



MD 2450 G2 2004.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2450** ⁽¹³⁾ **G2**
(51) Int. Cl.⁷: B 01 J 19/08, 23/70,
23/843;
C 01 B 3/04; C 01 G 29/00,
51/12;
C 07 C 229/76, 55/24;
C 07 F 9/94, 15/06

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2002 0165 (22) Data depozit: 2002.06.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.05.31, BOPI nr. 5/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD; PARASCHIVESCU Adrian, RO; CECAL Alexandru, RO (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Catalizator de descompunere radiolitică a apei

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la radiochimie și poate fi
utilizată în calitate de catalizator la descompunerea
radiolitică a apei.

Esența invenției constă în utilizarea în calitate la
catalizator de radioliză a apei a dimerului de
aqua(etilendiamintetraacetato)bismutatului(III) de
1,2-dinitrotetraamincobalt(III).

2
5 Randamentul radiolitic al hidrogenului în acest
caz crește de 31,3 ori în comparație cu apa necatali-
zată și de 1,3 ori în comparație cu analogul -
compusul coordinativ heteronuclear
Fe₃MnO(OH)(TMAc)₇(acac)₃, unde HTMAc - acid
trimetilacetic, Hacac - acetilacetonă.
10
Revendicări: 1
Figuri: 3

MD 2450 G2 2004.05.31

Descriere:

Invenția se referă la radiochimie și poate fi utilizată în calitate de catalizator de descompunere radiolitică a apei.

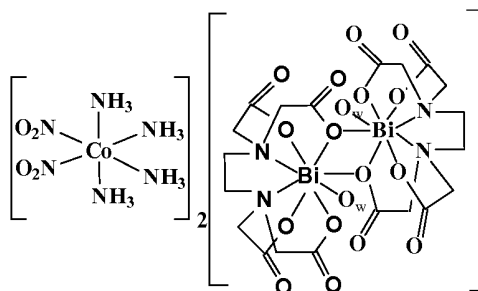
Datorită importanței deosebite a hidrogenului ca substanță aplicată pe larg în industria chimică și ca sursă nepoluantă de energie, se efectuează investigații la nivel mondial în legătură de obținerea lui prin procedee cât mai rentabile economic. Cele mai importante procedee industriale de obținere a hidrogenului se bazează pe procese catalitice de termoliză, piroliză și radioliză a substanțelor organice sau a apei. În pofida faptului că în acest domeniu au fost înregistrate multe succese, problema găsirii unor noi catalizatori mult mai eficienți rămâne actuală.

În domeniul descompunerii radiolitice a apei cel mai înalt randament la producerea hidrogenului (de 27,75 ori mai mare decât în procesul de radioliză necatalizată) a fost obținut în cazul folosirii în calitate de catalizator a compusului coordinativ heteronuclear $\text{Fe}_3\text{MnO}(\text{OH})(\text{TMAc})_7(\text{Acac})_3$ (analogul structural [1]), unde HTMAc este acid trimetilacetic, Hacac – acetilacetona.

Dezavantajul folosirii acestui complex constă în faptul că el nu posedă o activitate catalitică înaltă din care cauză nu și-a găsit până în prezent aplicare în industrie.

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

Esența invenției constă în utilizarea în calitate de catalizator de radioliză a apei a aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III) de 1,2-dinitrotetraammincobalt(III) cu formula:



Acest complex este descris în literatura de specialitate [2].

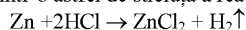
Rezultatul invenției constă în stabilirea efectului catalitic al compusului 1,2-[$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$][$\text{Bi}_2\text{Edta}(\text{H}_2\text{O})$] în procesul de descompunere radiolitică a apei. Randamentul radiolitic al hidrogenului în acest caz crește de 31,3 ori în comparație cu apa necatalizată și de 1,3 ori în comparație cu soluția cea mai apropiată. Această proprietate manifestată de complexul heteronuclear este nouă, deoarece până în prezent nu a fost propusă utilizarea lui în calitate de catalizator al procesului de radioliză a apei. În literatura de specialitate [2] sunt descrise numai proprietățile lui electrice.

Rezultatul obținut se datorează faptului că se realizează o combinație nouă de legături chimice deja cunoscute.

Exemplu de utilizare a aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III) de 1,2-di-nitrotetraammincobalt(III) în calitate de catalizator de descompunere radiolitică a apei.

Radioliza 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 a gazelor 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 , $[\text{HO}^\bullet]$, $[\text{O}]$, $[\text{N}]$ identificate.

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, 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.

MD 2450 G2 2004.05.31

4

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

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

Spectrometrul de masă utilizat la citirea speciilor rezultate în urma procesului radiolitic trebuie eliberat de produșii gazoși 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 0,1N 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 1,2-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂][BiEdta(H₂O)] sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

15

Valorile intensităților picurilor din spectrul de masă ale produșilor obținuți în urma 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 necatalizată	124476	30980	85480	418010	810040	1761285	0,40
2	Apă neiradiată	4260	1860	7980	54650	84220	1781000	-
3	Calibrarea spectrometrului (10^{-7} torr)	630	9500	1500	25060	17530	117300	-
4	Fe ₃ Mn ₂ O(OH)(TMAc) · (Acac) ₃ (soluția cea mai apropiată)	1136600	36230	104560	987490	83340	1843660	11,17
5	1,2-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] [BiEdta(H ₂ O)]	1274380	45180	187980	65770	32060	514640	12,52

Notă : a) masa catalizatorului – 0,1 g, timp iradiere – 24 ore; b) G(H₂) – randamentul radiolitic al hidrogenului.

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) produșilor determinați în spectrograma de masă :

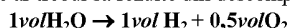
$$m_4 = [O]_v + [HO^*]_v + [O_2]_v,$$

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 :

$$m_2 = 0,23 \cdot ([N]_v + [N_2]_v)$$

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



Comparând valorile m₂ cu m₄ din tabelul 2, observăm că ele nu sunt egale ca urmare a faptului că anumite părți de oxigen se pot dizolva în 10 ml apă sau pot fi absorbite pe suprafața catalizatorului.

Tabelul 2

Concordanța dintre cantitățile de oxigen teoretice și practice în experimentele de radioliză a apei

Nr. crt	Catalizator ^a	Cantitate de oxigen (u. a)			
		Total (m ₄)	Din compoziția aerului (m ₁)	Din radioliza (m ₃)	Calcul teoretic (m ₂)
1	1,2-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂][BiEdta(H ₂ O)]	298930	125741	173189	637190
2	Apă distilată	534470	469735	64734	62235

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

MD 2450 G2 2004.05.31

5

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

Datele experimentale obținute conduc la următoarele concluzii :

- 5 1. cantitatea de hidrogen obținută prin radioliză este de 31,3 ori mai mare decât cea a probei fără catalizator și de 1,3 ori mai mare în comparație cu soluția cea mai apropiată;
2. din cantitatea practică de oxigen obținută, se vede că procesul are loc în condițiile experimentale alese.

10 Proprietățile depistate ale aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III) de 1,2-dinitrotetraamincobalt(III) prezintă interes din punct de vedere a lărgirii arsenalului de catalizatori de descompunere radiolitică a apei.

15

(57) Revendicare:

Utilizarea dimerului de aqua(etilendiamintetraacetato)bismutatului(III) de 1,2-dinitrotetraamincobalt(III) în calitate de catalizator de descompunere radiolitică a apei.

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Sângerean L. Sinteza și studiul carboxilaților heterometalici polinucleari ai metalelor de tranziție de tip 3d., Autoreferatul tezei de doctor în chimie, Chișinău, USM, 2001, p. 18

**Director-adjunct
Departament Invenții:**

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihai

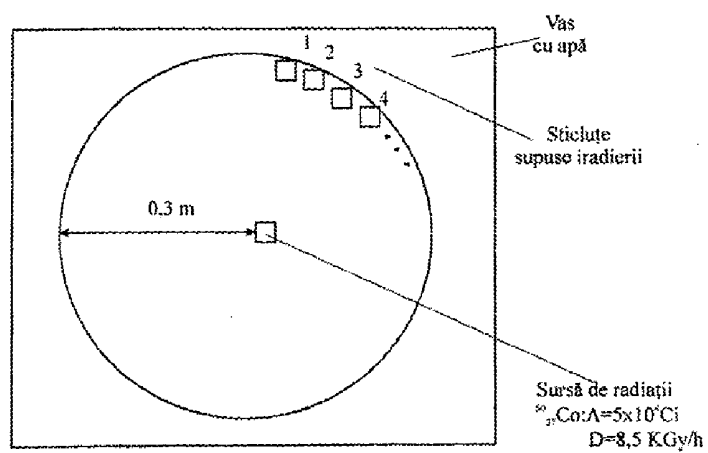


Fig. 1. Instalație de iradiere a probelor

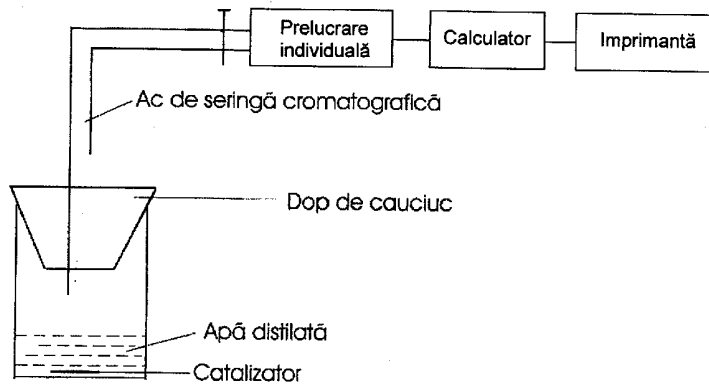


Fig. 2. Dispozitiv de citire a probelor

MD 2450 G2 2004.05.31

7

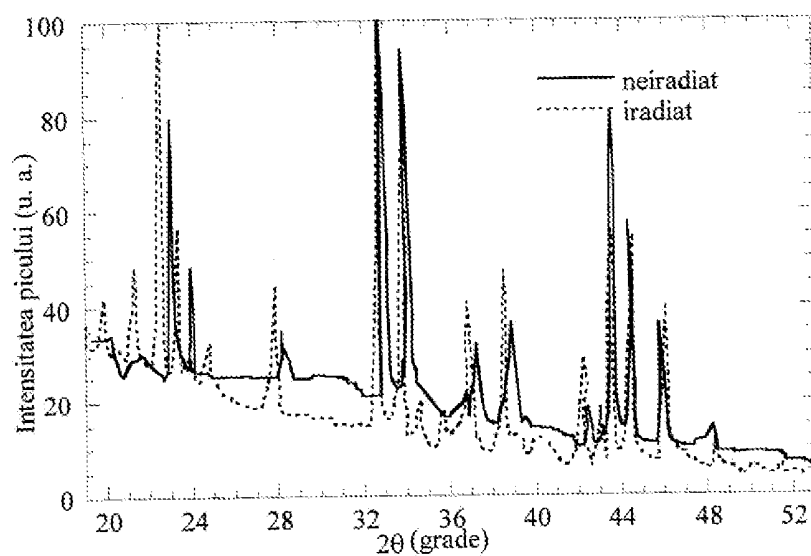


Fig. 3. Difractograma razelor X pentru 1,2-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂][BiEdta(H₂O)] înainte și după iradiere

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2002 0165		
(22) Data depozit: 2002.06.18		
(51) ⁷ : B 01 J 19/08, 23/70, 23/843; C 01 B 3/04; C 01 G 29/00, 51/12; C 07 C 229/76, 55/24, C 07 F 9/94, 15/06 Alți indici de clasificare: Titlul : Catalizator de descompunere radiolitică a apei (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Catalizator de descompunere radiolitică a apei катализатор для радиолитического разложения воды		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2002 EA Buletine Oficial 1995-2002 SU Colecția de certificate de autor 1970-1991 Int. Cl. ⁷ B 01 J 19/08, 23/70, 23/843; C 01 B 3/04; C 01 G 29/00, 51/12; C 07 C 229/76, 55/24, C 07 F 9/94, 15/06		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	MD 2146 G12003.04.30 Sângerean L. Sinteza și studiul carboxilaților heterometalici polinucleari ai metalelor de tranziție de tip 3d., Autoreferatul tezei de doctor în chimie, Chișinău, USM, 2001, p. 18	
☐ 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 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		2004.03.01
Examinatorul		EGOROVA Tamara