

Invenția se referă la chimia anorganică, radiochimie și vizează utilizarea cobaltatului de lantan  $\text{LaCoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ) 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.

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 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 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)  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (soluția cea mai apropiată și analogul structural [2])

Dezavantajul folosirii acestui compus constă în faptul că el nu dispune de o activitate catalitică 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 cobaltatului de lantan  $\text{LaCoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ).

Procedeele de sinteză și proprietățile fizico-chimice a acestui compus sunt descrise în literatura de specialitate. [Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. «Электроструктурность 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 acum nu a fost propusă utilizarea nici unuia 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 cobaltatul de lantan, care conține o combinație nouă de legături 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 :

- înlocuirea în cea mai soluția apropiată a atomului de nichel cu cel de cobalt;
- introducerea oxidului de lantan în componența catalizatorului, obținând astfel oxidului dublu heterometalic  $\text{LaCoO}_3$ . În virtutea particularităților caracteristice ale cobaltatului de lantan se obține un rezultat net superior, în comparație cu analogul structural.

Exemplu de utilizare a cobaltatului de lantan  $\text{LaCoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ) în calitate de catalizator aplicat la radioliză a apei. Descompunerea de radioliză a apei s-a realizat la Institutul de Cercetări Nucleare, Pitești, România, utilizând o sursă de

iradiere de  $^{60}\text{Co}$ , cu activitatea de 5.104 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  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $[\text{HO}^*]$ ,  $[\text{O}]$ ,  $[\text{N}]$  identificate.

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 :  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

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).

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 producții 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 7,66.105 u.a.

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

Tabelul 1

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

Nr. Crt	Catalizatora	Intensitatea picului (unități arbitrare)						Gb(H <sub>2</sub> )
		2 [H <sub>2</sub> ]	16 [O]	17 [HO*]	32 [O <sub>2</sub> ]	14 [N]	28 [N <sub>2</sub> ]	
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	630	9500	1500	25060	17530	117300	-
4	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (soluția cea mai apropiată)	390370	38250	117620	607500	86100	1891670	7,83
5	LaCoO <sub>3</sub> (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1433020	40630	151450	104970	40020	719670	14,08

Notă : a) masa catalizatorului – 0.1 g, timp iradiere – 24 ore; b) G(H<sub>2</sub>) – randamentul radiolitic al hidrogenului, nr. de molecule la 100 eV ; c) presiunea -- 10<sup>-7</sup> torr.

Ținând cont de datele prezentate în acest tabel se poate observa că, pentru orice experiment, cantitatea totală de oxigen (m<sub>4</sub>), este o însumare a volumelor (intensității picurilor) produselor determinați în spectrograma de masă :

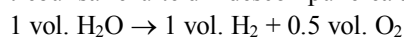
$$m_4 = [O]v + [HO^*]v + [O_2]v,$$

este mai mare decât cel găsit în compoziția aerului (m<sub>1</sub>).

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 m<sub>3</sub> = m<sub>4</sub> – m<sub>1</sub>, 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<sub>2</sub>) ce ar trebui să rezulte din descompunerea apei :



Comparând valorile lui m<sub>2</sub> cu m<sub>4</sub> 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.

Tabelul 2

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

Nr. crt.	Catalizatora	Cantitate de oxigen (u. a)			
		Total (m <sub>4</sub> )	Din componența aerului (m <sub>1</sub> )	Din radioliza (m <sub>3</sub> )	Calcul teoretic (m <sub>2</sub> )
1	LaCoO <sub>3</sub> (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	297050	174728	122321	716510
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 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 :

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.

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