



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006145006/15, 18.12.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2006

(45) Опубликовано: 27.09.2008 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ЕФРЕМОВ И.Ф. и др. Влияние электрохимической активации воды затворения на структурообразование в неорганических дисперсиях. Журнал прикладной химии, 1988, т.LXI, №2, с.303-306. RU 2121730 C1, 10.11.1998. RU 2144563 C1, 20.01.2000. RU 2085508 C1, 27.07.1997. RU 2045051 C1, 27.09.1995. RU 2196320 C2, 10.01.2003. J.T.KNUDTSON et al. Laser-induced (см. прод.)

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет, отдел
информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Шипунов Борис Павлович (RU),

Стась Ирина Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

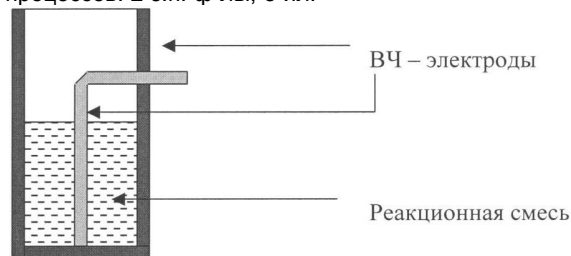
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Алтайский государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ НЕТЕРМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ-ДЕЗАКТИВИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для селективного нетермического управления активностью химических реагентов и, как следствие - скоростью химических реакций. Способ заключается в том, что водный раствор протогенно-протофильных химических реагентов помещают в специальную ячейку аксиальной формы, неконтактно воздействуют высокочастотным электромагнитным полем определенной частоты в диапазоне от 30 до 200 МГц в течение времени протекания реакции не менее чем на 90%, которое фиксируется по степени израсходования реагента в «недостатке». В зависимости от частоты налагаемого высокочастотного электромагнитного

поля активность реагентов либо возрастает, либо уменьшается и, как следствие, изменяется скорость реакции. Способ отличается простотой технической реализации и может быть использован при активировании - дезактивировании как химических реакций, так и биохимических процессов. 2 з.п. ф-лы, 5 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

chemical reactions. Annual Review of Physical Chemistry, 1974, vol. 25: 255-274.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006145006/15, 18.12.2006**(24) Effective date for property rights: **18.12.2006**(45) Date of publication: **27.09.2008 Bull. 27**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Shipunov Boris Pavlovich (RU),
Stas' Irina Evgen'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF NON-THERMAL ACTIVATION-DEACTIVATION OF CHEMICAL AGENTS AND CHEMICAL REACTION SPEED CHANGE**

(57) Abstract:

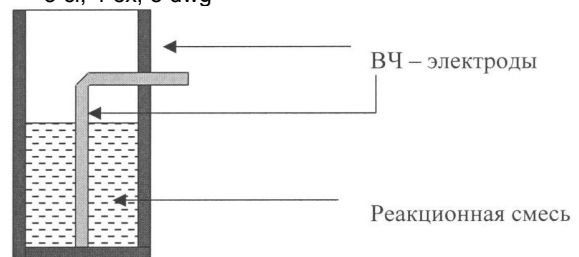
FIELD: technological processes; chemistry.

SUBSTANCE: method involves placing water solution of protogenic-protophylic chemical agents into special axial-shaped cell, contactless affection by high-frequency electromagnetic field of certain frequency in 30-200 MHz range for at least 90% of reaction course duration time registered by agent consumption degree in 'deficit'. Depending on the frequency of applied high-frequency electromagnetic field agent activity either rises or falls, and therefore reaction speed changes.

EFFECT: simple technical implementation and

possible application for activation and deactivation of chemical reactions and biochemical processes.

3 cl, 4 ex, 5 dwg



Фиг. 1

RU 2 3 3 4 5 5 3 C 1

RU 2 3 3 4 5 5 3 C 1

Данное изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для селективного нетермического управления активностью химических реагентов и, как следствие, скоростью химических реакций.

В физической химии хорошо известны способы, с помощью которых можно в некоторых пределах изменять химическую активность молекул и ионов. В применении к гомогенным системам, таким как водные растворы, это изменение межмолекулярного взаимодействия разбавлением растворов или введением индифферентных в реакционном отношении добавок [Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, М. Высшая школа, 1988, с.297]. Не менее известным является и способ температурного эффекта, который позволяет, в зависимости от теплового эффекта реакции, увеличивать или уменьшать скорость реакции [Евстратова К.И., Купина М.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М., Высшая школа, 1990, с.269].

Недостатками обоих способов следует считать неоднозначность результата при введении добавок, которое приводит не только к снижению общей скорости химической реакции при разбавлении, либо к увеличению при концентрировании, но и, как следствие, выходу из оптимальных кинетических параметров процесса и изменению выхода продуктов. Дополнительное термическое воздействие не только затратное, но и создает технические проблемы достижения однородности теплового поля во всем объеме реактора при использовании теплообменников, приводит достаточно часто к изменению в составе продуктов.

Из известных технических решений наиболее близким (прототипом) является способ электрохимического активирования воды, включающий воздействие на воду или водные растворы электрического поля электродами, погруженными в раствор и разделенными полупроницаемой мембраной. При этом вода в катодном и анодном пространстве приобретает различные значения рН и окислительно-восстановительный потенциал, что приводит и к различной химической активности этих растворов [Ефремов И.Ф., Борисова Л.Н., Корнеева Г.Ф., Сахаров А.Н. Влияние электрохимической активации воды затворения на структурообразование в неорганических дисперсиях // Журн. прикл. химии. - 1988. - Т.11, № 2. - С.303-306.].

Недостатком данного способа воздействия является непосредственный контакт раствора с электродами и, как следствие, протекание электрохимических процессов на поверхности электродов не только с молекулами воды и продуктами ее диссоциации, но и с иными веществами, которые могут или должны находиться в растворе. Это приводит к появлению сложной смеси продуктов или разрушению, как продуктов, так и молекул исходных веществ под действием электрохимических реакций.

Рассмотрим сущность предлагаемого изобретения.

1. Способ нетермического активирования-дезактивирования реагентов и изменение скорости химических реакций, заключающийся в том, что на водный раствор протогенно-протофильных химических реагентов неконтактно воздействуют высокочастотным электромагнитным полем определенной частоты в диапазоне от 30 до 200 МГц в течение времени протекания реакции не менее чем на 90 процентов, которое фиксируется по степени израсходования реагента в «недостатке», либо в течение времени, при котором происходят изменения активности химических реагентов. Активность химических реагентов: кислоты или щелочи определяют титрованием, отбирая через определенный промежуток времени пробы растворов, затем анализируя зависимость изменения скорости химической реакции от частоты, выбирают такую частоту налагаемого ВЧ-поля, при которой скорость реакции изменяется: либо увеличивается, либо уменьшается, по отношению к скорости реакции при отсутствии ВЧ-поля, а активность реагентов соответственно увеличивается или уменьшается.

2. На химические реагенты воздействуют высокочастотным электромагнитным (ВЧ) полем до реакции, т.е. до смешивания реагентов и наблюдают либо изменение их активности, либо изменение скорости реакции с участием активированных - дезактивированных реагентов.

3. На химические реагенты воздействуют высокочастотным электромагнитным (ВЧ) полем, как до реакции, так и в течение реакции, т.е. после смешивания компонентов регистрируют изменение скорости химической реакции.

5 Данное техническое решение расширяет возможности нетермического активирования-дезактивирования реагентов и изменение скорости химических реакций. Объектом воздействия являются водные растворы электролитов, в первую очередь, растворы кислот и щелочей, где действующим агентом являются ионы водорода или гидроксила.

10 Предлагаемое изобретение - способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов и изменения скорости химических реакций осуществляют следующим образом:

1. Водный раствор протогенно-протофильных химических реагентов помещают в специальную ячейку аксиальной формы, изолированную от контакта с раствором электрическими обкладками (фиг.1.), которые с помощью коаксиального кабеля подключают к выходу высокочастотного генератора, размер ячейки и длину кабеля
15 подбирают по максимуму напряжения на электродах во всем рабочем диапазоне частот, в данном случае, эффект воздействия высокочастотного электромагнитного поля наблюдают в диапазоне от 30 до 200 МГц. Напряжение при перестройке частоты изменяют в пределах 15-20 В, для этого проводят согласование ячейки с выходным каскадом генератора подбором длины соединяющего кабеля. Затем проводят поиск частот для активации-
20 дезактивации химических реагентов. Для всего спектра исследуемых частот с шагом 5-10 МГц проводят изучение изменения времени полупревращения в связи с изменением в ходе реакции концентрации любого из реагентов (кислоты или щелочи, которые титруют в отдельной пробе) и строят спектральную зависимость относительного времени полупревращения по отношению к необлученной смеси. На основе данной зависимости
25 выбирают экстремальные частоты, при которых наблюдают, либо увеличение, либо уменьшение скорости реакции.

2. Раствор кислоты или щелочи, как один из реагентов, помещают в ячейку, которую подключают к генератору, и облучают раствор, периодически (через 5-10 минут) отбирают небольшие пробы и титруют их, как описано выше. Таким образом, устанавливают частоты,
30 при которых проявляется максимальный эффект (нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов и, как следствие, изменение скорости химических реакций) и определяют время, необходимое для достижения максимального эффекта. Облученный реагент смешивают со вторым компонентом и отслеживают скорость реакции, как описано выше.

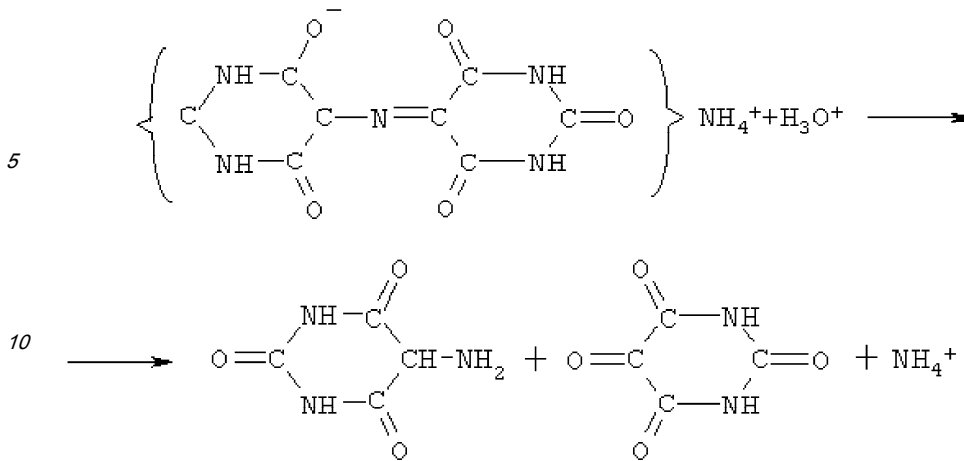
35 3. На химический реагент воздействуют высокочастотным электромагнитным полем до реакции, как описано в п.2 выше, затем смешивают с другим компонентом и водный раствор протогенно-протофильных химических реагентов помещают в ячейку, подключают ее к генератору и облучают на экстремальных частотах в течение реакции. В зависимости от частоты воздействия высокочастотного электромагнитного поля регистрируют
40 изменение активности водного раствора реакционной смеси и, как следствие, увеличение или уменьшение скорости химической реакции.

Пример 1.

Методика эксперимента

Влияние ВЧ-поля на реакцию разложения мурексида в кислой среде

45 Для изучения влияния высокочастотного поля на кинетику разложения мурексида используют спектрофотометрический метод анализа. В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил и аллоксан по реакции; [Практикум по физической химии // Под ред. В.В.Буданова. М., Химия. 1976, С.199]



Данная реакция сопровождается изменением окраски от фиолетовой до бесцветной.

15 Измерения оптической плотности реакционной смеси производят на фотоэлектроколориметре КФК - 2. Светофильтр - зеленый ($\lambda=540$ нм). Длина кюветы равна 3 см.

20 Для проведения эксперимента используют водные растворы мурексиды ($\omega=0,014\%$) и соляной кислоты ($c=0,01$ моль/л). Растворы мурексиды и кислоты смешивают в отношении 1:1 (по 10 мл). Затем 20 мл смеси помещают в кювету и регистрируют оптическую плотность исходного раствора. Измерения проводят каждые 5 минут до того момента, когда оптическая плотность исследуемого раствора достигнет значений, близких к постоянному значению $D(0,1)$. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

25 Далее на реакционную смесь, помещенную в ячейку (фиг.1), накладывают высокочастотное электромагнитное поле заданной частоты. При этом измерения оптической плотности проводят через каждые 5 минут. Момент смешивания растворов является началом отсчета времени. Данный эксперимент проводят на всем диапазоне частот с шагом в 10 МГц.

30 Скорость реакции разложения мурексиды в кислой среде описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_0}{D_i} \quad (2.1) \quad [\text{Практикум по физической химии // Под ред. Н.К.Воробьева.}$$

35 М., Химия. 1976, с.220],

где D_0 и D_i - оптические плотности реакционной смеси при $t=0$ и в момент времени $t=\tau$.

Константа скорости k пропорциональна концентрации ионов водорода:

$$k = k_0 c_{H^+}, \quad (2.2)$$

40 где k_0 - коэффициент пропорциональности, численно равный константе скорости реакции при $c_{H^+} = 1$ моль.

Для расчета константы скорости используют графический способ. Из уравнения (2.1) путем несложных преобразований получают:

$$\ln D_i = \ln D_0 - kt \quad (2.3)$$

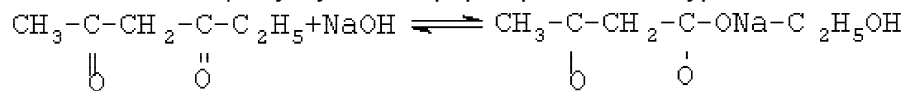
45 При построении графика в координатах $\ln D_i$ от t (логарифм оптической плотности от времени) получается прямая. Отсекаемый отрезок по оси y будет равен $\ln D_0$, а тангенс угла наклона прямой - константа скорости изучаемой реакции. Измерение повторяют при наложении частот в диапазоне от 30 до 200 МГц с шагом 5-10 МГц и строят график (фиг.2) зависимости константы скорости от частоты налагаемого поля. В областях экстремумов шаг дисперсии частоты можно уменьшить до 1-2 МГц для более точного

50 определения частоты экстремального воздействия.

Пример 2.

Изучение влияния ВЧ-поля на реакцию омыления ацетоуксусного эфира

Омыление ацетоуксусного эфира протекает по уравнению:



5 В две колбы на 100 мл наливают: в одну 50 мл щелочи (0,025н) в другую - 50 мл ацетоуксусного эфира ($\frac{1}{60}$ моль/л). Растворы смешивают в соотношении 1:1 (общий

объем - 20 мл) и после взбалтывания отбирают аликвоту объемом 2 мл. Аликвоту помещают в стаканчик для титрования, куда заранее добавляют 3 мл дистиллированной
10 воды и титруют 0.01 моль/л раствором соляной кислоты с индикатором фенолфталеина. Момент первого титрования принимают за начало реакции. Затем отбирают аликвоту через 5, 10, 15, 20, 25 мин от начала опыта, записывая количество соляной кислоты, израсходованное на титрование. После последнего титрования колбу со смесью вынимают из термостата и нагревают на водяной бане при $t=80-90^\circ\text{C}$ с обратным холодильником в
15 течение 30 минут. После охлаждения раствора до $20-25^\circ\text{C}$ отбирают пробу и титруют соляной кислотой. Этот титр рассматривают как конечный, соответствующий равновесию реакции.

Скорость реакции омыления ацетоуксусного эфира описывается кинетическим уравнением:

$$20 \quad k = \frac{2.303}{t \cdot V_\infty} \cdot \frac{1}{c} \cdot \lg \left(\frac{V_t (V_0 - V_\infty)}{V_0 (V_t - V_\infty)} \right) \quad (2.4) \quad [\text{Практикум по физической химии//Под}$$

ред. Н.К.Воробьева. М., Химия. 1976, С.211], где

25 $c = \text{const} = 10^{-3}$;

t - время, мин;

V_0 - количество мл HCl, затраченное на первое титрование;

V_t - количество мл HCl, затраченное на титрование через 5, 10, 15, 20, 25 мин, соответственно;

30 V_∞ - количество мл HCl, затраченное на последнее титрование. Полученные экспериментальные данные (V и t) подставляют в формулу 2.4 и рассчитывают константы скорости при 5, 10, 15 и 20 мин. Затем вычисляют среднее значение константы скорости реакции. Эксперимент повторяют при воздействии на реакционную смесь определенной частоты ВЧ-поля. Эксперимент проводят, накладывая каждый раз на новую реакционную
35 систему электромагнитное излучение определенной частоты в диапазоне 30-200 МГц, с шагом 5-10 МГц. По полученным данным строят график зависимости приведенной константы скорости от частоты налагаемого поля. Приведенная константа получается делением средней константы скорости при данной частоте на среднюю константу скорости реакции без воздействия электромагнитного поля (фиг.3).

Пример 3.

40 Поступают аналогично примеру 2. При этом смешивают раствор эфира и предварительно облученный при определенной частоте раствор щелочи (фиг.4).

Пример 4.

Поступают аналогично мероприятиям в примере 3, кроме того, проводят дополнительно облучение и реакционной смеси (фиг.5).

45 Таким образом, исследуя эффективность воздействия высокочастотного электромагнитного поля на скорость химической реакции, выбирают соответствующую частоту налагаемого ВЧ-поля, целенаправленно увеличивая или уменьшая скорость процесса, не изменяя других параметров: концентрации, температуры, что важно для оптимизации процессов и что невозможно сделать иными способами. Способ отличается
50 простотой технической реализации и может быть использован при активировании - дезактивировании как химических реакций, так и биохимических процессов.

Формула изобретения

1. Способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов и изменение скорости химических реакций, включающий в себя воздействие на водные растворы электрического поля, отличающийся тем, что на водный раствор протогенно-протофильных химических реагентов неконтактно воздействуют высокочастотным электромагнитным полем определенной частоты в диапазоне от 30 до 200 МГц в течение времени протекания реакции не менее чем на 90 процентов, которое фиксируется по степени израсходования реагента в «недостатке», либо в течение времени, при котором происходят изменения активности реагентов: кислоты или щелочи, которую определяют титруя отобранные во времени пробы растворов и, на основе анализа зависимости скорости реакции от частоты, выбирают такую частоту налагаемого высокочастотного электромагнитного поля, при которой скорость реакции изменяется: либо увеличивается, либо уменьшается, по отношению к скорости реакции в отсутствии высокочастотного электромагнитного поля, а активность реагентов, соответственно увеличивается или уменьшается.

2. Способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов и изменение скорости химических реакций по п.1, отличающийся тем, что на химические реагенты воздействуют высокочастотным электромагнитным полем до реакции.

3. Способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов и изменение скорости химических реакций по п.1, отличающийся тем, что на химические реагенты воздействуют высокочастотным электромагнитным полем как до реакции, так и в течение реакции после смешивания.

25

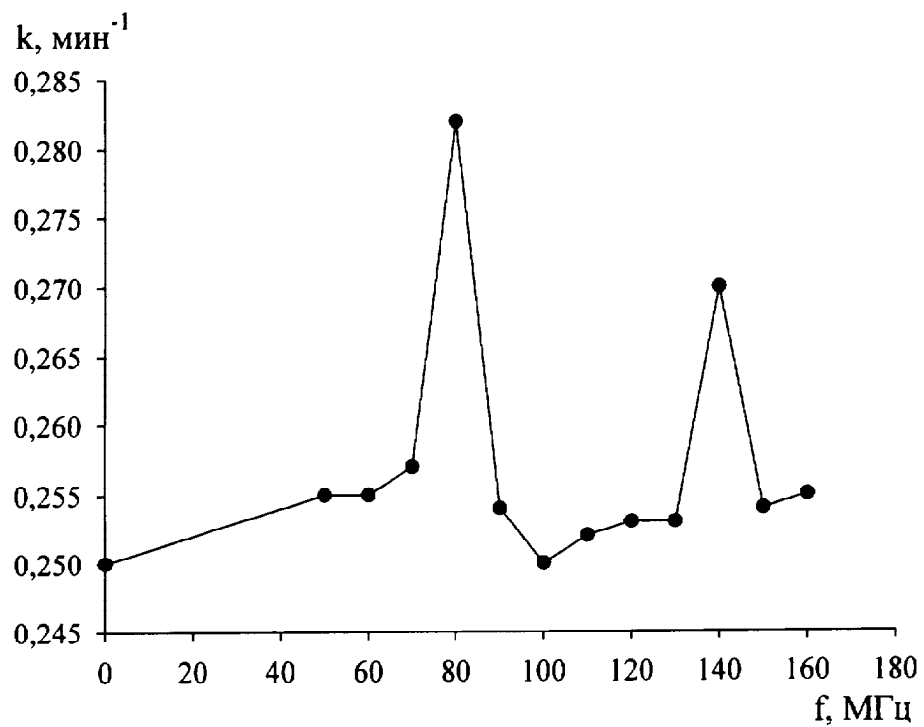
30

35

40

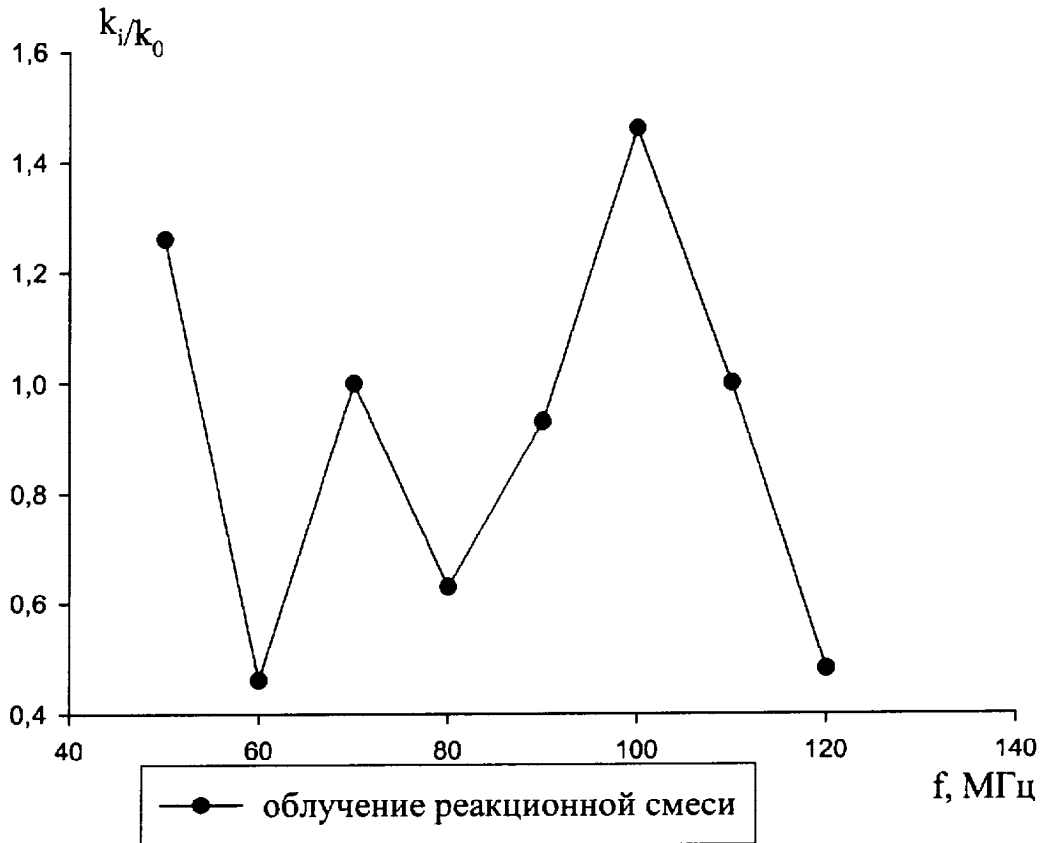
45

50



Зависимость константы скорости реакции разложения
мурексида от частоты налагаемого ВЧ-поля:

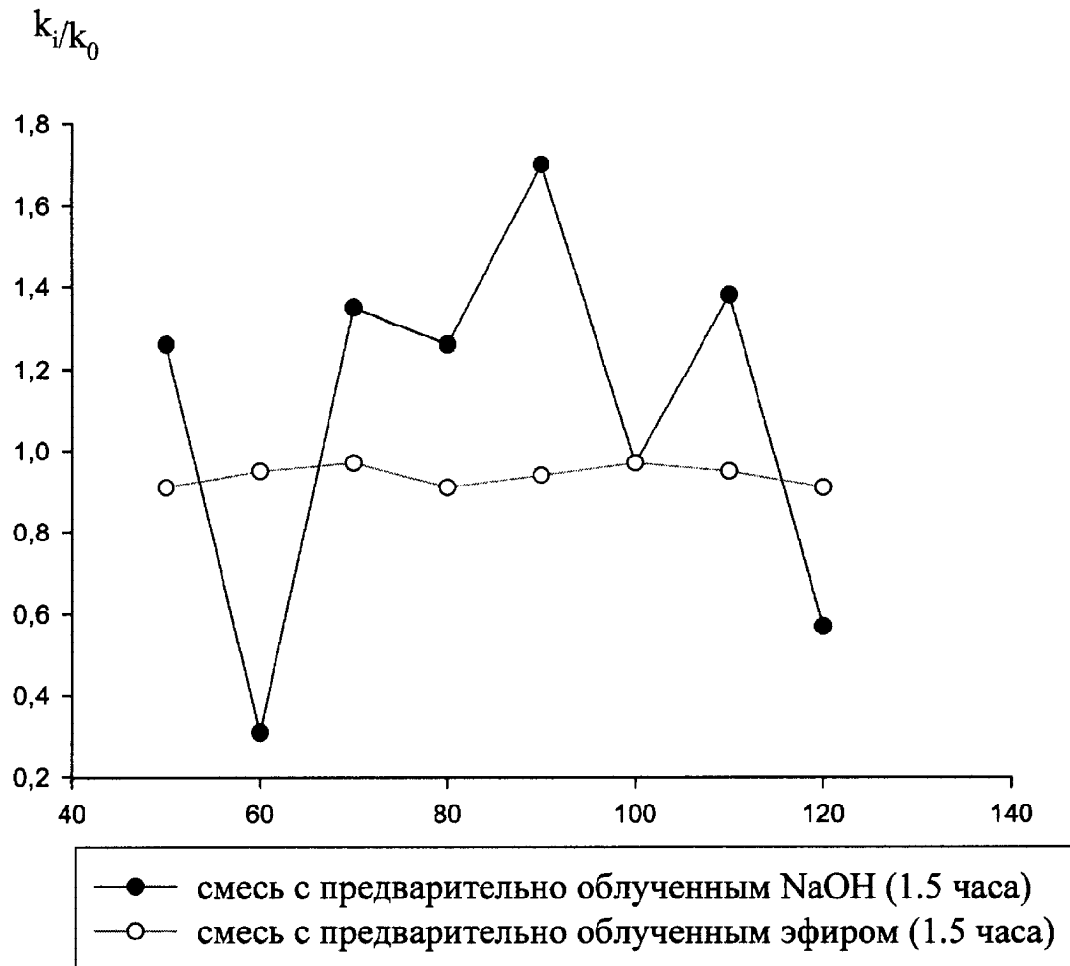
Фиг. 2



Частотная зависимость константы скорости реакции омыления ацетоуксусного эфира.

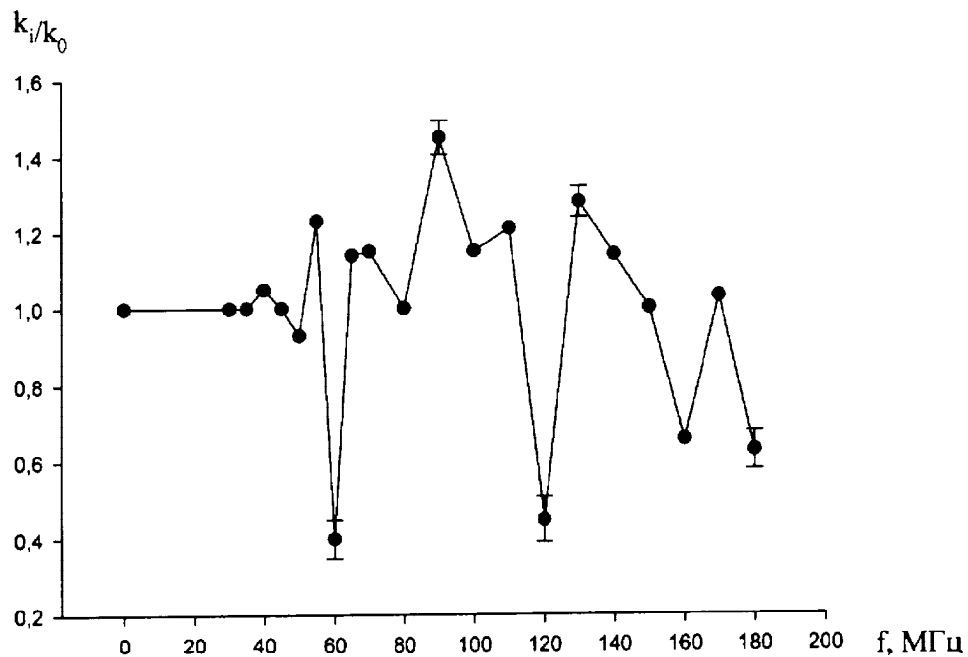
k_0 – константа скорости в отсутствие полевого воздействия.

Фиг. 3



Зависимость относительной скорости реакции от частоты налагаемого ВЧ-поля при предварительном облучении реагентов.

Фиг. 4



—●— Предварительное облучение NaOH (1.5 часа)
и облучение реакционной смеси

Зависимость относительной скорости реакции от частоты налагаемого ВЧ-поля при предварительном облучении щелочи и реакционной смеси в процессе взаимодействия.

Фиг. 5