incorpora en el gránulo de azufre, el supresor de H₂S estará en las proximidades del azufre en la mezcla de asfalto final, pudiendo suprimir de esta manera la formación de H₂S que se desprende del azufre antes de que se libere H₂S.

Ejemplo 1

(Comparativo)

Se preparó una mezcla con el siguiente procedimiento. El agregado y bitumen se calentaron en un horno a 165°C. El bitumen se añadió al agregado y se mezcló durante 30 segundos en una mezcladora Hobart. Las pastillas de azufre elemental sin supresor de H₂S añadido se añadieron y se mezclaron durante 150 segundos adicionales. La temperatura de la mezcla era de aproximadamente 145°C después de la mezcla. Aproximadamente 3.700 gramos de mezcla, con la siguiente composición: agregado: 3.535 g; bitumen: 132 g (3,5%), azufre elemental: 87 g (2,3%), se vertieron

ES 2 313 113 T3

entonces en un recipiente calentado controlado termostáticamente. Las concentraciones de H_2S en el recipiente se midieron periódicamente, aproximadamente 30 mm por encima de la superficie de la mezcla con un medidor de gas con una bomba incorporada para extraer el H_2S gaseoso hacia el medidor. Las medidas se realizaron (a) después de una mezcla inicial y en diversos periodos de tiempo posteriormente después de remezclar manualmente el asfalto que comprende azufre con la tapa del recipiente retirada y (b) después de diversos periodos de tiempo con la tapa puesta sobre el recipiente para forzar que la concentración de gas se acumulara dentro del recipiente. La mezcla se agitó vigorosamente de vez en cuando y después se puso una tapa sobre el recipiente durante un corto periodo de tiempo, típicamente 5 minutos para permitir que el H_2S gaseoso se acumulara dentro del recipiente. La concentración de H_2S se midió después a intervalos de 5 minutos. La concentración de H_2S se encontró que era de 37 ppm después de 5 minutos, a una temperatura de mezcla de 145°C.

Ejemplo 2

(De acuerdo con la invención)

Se preparó una mezcla usando el procedimiento descrito en el ejemplo comparativo, excepto que se usaron gránulos de azufre que comprendían un supresor de H_2S , con una concentración de supresor de H_2S del 6,5% basada en el gránulo total.

La mezcla resultante tenía la siguiente composición: agregado: 3.535 g; bitumen: 132 g (3,5% basado en el peso de mezcla total); azufre elemental: 87 g (2,3% basado en el peso de mezcla total); más 6 g de cloruro férrico (peso hidratado 20 g). se encontró que la concentración de H_2S era entre 14 y 20 ppm después de 5 minutos a una temperatura de mezcla de 149°C.

Los resultados muestran claramente que el uso de gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S da como resultado una disminución sustancial de la formación de H_2S .

REIVINDICACIONES

1. Gránulo de azufre que comprende un supresor de H_2S que comprende en el intervalo del 90 al 100% en peso de azufre elemental, basado en el peso total del gránulo, en el que el supresor de H_2S es uno o más compuestos seleccionados entre la clase de inhibidores de radicales libres y catalizadores rédox.

2. Gránulo de azufre de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el supresor de H_2S se selecciona entre el grupo de yodo, compuestos de amina, sales de cobre, óxidos de cobre, sales de hierro, óxidos de hierro, sales de cobalto y óxidos de cobalto.

3. Gránulo de azufre de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las sales de hierro son compuestos de cloruro de hierro, preferiblemente seleccionados entre el grupo de cloruro férrico, cloruro férrico hidratado, cloruro ferroso, y cloruro ferroso hidratado.

4. Gránulo de azufre de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un supresor de H_2S en cantidades en el intervalo del 0,02% al 10% (p/p), preferiblemente del 0,05% y del 6,5%, más preferiblemente entre el 0,1% al 2,0% basado en el gránulo de azufre.

5. Un proceso para la fabricación de gránulos de azufre que comprende al menos un supresor de H_2S , comprendiendo el proceso las etapas de:

(a) mezclar azufre elemental, uno o más supresores de H_2S y opcionalmente una carga en una unidad de mezclado para obtener una mezcla;

(b) conformar y/o granular la mezcla obtenida en la etapa (a) en una unidad de granulación para obtener gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S .

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el azufre elemental se introduce en forma de azufre fundido, manteniéndose la temperatura de la mezcla preferiblemente por encima de 113°C.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el que el supresor de H_2S es uno o más compuestos seleccionados entre la clase de inhibidores de radicales libres y catalizadores rédox.

8. Un proceso para fabricar una mezcla de pavimentación de asfalto que comprende azufre, comprendiendo el proceso las etapas de:

(i) precalentar el bitumen a una temperatura entre 140 y 180°C;

(ii) precalentar el agregado a una temperatura de entre 140 y 180°C;

(iii) mezclar el bitumen caliente con el agregado caliente en una unidad de mezclado, en el que los gránulos de azufre que comprenden un supresor de H_2S de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 se añaden en al menos en una de las etapas (i), (ii) o (iii), preferiblemente en la etapa (iii).