



MD 2398 F1 2004.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2398** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) **Int. Cl.⁷**: B 01 J 19/08, 23/10, 23/74;
C 01 B 3/04

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2002 0248 (22) Data depozit: 2002.10.04	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.03.31, BOPI nr. 3/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; CECAL Alexandru, RO; PARASCHIVESCU Adrian, RO; ȚAPCOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Cobaltatul de lantan în calitate de catalizator de radioliză a apei**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la chimia anorganică și
radiochimie pentru obținerea hidrogenului care se
utilizează în industria chimică și energetică.

Esența invenției constă în utilizarea în calitate
de catalizator de radioliză a apei a cobaltatului de
lantan LaCoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$).

2
5 Rezultatul invenției constă în sporirea activi-
tății catalitice. Randamentul radiolitic al hidroge-
nului în cazul utilizării LaCoO_3 crește de 35,2 ori în
comparație cu apa necatalizată și de 1,8 ori în
comparație cu Ni_2O_3 (analogul).

10 Revendicări: 1
Figuri: 3

MD 2398 F1 2004.03.31

Descriere:

Invenția se referă la chimia anorganică, radiochimie și vizează utilizarea cobaltului de lantan LaCoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) în calitate de catalizator aplicați la descompunerea de radioliză a apei. Ea poate fi utilizată la obținerea hidrogenului – substanță utilizată în industria chimică și energetică.

5 Cantități imense de hidrogen se folosesc în chimia organică de sinteză (sinteza Fischer-Tropsch a hidrocarburilor, obținerea metanului, sinteza oxo), la fabricarea amoniacului, a hidracizilor, a bazelor și a altor compuși. El poate fi transportator ușor de energie, în comparație cu petrolul, gazul natural sau cărbunele. Unul din avantajele folosirii hidrogenului în calitate de combustibil constă în aceea că prin ardere se formează apă, deci nu se degajă substanțe toxice în mediul înconjurător. Din literatura de specialitate privind stadiul actual al cercetărilor legate de posibilitățile obținerii hidrogenului se cunoaște că el poate fi obținut folosind procese catalitice de termoliză, piroliză și radioliză a

10 substanțelor organice sau apei. În pofida faptului, că în acest domeniu au fost înregistrate multe succese, rămâne actuală problema găsirii unor noi catalizatori mult mai efectivi [1].
Este de asemenea cunoscut că din substanțele anorganice, folosite în calitate de catalizatori la

15 descompunerea de radioliză a apei, cel mai înalt randament la obținerea hidrogenului (de 20 ori mai mare decât în procesul de radioliză necatalizată) a fost obținut în cazul oxidului de nichel (III) Ni_2O_3 (soluția cea mai apropiată și analogul structural [2])

Dezavantajul folosirii acestui compus constă în faptul că el nu dispune de o activitate catalitică

20 suficient de înaltă, de aceea, până în prezent, nu și-a găsit o aplicare în industrie.
Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este extinderea arsenalului de catalizatori aplicați la

descompunerea de radioliză a apei cu activitate catalitică înaltă.
Esența invenției constă în utilizarea în calitate de catalizator de radioliză a apei a cobaltului de

lantan LaCoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$).
Procedul de sinteză și proprietățile fizico-chimice a acestui compus sunt descrise în literatura de

25 specialitate. [Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. «Электропроводность оксидных систем и пленочных структур», Москва, «Наука», 1979, с. 168].
Rezultatul invenției constă în sporirea activității catalitice. Randamentul radiolitic al hidrogenului în acest caz crește de 35.2 ori în comparație cu apa ne-catalizată și de 1.80 ori în comparație cu soluția cea mai apropiată. Această proprietate, manifestată de oxidul dublu este nouă, deoarece până

30 acum nu a fost propusă utilizarea nici unui din oxizii dubli în calitate de catalizatori ai procesului de radioliză a apei. În literatura de specialitate sunt descrise numai proprietățile lui electrice și catalitice în unele procese de sinteză organică.

Rezultatul invenției este condiționat de faptul că în calitate de catalizator aplicat la descompunerea de radioliză a apei se propune cobaltul de lantan, care conține o combinație nouă de legături

35 chimice deja cunoscute.
Analiza comparativă a catalizatorului declarat cu analogul structural demonstrează faptul că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume :

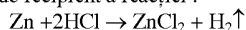
a) înlocuirea în cea mai apropiată soluție a atomului de nichel cu cel de cobalt;
b) introducerea oxidului de lantan în componența catalizatorului, obținând astfel oxidului dublu

40 heterometalic LaCoO_3 . În virtutea particularităților caracteristice ale cobaltului de lantan se obține un rezultat net superior, în comparație cu analogul structural.

Exemplu de utilizare a cobaltului de lantan LaCoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) în calitate de catalizator aplicat la radioliză a apei.

45 Descompunerea de radioliză a apei s-a realizat la Institutul de Cercetări Nucleare, Pitești, România, utilizând o sursă de iradiere de ^{60}Co , cu activitatea de $5 \cdot 10^4 \text{ Ci}$, ce produce o doză debit de 8,5 KGy/h în vecinătatea probelor respective (Fig. 1). Cantitatea produselor de radioliză obținute și a gazelor din vasele inițiale iradiate a fost determinată prin spectrometrie de masă, constatându-se creșteri semnificative de hidrogen în comparație cu tipurile de O_2 , N_2 , $[\text{HO}^*]$, $[\text{O}]$, $[\text{N}]$ identificate.

50 S-au luat mai multe recipiente de laborator de 30 ml în care s-au introdus câte 10 ml apă distilată și cantități diferite de catalizator. Aceste recipiente au fost închise ermetic cu dopuri de cauciuc, care apoi au fost sigilate cu parafină pentru a se împiedica pierderea hidrogenului. Închiderea ermetică a probelor se verifică prin producerea într-o astfel de recipient a reacției :



55 cu obținerea unei cantități semnificative de hidrogen. Dacă cufundăm proba într-un vas cu apă, nici o emisie de hidrogen nu se observă chiar după o săptămână.

Totodată, s-a realizat un dispozitiv experimental pentru a face transferul gazelor din recipientele iradiate în spectrometrul de masă, legătura ermetică dintre cele două părți a fost efectuată prin intermediul unui ac de seringă cromatografică (Fig. 2).

MD 2398 F1 2004.03.31

4

De menționat faptul, că măsurările volumelor de gaze la spectrometrul de masă s-au realizat după circa 2-3 zile de la terminarea iradierii.

Spectrometrul de masă utilizat la citirea speciilor rezultate din procesului radiolitic trebuie eliberat de produșii gazoși ce au rămas de la proba precedentă, realizând un vid de 10^{-7} torri. Pentru a calibra spectrometrul de masă, ceea ce înseamnă transformarea intensității picului ce corespunde unei specii de masă 2, într-o cantitate de hidrogen în grame, se repetă reacția chimică anterioară. De aceea, 0,1 g pudră de Zn pusă în 0,1 N HCl conduce la o cantitate de hidrogen de $3,12 \cdot 10^3$ g, care corespunde unui pic de $7,66 \cdot 10^5$ u.a.

Datele experimentale brute ce au fost obținute după radioliza apei, în prezența catalizatorului LaCoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$), sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Valorile intensităților picurilor din spectrul de masă al produselor obținute ca urmare a radiolizei în prezența catalizatorilor și randamentul radiolitic (G) al hidrogenului

Nr. crt.	Catalizator ^a	Intensitatea picului (unități arbitrare)						G ^b (H ₂)
		2 [H ₂]	16 [O]	17 [HO*]	32 [O ₂]	14 [N]	28 [N ₂]	
1	Apă ne-catalizată	124476	30980	85480	418010	810040	1761285	0,40
2	Apă ne-iradiată	4260	1860	7980	54650	84220	1781000	-
3	Calibrarea spectrometrului ^c	630	9500	1500	25060	17530	117300	-
4	Ni ₂ O ₃ (soluția cea mai apropiată)	390370	38250	117620	607500	86100	1891670	7,83
5	LaCoO ₃ ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$)	1433020	40630	151450	104970	40020	719670	14,08

Notă : a) masa catalizatorului – 0.1 g, timp iradiere – 24 ore; b) G(H₂) – randamentul radiolitic al hidrogenului, nr. de molecule la 100 eV ; c) presiunea -- 10^{-7} torr.

Ținând cont de datele prezentate în acest tabel se poate observa că, pentru orice experiment, cantitatea totală de oxigen (m₄), este o însumare a volumelor (intensității picurilor) produselor determinați în spectrograma de masă :

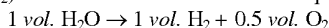
$$m_4 = [\text{O}]_v + [\text{HO}^*]_v + [\text{O}_2]_v,$$

este mai mare decât cel găsit în compoziția aerului (m₁).

Această cantitate poate fi înregistrată ținând cont de volumul speciilor de azot din spectrogramele de masă :

$$m_2 = 0.23 \cdot ([\text{N}]_v + [\text{N}_2]_v)$$

Diferența m₃ = m₄ – m₁, corespunde doar cantității practice de hidrogen rezultate în procesul de radioliză. Ținând cont de cantitatea de hidrogen găsită prin spectrometrie de masă, se poate estima cantitatea teoretică de oxigen (m₂) ce ar trebui să rezulte din descompunerea apei :



Comparand valorile lui m₂ cu m₄ din tabelul 2, se observă că ele nu sunt egale în virtutea faptului că anumite părți de oxigen se pot dizolva în 10 ml apă sau pot fi absorbiți pe suprafața catalizatorului.

MD 2398 F1 2004.03.31

5

Tabelul 2

Concordanța dintre cantitățile de oxigen teoretic și practic la experimentele de radioliză a apei

Nr. crt.	Catalizator ^a	Cantitate de oxigen (u. a)			
		Total (m ₄)	Din componența aerului (m ₁)	Din radioliza (m ₃)	Calcul teoretic (m ₂)
1	LaCoO ₃ (La ₂ O ₃ · Co ₂ O ₃)	297050	174728	122321	716510
2	Apă distilată	534470	469735	64734	62235

5

Notă : a) masa catalizatorului – 0.1 g, masa apei – 10 g.

Cercetările efectuate pun în evidență activitatea catalitică a substanței menționate, la radioliza apei, fapt demonstrat prin difracția razelor X până și după iradiere (Fig. 3).

Datele experimentale obținute conduc la următoarele concluzii :

10

1. Randamentul radiolitic al hidrogenului, în cazul folosirii cobaltatului de lantan în calitate de catalizator, crește de 35,2 ori în comparație cu apa ne-catalizată și de 1,80 ori, în comparație cu soluția cea mai apropiată.

2. Din cantitatea de oxigen obținută, se vede că procesul are loc în condițiile experimentale alese.

15

Sus-numitele proprietăți ale cobaltatului de lantan prezintă interes în aspectul lărgirii arsenalului de catalizatori aplicat la descompunerea de radioliză a apei.

20

(57) Revendicare:

1. Utilizarea cobaltatului de lantan LaCoO₃ în calitate de catalizator de radioliză a apei.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Winter C. J., Nitsch J. Hydrogen as an Energie Carrier. – Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New-York – London – Tokio, 1988, p.106

30

2. Paraschivescu A. Descompunerea radiolitică a apei cu obținerea hidrogenului în prezența unor catalizatori // Autoreferatul tezei de doctor în chimie. Iași. Universitatea “ Al. I. Cuza”, 2001, p. 20

Director-adjunct

Departament Invenții:

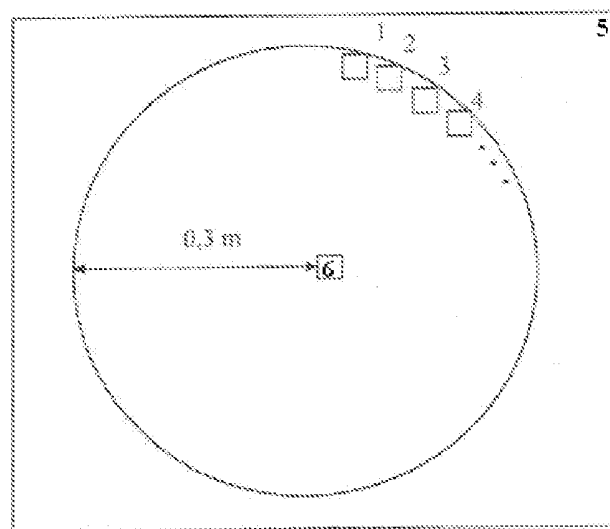
JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihail

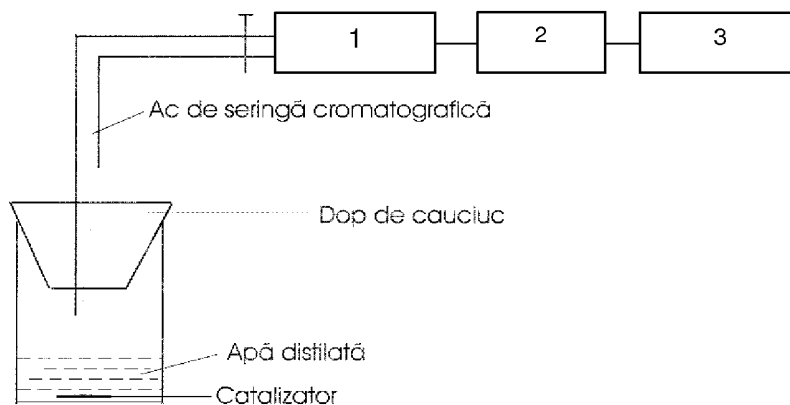


5

Fig. 1. Instalația de iradiere a probelor

1– 4 - Recipientele supuse iradierii ; 5 -Vas cu apă; 6 – Sursă de radiații $^{60}_{27}\text{Co}$: $A = 5 \cdot 10^4 \text{ Ci}$ $D = 8,5 \text{ KGy/h}$

10



15

Fig.2 Dispozitivul de citire a probelor

1- Prelucrare individuală; 2 - Calculator; 3 – Imprimantă; 4 - Ac de seringă cromatografică; 5 - Dop de cauciuc; 6 - Apa distilată; 7- Catalizator.

20

MD 2398 F1 2004.03.31

7

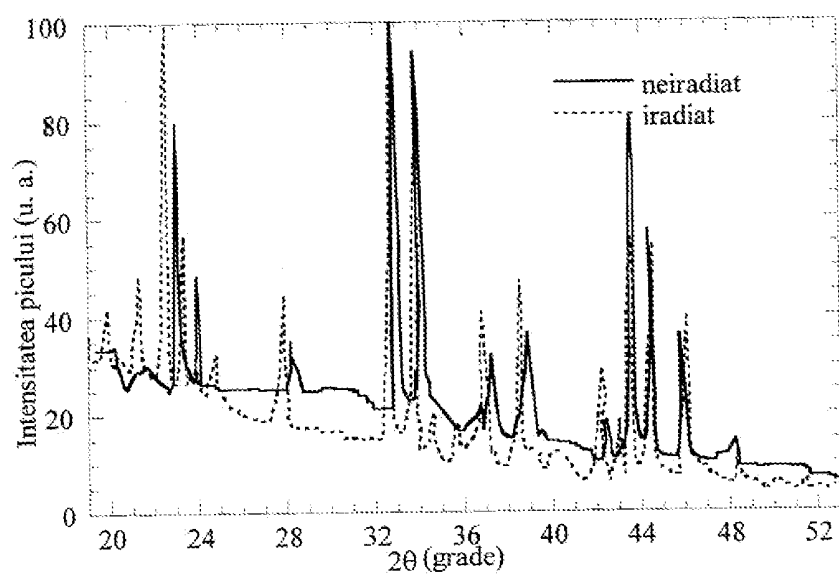


Fig. 3. Difractograma razelor X pentru LaCoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) înainte și după iradiere

(21) Nr. depozit: a 2002 0248			
(22) Data depozit: 2002.10.04			
(51) ⁷ : B 01 J 19/08, 23/10, 23/74; C 01 B 3/04			
Alți indici de clasificare:			
Titlul : Cobaltatul de lantan în calitate de catalizator de radioliză a apei			
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD			
Termeni caracteristici : Cobaltatul de lantan în calitate de catalizator de radioliză a apei, кобальтат лантана в качестве катализатора при радиоллизе воды			
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))			
Int. Cl. ⁷ B 01 J 19/08, 23/10, 23/74; C 01 B 3/04			
MD 1994-2003-baza de date			
EA 1995-2003-Buletine Oficiale			
SU 1970-1991-certificate de autor			
II. Documente considerate ca relevante			
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate	
	1. Winter C. J., Nitsch J. Hydrogen as an Energie Carrier. – Spinger Verlag, Berlin – Heidelberg – New-York – London – Tokio, 1988, p.106	1	
	2. Paraschivescu A. Descompunerea radiolitică apei cu obținerea hidrogenului în prezența unor catalizatori // Autoreferatul tezei de doctor în chimie. Iași. Universitatea “ Al. I. Cuza”, 2001, p. 20	1	
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează	
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate	
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției	
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă	
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente	
Data finalizării documentării		2004.01.20	
Examinatorul		EGOROVA Tamara	