



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00040**

(22) Data de depozit: **25/01/2019**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2021** BOPI nr. **3/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2020 BOPI nr. **3/2020**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI
FARMACIE "VICTOR BABEȘ" DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA EFTIMIE MURGU
NR.2 A, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **BORCAN LIVIA CRISTINA,
INTR.CUCULUI, NR.3, SC.A, AP.6,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **POPESCU FLORINA GEORGETA,
STR.1DECEMBRIE 1918, NR.90, SC.B,
AP. 4, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **BORCAN FLORIN,
STR. INTRAREA CUCULUI NR.3, SC.A,
AP.6, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **PĂUNCU ELENA ANA,
STR.VICTOR HUGO, NR.28, TIMIȘOARA,
TM, RO;**
• **TOMESCU MIRELA CLEOPATRA,
PIAȚA I.I.C.BRĂȚIANU, NR.4, SC.A, AP.5,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **DEHELEAN CRISTINA ADRIANA,
STR. CONSTANTIN STERE NR. 8, BL. 19,
AP. 13, ET. 4, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 7909913 (B2); US 4615714 (A);
US 9783458 (B2); US 9638018 (B2)**

(54) **PRODUS ABSORBANT PENTRU HIDROGEN SULFURAT,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**



1 Invenția se referă la un produs de tip spumă poliuretanică flexibilă, filtrantă, cu
utilizare ca echipament individual de protecție în cazul angajaților din băile termale sau de
3 la stațiile de epurare a apelor reziduale și canalizare, precum și alte locuri de muncă în care
hidrogenul sulfurat crează probleme de sănătate și poluează mediul, cât și la procedeu de
5 obținere a acestuia.

 Hidrogenul sulfurat (sau acidul sulfhidric, H_2S) este un gaz incolor, cu miros caracteristic,
7 solubil în apă, inflamabil, coroziv și foarte toxic, mai greu decât aerul ceea ce
conduce la acumularea acestuia în spații cu ventilație deficitară. Acesta se formează în
9 nămolul de epurare al apelor reziduale, în gunoiul de grajd, în procese industriale precum
rafinarea petrolului, prelucrarea sfeclei de zahăr, a peștelui sau în asfaltări și prezintă un risc
11 ridicat în cazul mai multor categorii de angajați. Persoanele expuse la concentrații de
hidrogen sulfurat de peste 150 ppm își pierd mirosul, iar intoxicațiile survin prin întreruperea
13 respirației celulare mitocondriale datorată inactivării citocrom-oxidazei.

 Este cunoscut din brevetul **US 7909913 (B2)** un procedeu de îndepărtarea hidrogenului
15 sulfurat din procesele de fabricație a hidrogenului din gaz de sinteză utilizând materiale
absorbante pe bază de silicagel pur sau în amestec cu dioxid de titan, cărbune/alumină
17 active, rășini polimerice sau zeoliți.

 De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **US 4615714 (A)** utilizarea
19 cărbunelui activ pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat din atmosfera ambientală sau aerul
respirabil, însă procesul a necesitat o îmbunătățire prin utilizarea unui curent de amoniac cu
21 care este amestecat fluxul de aer înaintea trecerii lui prin materialul filtrant. Dezavantajele
procedurii constă în faptul că amoniacul este toxic, respectiv metoda este eficientă doar
23 la anumite rapoarte între concentrația H_2S și concentrația amoniacului introdus (între 1:1 și
1:1,5).

 Este cunoscută din brevetul **US 9783458 (B2)** o metodă de îndepărtare a hidrogenului
25 sulfurat și a mercaptanilor din fluide apoase, gaze naturale, țigări sau mixturi asfaltice
prin folosirea unor combinații de agenți de curățare formați din săruri metalice de tipul:
27 aspartat sau gluconat de cupru, arginat, ascorbat, aspartat sau metionat de zinc, respectiv
glicinat, fumarat sau gluconat de fier pe de o parte și un produs de tip amino-formaldehidă,
29 amestec solubil în solvenți nepolari.

 Sunt cunoscute din brevetul **US 9638018 (B2)** metode de îndepărtare a hidrogenului
31 sulfurat din lichide utilizând: soluțiile unor esteri alfa-hidroxi alchilici (de tip bi(hidroximetil)-
maleat, bihidroximetil-hexa-2,4-dienoat, hidroximetil-but-2-enoat etc, - soluție de azotit de
33 sodiu care conduce la formarea de sulf elemental, amoniac și tiosulfat la anumite valori
de pH.

 Sunt cunoscute metode de îndepărtare a hidrogenului sulfurat din lichide utilizând:
37 - soluțiile unor esteri alfa-hidroxi alchilici (de tip bi(hidroximetil)-maleat, bihidroximetil-
hexa-2,4-dienoat, hidroximetil-but-2-enoat etc;

39 - soluție de azotit de sodiu care conduce la formarea de sulf elemental, amoniac și
tiosulfat la anumite valori de pH;

41 - soluție apoasă de glioxal 25-45% la pH = 8-10 între 10-70°C;

43 - respectiv soluțiile unor compuși organici de tip D-aldoze cu 3-6 atomi de carbon ce
conțin la extremități grupări aminice.

 Dezavantajele acestor metode constă în aplicabilitatea lor doar asupra unor fluide
45 subterane care conțin hidrogen sulfurat, respectiv în necesitatea barbotării curentului de gaz
în soluții apoase improprie unui echipament individual de protecție (cazul soluției de glioxal).

Absorbția și conversia hidrogenului sulfurat gazos sunt procese complicate datorită cineticii reacțiilor chimice și a caracterului său inflamabil. US 4121663 A descrie o metodă de scădere a concentrației hidrogenului sulfurat prin pomparea unui gaz ce conține inițial H ₂ S la o concentrație mai ridicată într-o masă fragmentată de șist bituminos brut, urmat de excluderea amestecurilor gazoase ce conțin hidrogen sulfurat. Similar, US 4086962 (A) prevede introducerea de oxigen în formațiunile subterane conținând șisturi bituminoase pentru a produce gaz de combustie.	1 3 5 7
Procedeul Stretford pe care se bazează invenția US 4574076 a fost dezvoltat în anii 1950 de către Tom Nicklin și se referă la reducerea hidrogenului sulfurat prin procese chimice de reducere-oxidare (redox) în soluții alcaline care conțin vanadiu. Tot prin reacții redox este descrisă și transformarea H ₂ S din izvoare geotermale în prezența apei oxigenate. Dezavantajul primei metode constă în temperatura la care este tratat curentul de H ₂ S (între 100-195°C), respectiv a doua metodă necesită condensarea aburului și trecerea acestuia printr-o soluție de apă oxigenată.	9 11 13
Este cunoscut un proces chimic de captare și conversie a hidrogenului sulfurat gazos în sulf elemental. Epurarea se bazează pe trecerea curentului gazos printr-o soluție apoasă de NaOH care duce la formarea de Na ₂ S și NaHS urmat de formarea sulfului pe baza procedurii Claus de desulfurare brevetat în 1883 de chimistul Cari Friedrich Claus; procedeul respectiv prevede într-o primă etapă transformarea H ₂ S în dioxid de sulf, urmată de reacția dintre aceștia cu formarea sulfului elemental.	15 17 19
Procedeele descrise au următoarele dezavantaje: necesită o creștere a eficienței prin reutilizarea sulfurilor alcaline ce implică o prelucrare electrochimică adițională, respectiv spălarea aerului ce conține hidrogen sulfurat este improprie în protecția personală a angajaților expuși.	21 23
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui produs absorbant cu conținut scăzut de substanțe chimice toxice, din componente biodegradabile, cu rol complex în captarea hidrogenului sulfurat.	25 27
Procedeu de obținere a produsului absorbant pentru hidrogen sulfurat sub formă de spumă poliuretanică flexibilă, cu celule deschise conform invenției cuprinde următoarele etape: dispersarea unui amestec de substanțe active format din oxid de zinc, sare disodică a acidului etilen-diamino-tetra-acetic și oxid feric amorf în raport molar de 1:1:1,5, într-o fază apoasă formată din 1,4-butan-diol, polietilen-glicol și apă distilată astfel încât raportul de masă între amestecul de substanțe active și faza apoasă să fie de 1:7...8, urmat de dezaerarea fazei apoase, injectarea fazei organice prin dispersarea de hexameten-diizocianat în acetonă, omogenizată separat când microparticulele polieter-uretanice precipită instantaneu, dar păstrarea amestecului se în dispozitivul de omogenizare aflat în funcțiune pentru definitivarea creșterii lanțurilor macromoleculare, apoi fixarea produsului spălat și uscat într-o spumă poliuretanică flexibilă.	29 31 33 35 37
Invenția prezintă următoarele avantaje:	39
- produsul absorbant este caracterizat printr-un conținut scăzut de substanțe chimice, ceea ce micșorează costul de fabricație și toxicitatea;	41
- produsul absorbant este caracterizat prin faptul că substanțele organice componente (atât spuma flexibilă, cu celule deschise, cât și microparticulele) sunt de același tip - poliuretani, biocompatibili cu organismul uman și biodegradabili;	43
- produsul absorbant este caracterizat prin aceea că amestecul încapsulat în interiorul microparticulelor polieter-uretanice îndeplinește un rol complex în captarea hidrogenului sulfurat prin reacții de precipitare, complexare și redox;	45 47

1 - utilizarea microparticulelor polieter-uretanice determină stabilizarea substanțelor
anorganice în stare fin divizată evitând creșterea exagerată a cristalitelor, ceea ce contribuie
3 la cinetica proceselor de reținere/conversie a hidrogenului sulfurat;

5 - utilizarea microparticulelor polieter-uretanice determină fixarea substanțelor
anorganice în stare fin divizată, ceea ce contribuie la scăderea impactului materialului
absorbant asupra mucoaselor și la posibilitatea utilizării acestuia pentru perioade
7 îndelungate de timp;

- produsul are o toxicitate redusă, nepericuloasă;

9 - tehnica utilizată este nepoluantă și nu necesită un consum ridicat de energie.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

11 Un amestec de substanțe active (oxid de zinc, sare disodică a acidului etilen-diamino-
tetra-acetic și oxid feric amorf) în raport molar de 1:1:1,5 se dispersează cu ajutorul unui
13 dispozitiv de omogenizare cu o turație de 400 rpm într-o fază apoasă (formată din 1,4-butan-
diol, polietilen-glicol și apă distilată) astfel încât raportul de masă între amestecul de
15 substanțe active și faza apoasă să fie de 1:7... 8. După dezaerarea fazei apoase, se
injectează rapid faza organică, omogenizată separat în aceleași condiții și formată prin dis-
17 persarea de hexameten-diizocianat în acetonă, Microparticulele polieter-uretanice precipită
instantaneu, dar amestecul se păstrează în dispozitivul de omogenizare aflat în funcțiune
19 pentru definitivarea creșterii lanțurilor macromoleculare, în absența utilizării unor catalizatori.
În final, produsul spălat și uscat se fixează într-o spumă poliuretanică flexibilă cu densitatea
21 de maximum 30 kg/m³.

Fazele tehnologice parcurse pentru obținerea și caracterizarea produsului sunt
23 următoarele:

Obținerea microparticulelor polieter-uretanice

25 Este un proces de poliadiție combinat cu o emulsionare interfazică între:

27 - o fază apoasă, care este un amestec format din 0,1...0,2 mL 1,4-butan-diol și
1,3...1,5 mL polietilen-glicol omogenizați în 20 mL apă distilată la 40°C, la care se adaugă
amestecul de substanțe active și 1,2...1,8 mL Tween®20 ca emulsionant;

29 - o fază organică obținută prin omogenizarea a 1,1...1,3 mL hexameten-diizocianat
în 20 mL acetonă la 40°C.

31 Faza organică este injectată rapid în faza apoasă în raport volumetric de 1:1,2, iar
omogenizarea suspensiei finale continuă timp de 4 h la 600 rpm și 40°C. Produsul se spală
33 în mod repetat cu un amestec apă:acetonă (1:1 v/v), după care se usucă la temperatura de
60°C pentru aproximativ 12 h.

Obținerea spumei poliuretanice flexibile

35 Pentru sinteza spumei flexibile, s-au utilizat următoarele materii prime:

37 -o componentă hidroxilică de tip poliol formată dintr-un amestec de dioli (etilen-glicol
și dietilen-glicol) ca extenderi de lanț, apă ca agent de expandare (prin formarea de dioxid
39 de carbon), dimetil-sulfoxid ca solvent și 3-amino-propil-dimetil-amină ca reticulant;

- un catalizator: 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan;

41 - o componentă izocianică de tip Iso 145/8 formată dintr-un prepolimer izocianic pe
bază de 4,4'-metilen-difenil-diizocianat.

43 Operațiile care s-au succedat în cadrul procedurii de spumare au fost:

45 - pregătirea matriței: matrița cilindrică, metalică, a fost spălată cu dimetilformamidă,
a fost ștearsă și demulată;

47 - condiționarea componentei hidroxilice: s-a făcut prin amestecarea polioliului cu
microparticulele polieter-uretanice obținute anterior și cu catalizatorul în raport masic de
24:3,7:0,4, care s-au omogenizat timp de 15 min la o turație de 300 rpm;

- omogenizarea precursorilor și turnarea în matriță: într-un vas de polietilenă au fost adăugate cantitatea necesară de componentă hidroxică și necesarul corespunzător de componentă izocianică. Amestecul de reacție s-a omogenizat în vasul de polietilenă timp de aproximativ 15 sec, iar apoi s-a turnat în matrița metalică cantitatea necesară de spumă. După turnare s-a închis matrița etanș și a fost înclinată în poziția adecvată eliminării gazelor rezultate din reacție;	1
- maturarea poliuretanului: după turnare, amestecul de reacție a fost menținut în matriță timp de 60... 90 min pentru definitivarea reacțiilor (timp de maturare), iar apoi, spuma poliuretanică obținută s-a depozitat cel puțin 24 h înainte de efectuarea oricărei evaluări.	3
Au fost spumate epruvete cu formă cilindrică, cu diametrul exterior de 30 mm, diametrul interior de 12 mm, respectiv înălțimea de 35 mm.	5
<i>Testarea produsului finit</i>	7
Hydrogenul sulfurat a fost generat într-un vas de reacție de sticlă, cu capacitatea de 1 L, prevăzut cu încălzire și agitare magnetică, în care s-au dizolvat 6,0 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ în 350 mL apă distilată la care s-au adăugat 50 mL HCl 1N. Vasul de reacție a fost conectat printr-un tub la o pompă de aspirație și s-a intercalat pe tub o carcasă în care s-au inserat epruvete pentru evaluarea eficienței produsul absorbant.	9
Eficiența produsului absorbant s-a determinat utilizând o pompă de aspirație cu debit reglabil. Un volum de 2 L aer aspirat este trecut cu o viteză de 0,15 L/min printr-un sistem format din două absorbitoare de sticlă montate în serie, în care s-au utilizat câte 10 mL dintr-o soluție absorbantă (4,3 g $\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dizolvate în 20 mL apă și adăugate peste o soluție formată din 0,3 g NaOH dizolvate în 20 mL apă; se completează cu apă distilată la 1000 mL).	11
Câte 5 mL din conținutul fiecărui absorbitor se tratează ulterior cu câte 1 mL soluție clorhidrică de para-dimetil-fenilen-diamină (0,5 g para-dimetil-fenilen-diamină se dizolvă în 150 mL HCl concentrat și se amestecă cu o soluție formată prin dizolvarea a 0,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 50 mL apă distilată) și se lasă în repaus 30 min, după care se măsoară extincția probelor la $\lambda = 650 \text{ nm}$ într-o cuvă cu grosimea de 1 cm; valorile extincțiilor se dublează deoarece s-a lucrat cu 1/2 din soluția absorbantă și se raportează la o curbă de etalonare trasată cu ajutorul unor soluții etalon (0,3-0,4 g sulfura de sodiu se dizolvă într-un litru de apă distilată și se diluează succesiv), care se tratează cu soluția clorhidrică de para-dimetil-fenilen-diamină și pentru care se măsoară extincția la aceeași lungime de undă și se exprimă ca funcție de concentrație. Concentrațiile găsite în fiecare absorbitor se adună pentru a calcula concentrația globală a hidrogenului sulfurat din aerul aspirat.	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33

1

Revendicări

3

1. Produs absorbant pentru hidrogen sulfurat, **caracterizat prin aceea că**, este sub formă de spumă poliuretanică flexibilă, cu celule deschise, cu densitatea de maximum 30 kg/m³, care conține fixate în interior microparticule polieter-uretanice încărcate cu un amestec de substanțe active constituit din oxid de zinc, sare disodică a acidului etilen-diamino-tetra-acetic și oxid feric amorf într-un raport molar de 1:1:1,5, care poate reduce de patru ori concentrația hidrogenul sulfurat dintr-un curent de aer prin reacții de precipitare, complexare, redox.

9

11

2. Procedeu de obținere a produsului definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: dispersarea unui amestec de substanțe active format din oxid de zinc, sare disodică a acidului etilen-diamino-tetra-acetic și oxid feric amorf în raport molar de 1:1:1,5, într-o fază apoasă formată din 1,4-butan-diol, polietilen-glicol și apă distilată astfel încât raportul de masă între amestecul de substanțe active și faza apoasă să fie de 1:7...8, urmat de dezaerarea fazei apoase, injectarea fazei organice prin dispersarea de hexametilen-diizocianat în acetonă, omogenizată separat când microparticulele polieter-uretanice precipită instantaneu, dar păstrarea amestecului se în dispozitivul de omogenizare aflat în funcțiune pentru definitivarea creșterii lanțurilor macromoleculare, apoi fixarea produsului spălat și uscat într-o spumă poliuretanică flexibilă.

13

15

17

19



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 140/2021