



MD 2673 F1 2005.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2673** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.⁷: B 01 J 19/08, 23/10, 23/16;
C 01 B 3/06; C 01 G 15/00,
29/00, 57/00

(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 2004 0024 (22) Data depozit: 2004.01.29	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.01.31, BOPI nr. 01/2005
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; CECAL Alexandru, RO; PARASCHIVESCU Andrei, RO; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD; POPA Nelea, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Bismutatul de lantan în calitate de catalizator de radioliză a apei

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la chimia anorganică și radio-
chimie pentru obținerea hidrogenului care se utili-
zează în industria chimică și energetică.

Esența invenției constă în utilizarea în calitate
de catalizator de radioliză a apei a bismutatului de
lantan LaBiO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$).

2
5 Rezultatul invenției constă în sporirea activi-
tății catalitice. Randamentul radiolitic al hidroge-
nului în cazul utilizării LaBiO_3 crește de cca 47 ori
în comparație cu apa necatalizată și de 1,3 ori în
comparație cu LaCoO_3 (cea mai apropiată soluție).
10 Revendicări: 1
Figuri: 2

MD 2673 F1 2005.01.31

Descriere:

Invenția se referă la chimia anorganică, radiochimie și vizează utilizarea bismutatului de lantan LaBiO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$) în calitate de catalizator de descompunere radiolitică a apei. Ea poate fi utilizată la obținerea hidrogenului – substanța de care are nevoie 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, hidracizilor, bazelor și altor compuși. El este 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. În urma analizei literaturii de specialitate
10 privind stadiul actual al cercetărilor legate de posibilitățile obținerii hidrogenului, constatăm că el poate fi obținut folosind procese catalitice de termoliză, piroliză și radioliză a substanțelor organice sau apei. Cu toate că în acest domeniu au fost înregistrate multe succese, rămâne actuală problema găsirii unor noi catalizatori mult mai eficienți.

Din substanțele anorganice, folosite în calitate de catalizatori de descompunere radiolitică a apei, cel
15 mai înalt randament al hidrogenului (de 35,2 ori mai mare decât în procesul de radioliză necatalizată) a fost obținut în cazul cobaltului de lantan LaCoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) (stadiul anterior și analogul structural [1]).

Dezavantajul folosirii acestui compus constă în faptul că el nu posedă o activitate catalitică suficient de înaltă și până în prezent nu și-a găsit o aplicare în industrie.

20 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este extinderea arsenalului de catalizatori de descompunere radiolitică a apei cu activitate catalitică înaltă.

Esența invenției constă în utilizarea în calitate de catalizator de radioliză a apei a bismutatului de lantan LaBiO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$).

Procedul de sinteză și proprietățile fizico-chimice ale acestui compus sunt descrise în literatura de specialitate.

25 Rezultatul invenției constă în sporirea activității catalitice. Randamentul radiolitic al hidrogenului în acest caz crește de 46,85 ori în comparație cu apa necatalizată și de 1,33 ori în comparație cu soluția cea mai apropiată. Această proprietate manifestată de oxidul dublu este nouă, deoarece până în prezent nu a fost propusă utilizarea lui în calitate de catalizator al procesului de radioliză a apei.

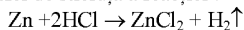
30 Rezultatul invenției este condiționat de faptul că în calitate de catalizator de descompunere radiolitică a apei se propune bismutul de lantan, care conține o combinație nouă de legături chimice deja cunoscute.

Analiza catalizatorului revendicat comparativ cu analogul structural demonstrează că el se deosebește printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume: înlocuirea în compoziția celei mai apropiate soluții a atomului de cobalt cu bismut. Datorită particularităților caracteristice bismutatului de lantan, se obține un rezultat net superior în comparație cu analogul structural.

35 Exemplu de utilizare a bismutatului de lantan LaBiO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$) în calitate de catalizator de radioliză a apei.

Descompunerea radiolitică a apei s-a realizat la Institutul de Cercetări Nucleare, Pitești, România, utilizând o sursă de iradiere de $^{60}_{27}\text{Co}$, cu activitatea de $5 \cdot 10^4$ Ci, ce produce o doză debit de 8,5 KGy/h în vecinătatea probelor respective (Fig. 1). Cantitățile de produși de radioliză rezultați, dar și de gaze din vasele inițiale iradiate, au fost determinate prin spectrometrie de masă, constatându-se creșteri semnificative de hidrogen în comparație cu speciile de O_2 , N_2 , $[\text{HO}^*]$, $[\text{O}]$, $[\text{N}]$ identificate.

40 S-au luat mai multe sticle de laborator de 30 ml în care s-au introdus câte 10 ml apă distilată și cantități diferite de catalizator. Aceste sticle au fost închise ermetic, mai întâi 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 sticlă a reacției :



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

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

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

55 Spectrometrul de masă utilizat la citirea speciilor rezultate în urma procesului radiolitic trebuie golit de produși gazoși de la proba precedentă, realizând un vid de 10^{-7} torri. Pentru a calibra spectrometrul de masă, ceea ce înseamnă transformarea intensității punctului maxim 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 introduse în 0,1N HCl conduc la o cantitate de hidrogen de $3,12 \cdot 10^3$ g, care corespunde unui punct maxim de $7,66 \cdot 10^5$ u.a.

MD 2673 F1 2005.01.31

4

Datele experimentale brute ce au fost obținute după radioliza apei în prezența catalizatorului LaBiO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$) sunt prezentate în tabelul 1.

Ținând cont de datele prezentate în acest tabel se poate observa că pentru orice experiment cantitatea totală de oxigen (m_4) este o însumare a volumelor (intensității punctelor maxime) produșilor determinați în spectrograma de masă :

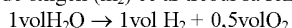
$$m_4 = [\text{O}]_v + [\text{HO}^*]_v + [\text{O}_2]_v,$$

și este mai mare decât cea găsită în compoziția aerului (m_1).

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 $m_3 = m_4 - m_1$, 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 (m_2) ce ar trebui să rezulte din descompunerea apei :



Comparând valorile lui m_2 cu m_4 din tabelul 2, se observă că ele nu sunt egale datorită faptului că anumite părți de oxigen se pot dizolva în 10 ml apă sau pot fi absorbite pe suprafața catalizatorului.

Tabelul 1

20 Valorile intensităților punctelor maxime din spectrul de masă al produșilor obținuți în urma radiolizei în prezența catalizatorilor și randamentul radiolitic (G) al hidrogenului

Nr. crt.	Catalizator ^a	Intensitatea punctului maxim (unități arbitrare)						$G^b(\text{H}_2)$
		2 [H ₂]	16 [O]	17 [HO*]	32 [O ₂]	14 [N]	28 [N ₂]	
1	Apă necatalizată	124476	30980	85480	418010	810040	1761285	0,40
2	Apă neiradiată	4260	1860	7980	54650	84220	1781000	-
3	Calibrarea spectrometrului ^c	630	9500	1500	25060	17530	117300	-
4	LaCoO_3 (cea mai apropiată soluție)	1433020	40630	151450	104970	40020	719670	14,08
5	LaBiO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$)	1906620	36950	147060	53690	39330	652560	18,74

Notă : a) masa catalizatorului – 0,1 g, timp iradiere – 24 ore; b) $G(\text{H}_2)$ – randamentul radiolitic al hidrogenului, nr. de molecule la 100 eV ; c) presiunea - 10^{-7} torr.

Tabelul 2

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

Nr. crt.	Catalizator ^a	Cantitate de oxigen (unități arbitrare)			
		Total (m_4)	Din compoziția aerului (m_1)	Din radioliză (m_3)	Calcul teoretic (m_2)
1	LaBiO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$)	237700	159134	78565	963310
2	Apă distilată	534470	469735	64734	62235

Notă : a) masa catalizatorului – 0,1 g, masa apei – 10 g.

Cercetările efectuate pun în evidență activitatea catalitică la radioliza apei a substanței menționate.

Datele experimentale obținute conduc la următoarele concluzii :

1. Randamentul radiolitic al hidrogenului în cazul folosirii cobaltului de lantan în calitate de catalizator crește de 46,85 ori în comparație cu apa necatalizată și de 1,33 ori în comparație cu cea mai apropiată soluție.

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

Proprietățile depistate ale bismutatului de lantan prezintă interes din punctul de vedere al sporirii arsenalului de catalizatori de descompunere radiolitică a apei.

MD 2673 F1 2005.01.31

5

(57) Revendicare:

Utilizarea bismutatului de lantan LaBiO_3 în calitate de catalizator de radioliză a apei.

5

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 2398 G2 2004.03.31

Director-adjunct

Departament:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

MD 2673 F1 2005.01.31

6

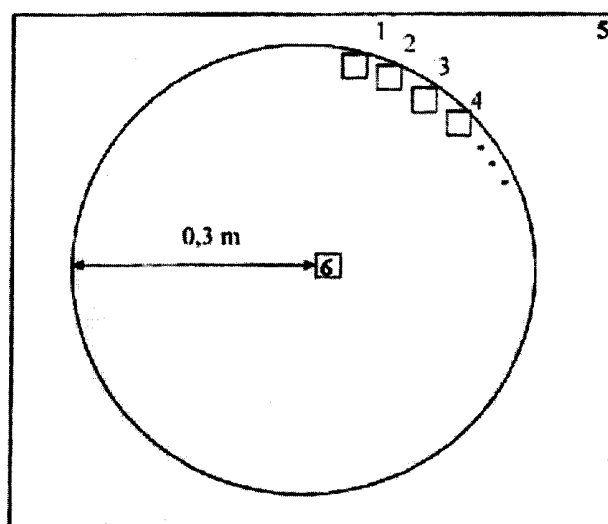


Fig. 1. Instalație de iradiere a probelor
1 – 4 – Sticlute supuse iradierii ; 5 – Vas cu apă ;
6 – Sursa de radiații $^{60}_{27}\text{Co}$: $\Lambda = 5 \cdot 10^4$ Ci D = 8,5 KGy/h

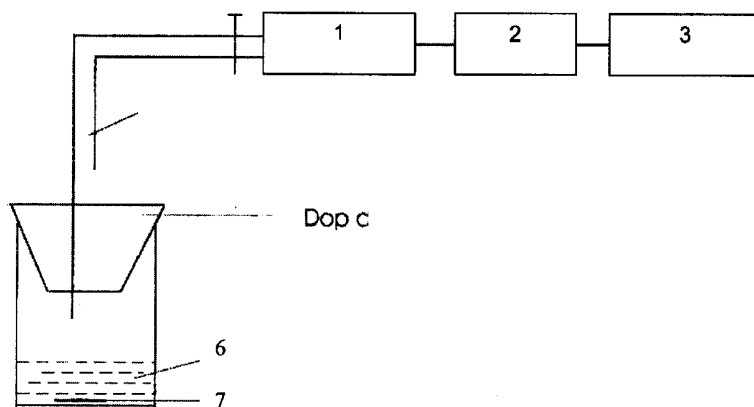


Fig. 2. Dispozitivul de citire a probelor
1 - Prelucrare individuală; 2 – Calculator; 3 – Imprimantă; 4 - Ac de seringă cromatografică;
5 – Dop de cauciuc; 6 – Apă distilată; 7 – Catalizator.

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0024		
(22) Data depozit: 2004.01.29		
(51) ⁷ : B 01 J 19/08, 23/10, 23/16; C 01 B 3/06; C 01 G 15/00, 29/00, 57/00 Alți indici de clasificare:		
Titlul : Bismutul de lantan în calitate de catalizator de radioliză a apei		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici : Bismutul de lantan în calitate de catalizator de radioliză a apei		
Висмутат лантана в качестве катализатора при радиоллизе воды		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2004 EA buletine oficial 1995-2004 SU colecția de certificate de autor Int. Cl. ⁷ B 01 J 19/08, 23/10, 23/16; C 01 B 3/06; C 01 G 15/00, 29/00, 57/00		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	MD 2398 G2 2004.03.31	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 evidență 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 când 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		2004.11.05
Examinatorul		EGOROVA Tamara