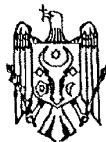




MD 2398 G2 2004.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2398⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁷: B 01 J 19/08, 23/10, 23/74;
C 01 B 3/04

(12) BREVET DE INVENȚIE

| | |
|---|--|
| (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 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$).

5
2
Rezultatul invenției constă în sporirea activității catalitice. Randamentul radiolitic al hidrogenului 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 G2 2004.03.31

Descriere:

Invenția se referă la chimia anorganică, radiochimie și vizează utilizarea cobaltatului 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.

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) 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 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 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. «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 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.

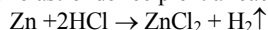
Analiza comparativă a catalizatorului declarat cu analogul structural demonstrează faptul că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume :

- 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 heterometalic 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 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 $^{60}_{27}\text{Co}$, cu activitatea de $5 \cdot 10^4$ Ci, ce produce o doză debit de 8,5 KGy/h în vecinătatea probelor respective (Fig. 1). 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.

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 :



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.

MD 2398 G2 2004.03.31

4

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 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 obținuți 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 (La ₂ O ₃ · Co ₂ 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 :

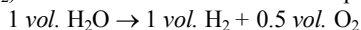
$$m_4 = [\text{O}]_v + [\text{HO}^*]_v + [\text{O}_2]_v,$$

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 :



Comparând 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 G2 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 componenta aerului (m ₁) | Din radioliza (m ₃) | Calcul theoretic (m ₂) |
| 1 | LaCoO ₃ (La ₂ O ₃ · Co ₂ O ₃) | 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.

(57) Revendicare:

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

(56) Referințe bibliografice:

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

MD 2398 G2 2004.03.31

6

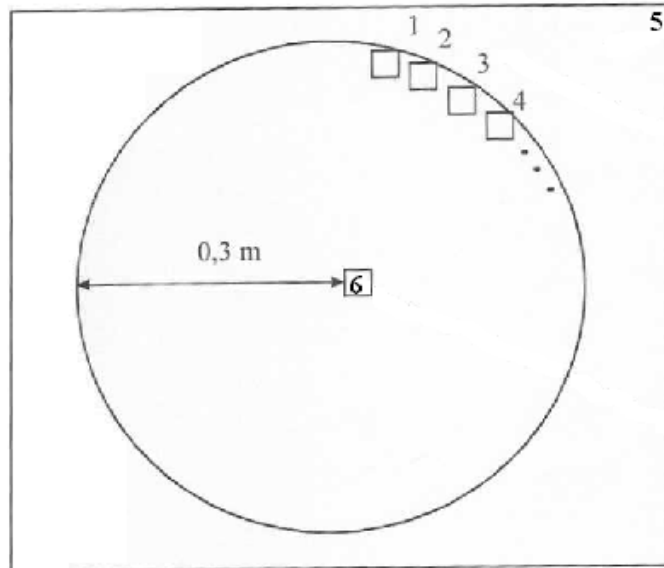


Fig. 1. Instalația de iradiere a probelor

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

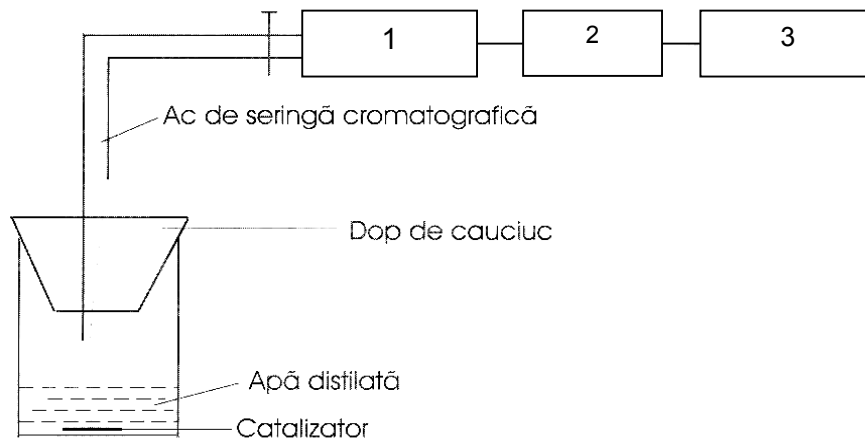


Fig.2 Dispozitivul de citire a probelor

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

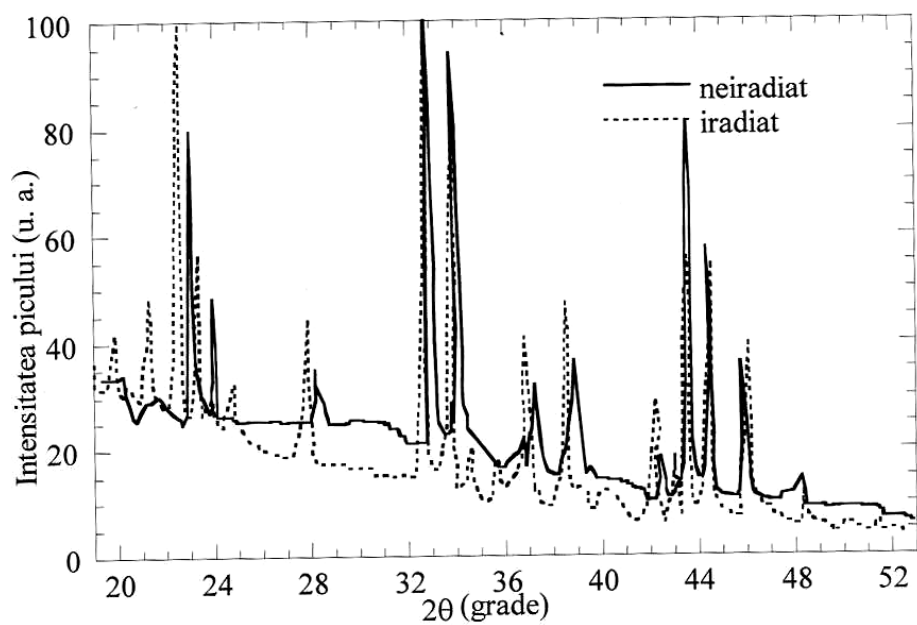


Fig. 3. Difractograma razelor X pentru LaCoO₃ (La₂O₃ · Co₂O₃) înainte și după iradiere