



MD 2476 F1 2004.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2476** (13) **F1**
(51) Int. Cl.⁷: B 01 J 19/08, 23/70,
23/843; C 01 B 3/04;
C 01 G 3/14, 29/00;
C 07 C 47/56, 55/24,
215/10, 229/76;
C 07 F 1/08

(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 2003 0117 (22) Data depozit: 2003.05.14	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.06.30, BOPI nr. 6/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; CECAL Alexandru, RO; PARASCHIVESCU Adrian, RO; BULIMESTRU Ion, MD; WIGNACOURT Jean-Pierre, FR; ȚAPCOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Trihidratul catena-[(μ_2 -(O,O')-etilendiamintetraacetato)bismutatului(III)]
de hexaaquacupru(II) în calitate de catalizator al procesului de radioliză a
apei**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la chimia compușilor coordina-
tivi heterometalici și radiochimie și poate fi utili-
zată în calitate de catalizator de descompunere
radiolitică a apei.

Esența invenției constă în utilizarea în calitate de
catalizator a trihidratului catena-[(μ_2 -(O,O')-etilen-
diamintetraacetato)bismutatului(III)] de hexa-
aquacupru(II) $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, unde
 $\text{H}_4\text{Edta}=(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}$.

2

Randamentul radiolitic al hidrogenului în acest
caz crește de 40,2 ori în comparație cu procesul
necatalitic și de 1,3 ori în comparație cu analogul -
dimerul aqua-etilendiamintetraacetatobismutat(III) de
1,2-dinitrotetraamincobalt(III).

Revendicări: 1

Figuri: 2

5

10

MD 2476 F1 2004.06.30

Descriere:

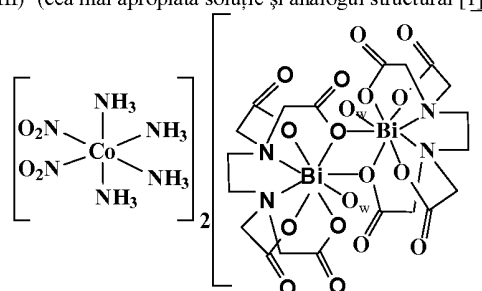
Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi heterometalici și radiochimie și vizează utilizarea trihidratului catena- $[(\mu_2-(O,O')\text{-etilendiamintetraacetato})\text{bismutatului(III)}]$ de hexaaqua-

cupru(II) $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{H}_2\text{COOH})_2\}$ în calitate de catalizator de descompunere radiolitică a apei. Ea poate fi utilizată la obținerea

hidrogenului – substanță de care are nevoie industria chimică și energetică. Cantități imense de hidrogen se folosesc în sinteza organică, în metalurgia metalelor neferoase și rare, la fabricarea amoniacului, a hidracizilor, bazelor și a altor compuși anorganici. Hidrogenul este baza energiei viitorului. La combinarea H_2 cu O_2 la o unitate de masă se degajă de 3,5 ori mai multă căldură decât la arderea cărbunelui sau petrolului. Drept sursă de hidrogen poate servi apa, rezervele căreia sunt colosale. El este un carburant ecologic pur, întrucât produsul arderii hidrogenului este apa. Analiza literaturii de specialitate privind stadiul actual al cercetărilor legate de

posibilitățile obținerii H_2 arată că el poate fi obținut folosind procese catalitice de termoliză, piroliză și radioliză a substanțelor organice sau a apei. Cu toate că în acest domeniu au fost înregistrate multe succese, rămâne actuală problema găsirii unor noi catalizatori, mai efectivi.

Dintre toți compușii coordinativi, care manifestă proprietăți catalitice în procesele de radioliză a apei, cel mai înalt randament al hidrogenului (de 31,3 ori mai mare decât în cazul radiolizei necatalizate) a fost obținut în cazul dimerului aqua-etilendiamintetraacetato-bismutatului(III) de 1,2-dinitrotetraamincobalt(III) (cea mai apropiată soluție și analogul structural [1]) cu formula:

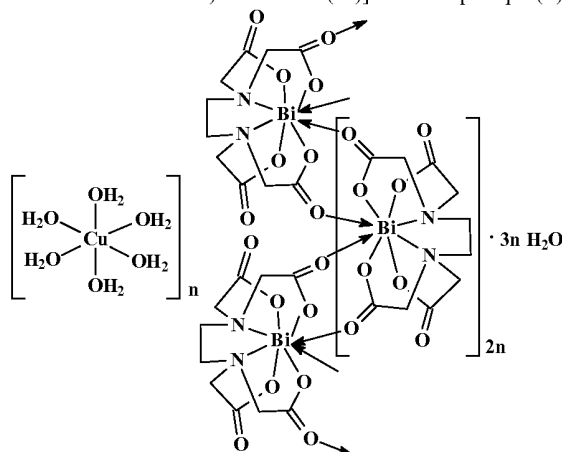


unde $\text{O}_w = \text{H}_2\text{O}$

Dezavantajul acestui catalizator constă în faptul că el nu posedă o activitate catalitică destul de înaltă, în așa fel încât să poată fi aplicat în industrie.

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 trihidratului catena- $[(\mu_2-(O,O')\text{-etilendiamintetraacetato})\text{bismutatului(III)}]$ de hexaaquacupru(II) cu formula :



Procedul de obținere, structura și proprietățile fizico-chimice ale acestui complex sunt descrise în literatura de specialitate (Sobanska S., Wignacourt J.-P., Conflant P., Drache M., Bulimestru I., Gulea

A., A New CuBi_2O_4 Precursor: Synthesis, Crystal Structure and Thermal Behaviour of $\text{Cu}(\text{BiEdta})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1996, V. 33, P. 701-712).

Rezultatul invenției constă în stabilirea efectului catalitic în procesul de radioliză a apei al compusului $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Randa-

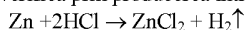
mentul radiolitic al hidrogenului în acest caz crește de 40,2 ori în comparație cu procesul necatalitic și de 1,3 ori în comparație cu analogul. Această proprietate, manifestată de trihidratul catena- $[(\mu_2\text{-(O,O')-etilendiamintetraacetato)}\text{bismutatului(III)}]$ de hexaaquacupru(II) este nouă, fiindcă până acum nu a fost propusă utilizarea lui în calitate de catalizator al procesului de radioliză a apei.

Rezultatul invenției se datorează unei noi combinații de legături chimice deja cunoscute.

Exemplu de utilizare a trihidratului catena- $[(\mu_2\text{-(O,O')-etilendiamintetraacetato)}\text{bismutatului(III)}]$ de hexaaquacupru(II) în calitate de catalizator de descompunere radiolitică a apei

Descompunerea radiolitică a apei s-a realizat la Institutul de Cercetări Nucleare, Pitești, România, utilizând o sursă de iradiere de ^{60}Co , cu activitatea de $5 \cdot 10^4$ Ci, ce produce o doză debit de 8,5

KGy/h în vecinătatea probelor respective (Fig. 1). Cantitățile de produse de radioliză rezultate, 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. 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 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.

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 terminarea iradierii.

Spectrometrul de masă utilizat la citirea speciilor rezultate în urma procesului radiolitic trebuie golit de produsele gazoase de la proba precedentă, realizând un vid de 10^{-7} torr. 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 pusă în 0,1N HCl conduce 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.

Datele experimentale brute ce au fost obținute după radioliza apei în prezența catalizatorului $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Valorile intensităților punctelor maxime din spectrul de masă al produselor obținute 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	Analogul ^d	1274380	45180	187980	65770	32060	514640	12,52
5	Catalizatorul declarat ^e	1636860	47460	146620	39060	37900	641410	16,09

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;

d) analogul – $1,2\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \cdot [\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]$ [1]; e) catalizatorul declarat – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

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) produselor determinate în spectrograma de masă:

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

MD 2476 F1 2004.06.30

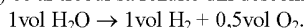
5

care 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:

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

- 5 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:



- 10 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 2

Concordanța dintre cantitățile de oxigen teoretică și practică
la experimentele de radioliză a apei

15

Nr. crt.	Catalizator ^a	Cantitate de oxigen (u. a.)			
		Total (m_4)	Din compoziția aerului (m_1)	Din radioliză (m_3)	Calcul teoretic (m_2)
1		233110	156241	76868	818430
2	Apă distilată	534470	469735	64734	62235

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

- 20 Cercetările efectuate pun în evidență activitatea catalitică la radioliza apei a trihidratului catena-[(μ_2 -(O,O')-etilendiamintetraacetato)bismutatului(III)] de hexaaquacupru(II).

Datele experimentale obținute conduc la următoarele concluzii:

1. Randalmentul radiolitic al hidrogenului în cazul folosirii $[Cu(H_2O)_6][BiEdta]_2 \cdot 3H_2O$, unde $H_4Edta = (HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$ în calitate de catalizator crește de 40,2 ori în comparație cu apa necatalizată și de 1,3 ori în comparație cu analogul.
- 25 2. Din cantitatea practică de oxigen obținută se vede că procesul are loc în condițiile experimentale alese.

Proprietățile depistate ale trihidratului catena-[(μ_2 -(O,O')-etilendiamintetraacetato)-bismutatului(III)] de hexaaquacupru(II) prezintă interes din punctul de vedere al lărgirii arsenalului de catalizatori de descompunere radiolitică a apei.

30

(57) Revendicare:

- 35 Utilizare a trihidratului catena-[(μ_2 -(O,O')-etilendiamintetraacetato)bismutatului(III)] de hexaaquacupru(II) în calitate de catalizator al procesului de radioliză a apei.

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 2146 C2 2003.04.30

Director-adjunct

Departament:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

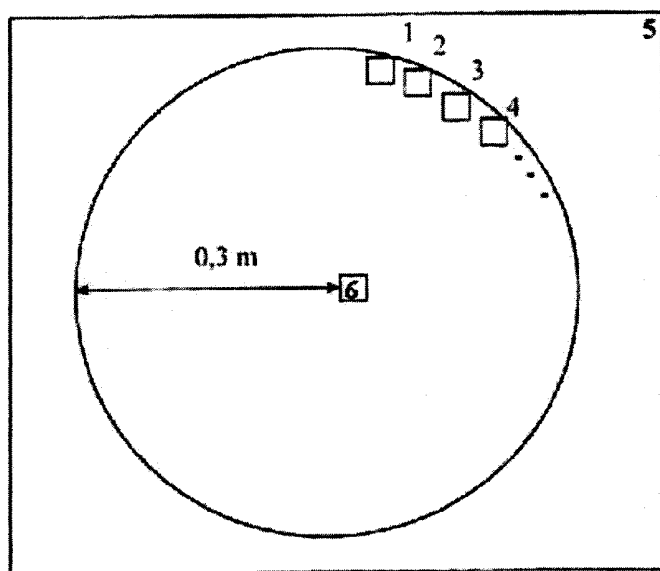


Fig. 1. Instalație de iradiere a probelor
1 - 4 - Sticlute supuse iradierii; 5 - Vas cu apă;
6 - Sursă de radiații $^{60}_{27}\text{Co}$: $A = 5 \cdot 10^4 \text{ Ci}$ $D = 8,5 \text{ Kgy/h}$

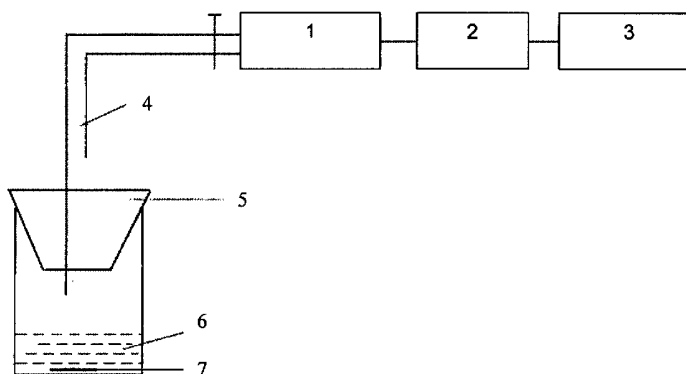


Fig. 2. Dispozitiv de citire a probelor
1 - Prelucrare individuală; 2 - Calculator; 3 - Imprimantă; 4 - Ac de seringă cromatografică;
5 - Dop de cauciuc; 6 - Apă distilată; 7 - Catalizator

MD 2476 F1 2004.06.30

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0117		
(22) Data depozit: 2003.05.14		
(51) ⁷ : B 01 J 19/08, 23/70, 23/843; C 01 B 3/04; C 01 G 3/14, 29/00; C 07 C 47/56, 55/24, 215/10, 229/76; C 07 F 1/08 Alți indici de clasificare: Titlul : Trihidratul catena-[(μ ₂ -(O,O')-etilendiamintetraacetato)bismutatului(III)] de hexaaquacupru(II) în calitate de catalizator al procesului de radioliză a apei (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Trihidratul catena-[(μ ₂ -(O,O')-etilendiamintetraacetato)bismutatului(III)] de hexaaquacupru(II) în calitate de catalizator al procesului de radioliză a apei Тригидрат catena-[(μ ₂ -O,O')-этилендиаминтетраацетато)висмутата(III)]гексааква-медь(II) в качестве катализатора в процессе радиоллиза воды		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2003 EA Buletine Oficial 1995-2003 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 3/14, 29/00; C 07 C 47/56, 55/24, 215/10, 229/76; C 07 F 1/08		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
C2	MD 2146 2003.04.30	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		2004.04.07
Examinatorul		EGOROVA Tamara