

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 19/12 (2022.01)

(21)(22) Заявка: 2021130623, 21.10.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.10.2021Дата регистрации:
18.05.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.10.2021

(45) Опубликовано: 18.05.2022 Бюл. № 14

Адрес для переписки:

115409, Москва, Каширское ш., 31, НИЯУ
МИФИ ОУИС УНИ, Бейгул Г.В.

(72) Автор(ы):

Соколов Павел Михайлович (RU),
Самохвалов Павел Сергеевич (RU),
Гуныко Юрий Кузьмич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский ядерный университет
"МИФИ" (НИЯУ МИФИ) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 195095 U1, 15.01.2020. RU 2666853
C1, 12.09.2018. RU 119890 U1, 27.08.2012. RU
2645884 C1, 28.02.2018. US 7175817 B2,
13.02.2007. WO 2013017961 A2, 07.02.2013.

(54) ПРОТОЧНАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

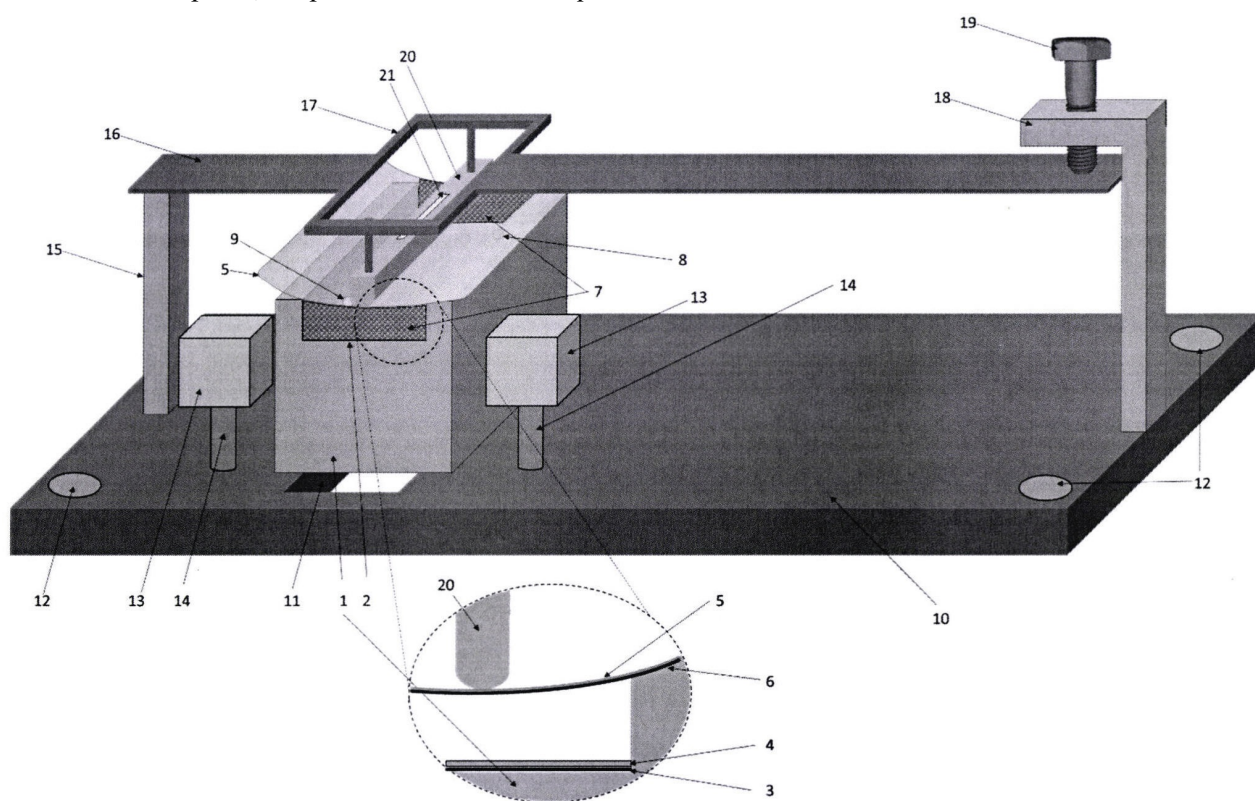
(57) Реферат:

Предлагаемая полезная модель относится к области прикладных исследований, направленных на изучение и оптимизацию условий протекания химических реакций, например изменение их скорости или смещение химического равновесия в сторону определенных продуктов реакции, или позволит проводить реакции в более щадящих условиях, для снижения вредных выбросов в атмосферу. Кроме того, описанная проточная ячейка может применяться для более дешевого и эффективного получения или утилизации и переработки химических соединений. Суть полезной модели заключается в том, что предложена проточная ячейка для проведения химических реакций, состоящая из нижней прозрачной пластины, на верхней части которой находится канал прямоугольной формы, на поверхность которого нанесен слой отражающего материала, поверх которого нанесен слой катализатора, и верхней отражающей пластины, скрепленных с помощью нижней и верхней крепежных пластин, выполненных так, что в

нижней прозрачной пластине расположены сквозные отверстия для подачи субстратов реакции и отведения ее продуктов, причем отверстия для подачи субстратов реакции и отведения ее продуктов расположены по разные стороны от центральной оси канала, верхняя прозрачная пластина выполнена из гибкого упругого материала, и на ее нижнюю поверхность нанесен слой отражающего материала, а торцы канала, образованного двумя упомянутыми пластинами, герметично заглушены с помощью упругого материала, при этом нижняя крепежная пластина имеет отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, крепежные отверстия, и на ее поверхности установлено два магнита с возможностью регулировки их положения в плоскости нижней крепежной пластины, а верхняя крепежная пластина содержит отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, прижимной вал, который выполнен с возможностью совершения давления на верхнюю

прозрачную гибкую пластину и также содержит отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, при этом один конец верхней крепежной пластины соединен стойкой с нижней крепежной пластиной с возможностью регулировки угла между плоскостями крепежных пластин в горизонтальной плоскости, а другой конец верхней крепежной пластины находится в механическом контакте с дифференциальным винтом, закрепленным на нижней крепежной пластине с помощью кронштейна, для обеспечения регулировки горизонтального положения верхней крепежной пластины. Техническим результатом предлагаемой полезной модели является создание проточной ячейки для проведения химических реакций, которая позволяет повысить эффективность проведения химических реакций, протекающих в жидкой фазе,

в условиях резонанса собственной электромагнитной моды отражающих структур предлагаемой проточной ячейки и электронными или колебательными переходами молекул субстратов реакции и/или катализатора реакции, иммобилизованного в проточной ячейке, и пространственной ориентации дипольного момента молекул субстратов, в комплексе с поступлением субстратов и отведением продуктов реакции в заданном направлении в проточной ячейке, а также обеспечить универсальность проточной ячейки, то есть, ее применимость для проведения различных реакций за счет конструкции проточной ячейки, выполненной с возможностью изменения и точной подстройки собственной электромагнитной моды проточной ячейки в ходе протекания химических реакций. 8 з.п. ф-лы, 1 ил.



Фиг. 1

Предлагаемая полезная модель относится к области прикладных исследований, направленных на изучение и оптимизацию условий протекания химических реакций, например изменение их скорости или смещение химического равновесия в сторону определенных продуктов реакции, или позволит проводить реакции в более щадящих условиях, для снижения вредных выбросов в атмосферу. Кроме того, описанная проточная ячейка может применяться для более дешевого и эффективного получения или утилизации и переработки химических соединений.

Известно устройство для реализации способа модификации свойств молекул образца, которое описано в патенте [1]. Известное устройство включает в себя резонаторную ячейку, образованную плоской и сферической отражающими структурами, расстояние между которыми можно устанавливать с высокой точностью в широком диапазоне, что позволяет подобрать значение собственной электромагнитной моды резонаторной ячейки для достижения условия резонанса с электронными или колебательными переходами молекул исследуемого вещества. К недостаткам известного устройства стоит отнести то, что оно в силу своих конструктивных особенностей подходит для исследовательских целей и предназначено для работы с образцами в твердом агрегатном состоянии или для микроскопических капель.

Устройство проточной ячейки для проведения химических реакций, описанное в патенте [2], было выбрано в качестве прототипа. Известная проточная ячейка состоит из двух параллельных прозрачных пластин, на поверхности нижней пластины содержится канал прямоугольной формы, покрытый тонким слоем отражающего материала и катализатора, а на поверхность верхней пластины, нанесен тонкий слой отражающего материала. Пластины располагаются отражающими сторонами друг к другу и фиксируются с помощью двух крепежных пластин, которые имеют отверстия для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, образованной двумя прозрачными пластинами. Кроме того, нижняя крепежная пластина содержит хотя бы один магнит для создания магнитного поля внутри проточной ячейки. К недостаткам известного решения относится то, что расстояние между отражающими поверхностями проточной ячейки, а соответственно и собственная электромагнитная мода проточной ячейки задаются на этапе ее изготовления и не могут поддаваться тонкой настройке для оптимизации параметров реакции. Кроме того, стоит отметить, что изготовить подобную проточную ячейку с заданными параметрами точности и добиться параллельности отражающих структур по всей площади прямоугольного канала довольно трудно, что обуславливает тот факт, что собственная электромагнитная мода проточной ячейки может быть различная в разных участках канала. А если поверхность канала выполнена не строго параллельно поверхности основания нижней пластины, то условие создания микрорезонатора может выполняться только в отдельных участках проточного канала или не выполняться вообще, что негативно скажется на эффективности протекания химической реакции.

Техническим результатом предлагаемой полезной модели является создание проточной ячейки для проведения химических реакций, которая позволяет повысить эффективность проведения химических реакций, протекающих в жидкой фазе, в условиях резонанса собственной электромагнитной моды отражающих структур предлагаемой проточной ячейки и электронными или колебательными переходами молекул субстратов реакции и/или катализатора реакции, иммобилизованного в проточной ячейке, и пространственной ориентации дипольного момента молекул субстратов, в комплексе с поступлением субстратов и отведением продуктов реакции в заданном направлении в проточной ячейке, а также обеспечить универсальность проточной ячейки, то есть,

ее применимость для проведения различных реакций, за счет конструкции проточной ячейки, выполненной с возможностью изменения и точной подстройки собственной электромагнитной моды проточной ячейки в ходе протекания химических реакций.

Технический результат достигается тем, что предложена проточная ячейка для проведения химических реакций, состоящая из нижней прозрачной пластины, на верхней части которой находится канал прямоугольной формы, на поверхность которого нанесен слой отражающего материала, поверх которого нанесен слой катализатора, и верхней отражающей пластины, скрепленных с помощью нижней и верхней крепежных пластин, выполненных так, что в нижней прозрачной пластине расположены сквозные отверстия для подачи субстратов реакции и отведения ее продуктов, причем отверстия для подачи субстратов реакции и отведения ее продуктов расположены по разные стороны от центральной оси канала, верхняя прозрачная пластина выполнена из гибкого упругого материала, и на ее нижнюю поверхность нанесен слой отражающего материала, а торцы канала, образованного двумя упомянутыми пластинами, герметично заглушены с помощью упругого материала, при этом нижняя крепежная пластина имеет отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, крепежные отверстия, и на ее поверхности установлено два магнита с возможностью регулировки их положения в плоскости нижней крепежной пластины, а верхняя крепежная пластина содержит отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, прижимной вал, который выполнен с возможностью совершения давления на верхнюю прозрачную гибкую пластину и также содержит отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, при этом один конец верхней крепежной пластины соединен стойкой с нижней крепежной пластиной с возможностью регулировки угла между плоскостями крепежных пластин в горизонтальной плоскости, а другой конец верхней крепежной пластины находится в механическом контакте с дифференциальным винтом, закрепленным на нижней крепежной пластине с помощью кронштейна, для обеспечения регулировки горизонтального положения верхней крепежной пластины.

Для прохождения ряда химических процессов синтеза или разложения нужно преодолеть энергию активации реакции. Для снижения энергии активации, и как следствия увеличения эффективности или селективности реакции в пользу определенных продуктов, как правило, применяются различные катализаторы, однако существуют подходы по изменению энергии активации реакции отличные от применения катализаторов или внешних источников энергии. Один из таких подходов состоит в проведении химических реакций в специальных резонаторных проточных ячейках, в которых достигается условие резонанса между собственной электромагнитной модой резонаторной ячейки и электронными и/или колебательными переходами молекул субстратов или катализаторов реакции (так называемое условие резонансной сильной связи), вследствие чего происходит расщепление энергетических уровней химических связей между атомами субстратов, что приводит к снижению энергии активации реакции или смещает реакцию в сторону определенных продуктов. Основная техническая трудность связана с изготовлением проточной ячейки с четко заданным расстоянием между отражающими структурами, которое определяет собственную электромагнитную моду проточной ячейки. Предлагаемая конструкция проточной ячейки, в которой одна из отражающих структур выполнена в виде прозрачной пластины из гибкого упругого материала, позволяет с высокой точностью настраивать расстояние между отражающими структурами за счет изменения прогиба гибкой прозрачной пластины с помощью дифференциального винта, который позволяет изменять силу давления

прижимного вала на гибкую прозрачную пластину с нанесенным слоем отражающего материала. Путем выбора длины плеча верхней крепежной пластины можно добиться изменения расстояния между двумя отражающими структурами от нескольких десятков до сотен нанометров, при этом высокая точность задания конкретного расстояния доступна благодаря применению дифференциального винта. Это позволяет отказаться от сложных прецизионных операций изготовления каналов заданной глубины в нижней прозрачной пластине, а также позволяет модифицировать собственную электромагнитную моду проточной ячейки в ходе проведения химической реакции, чтобы добиться оптимальных параметров химической реакции, или использовать проточную ячейку для химических реакций с различными субстратами и катализаторами, изменяя ее собственную электромагнитную моду. Кроме того, в случае, когда одна отражающая поверхность имеет плоскую форму, а вторая выгнута ей на встречу всегда существует линия, вдоль которой выполняется условие параллельности отражающих структур. В отличие от случая, когда проточная ячейка образована наложением двух плоских отражающих структур друг на друга, когда параллельность может быть достигнута только в том случае, если поверхность дна канала выполнена идеально в одной плоскости с верхней гранью подложки. Расположение отверстий для подачи субстратов реакции и отверстий для отведения продуктов по разные стороны от центра продольной плоскости канала обеспечивает, что компоненты реакции обязательно проходят через плоскость, в которой выполняется условие взаимной параллельности двух отражающих структур. В то же время, если бы эти отверстия располагались в торцах проточного канала, как в прототипе, существовала бы возможность того, что часть компонентов реакции не попадет в зону выполнения условия сильной связи и соответственно коэффициент полезного действия (КПД) будет снижен. Так как скорость превращения в химической реакции составляет порядка фемтосекунд, то даже кратковременного попадания субстратов реакции в место, где выполняется условие сильной связи достаточно для реагирования конкретных молекул. Для повышения КПД в процессе реакции можно кратковременно несколько раз инвертировать направление потока подачи субстратов и отведения продуктов реакции, чтобы молекулы субстратов несколько раз оказались в месте выполнения условий сильной связи. Торцы проточного канала заглушены упругим материалом, позволяющим герметизировать торцы канала и не препятствующим перемещению и изгибу верхней отражающей структуры. Повышение среднего дипольного момента ансамбля молекул образца позволяет увеличить силу связи с собственной электромагнитной модой проточной ячейки, что позволяет усилить расщепление энергетических уровней молекул субстрата и соответственно более сильно изменить энергию активации реакции. Для этого в конструкции проточной ячейки применены магниты, изменяя положение которых можно варьировать направление и напряженность магнитного поля внутри проточной ячейки.

Возможен первый частный случай, когда глубина канала составляет от 3 нм до 2 мкм.

Возможен второй частный случай, когда толщина слоя отражающего материала составляет от 1 нм до 50 нм.

Возможен третий частный случай, в котором в качестве отражающего материала применяют пленки металлов и/или фотонные структуры.

Возможен четвертый частный случай, когда слой отражающий материал покрыт прозрачной пленкой толщиной от 10 нм до 200 нм.

Возможен пятый частный случай, в котором фотонные структуры представляют

собой диэлектрик из органического или неорганического материала.

Возможен шестой частный случай, в котором в качестве слоя катализатора применяются благородные металлы, полупроводники, неорганические соединения, а также органические соединения, например, белки, иммобилизованные на поверхности отражающего материала.

Возможен седьмой частный случай, когда магниты закреплены на поверхности нижней крепежной пластины с возможностью регулировки их положения относительно канала проточной ячейки, в продольном, поперечном, а также вертикальном направлениях.

Возможен восьмой частный случай, в котором в качестве упругого материала для заглушения торцов проточного канала применен парафин, силикон, пластилин, резина, губчатые или вспененные структуры, обработанные герметизирующими и клеящими составами.

На фиг. 1 представлен конкретный пример проточной ячейки для проведения химических реакций. Цифрами обозначены следующие элементы: нижняя прозрачная пластина - 1; канал - 2; отражающий материал, нанесенный на поверхность канала - 3; слой катализатора - 4; верхняя прозрачная пластина - 5; отражающий материал, нанесенный на верхнюю прозрачную пластину - 6; упругий материал, заглушающий торцы канала - 7; сквозное отверстие для подачи субстратов реакции - 8; сквозное отверстие для отведения продуктов реакции - 9; нижняя крепежная пластина - 10; отверстие для прохождения электромагнитного излучения в нижней крепежной пластине - 11; отверстия для крепления нижней крепежной пластины - 12; магнит - 13; крепление магнита - 14; стойка - 15; верхняя крепежная пластина - 16; отверстие для прохождения электромагнитного излучения в верхней крепежной пластине - 17; кронштейн - 18; дифференциальный винт - 19; прижимной вал - 20; отверстие для прохождения электромагнитного излучения в прижимном вале - 21.

Функционирование предлагаемой проточной ячейки продемонстрировано на примере реакции разложения этанола. В нормальных условиях реакция разложения этанола на этилен и воду является эндотермической реакцией, требующей разогрева реакционной смеси до 300°C и применения оксида алюминия в качестве катализатора. Была применена проточная ячейка следующей конструкции: в качестве верхней прозрачной пластины использована плоская пластина из поликарбоната размером 12×36 мм и толщиной 400 мкм, с нанесенным слоем из серебра толщиной 50 нм; в качестве нижней прозрачной пластины использовано плоское покровное стекло размером 12×36 мм и толщиной 2 мм, на поверхности которого изготовлен проточный канал длиной 36 мм, шириной 8 мм и глубиной 5 мкм. На поверхность канала нанесен слой серебра толщиной 50 нм, а поверх него слой оксида алюминия толщиной 10 нм. На нижней крепежной пластине, выполненной из поликарбоната высокой плотности, закреплены два магнита, создающие внутри резонаторной ячейки напряженность магнитного поля равную 0,1 Тл, что необходимо для пространственной ориентации дипольных моментов молекул субстрата в одном направлении. Верхняя крепежная пластина, стойка, кронштейн, а также прижимной вал также изготовлены из поликарбоната высокой плотности. Расстояние от стойки до прижимного вала равно 2 см, а расстояние от стойки до кронштейна равно 20 см, что позволяет в 10 раз увеличить точность позиционирования прижимного вала с помощью дифференциального винта и обеспечить необходимую силу давления без создания избыточного усилия на дифференциальный винт. Торцы проточного канала заглушены с помощью воска. В образованный между отражающими структурами зазор через отверстие в нижней прозрачной пластине было внесено 20 мкл этанола, до тех

пор, пока этанол не стал выступать из отверстия для вывода продуктов реакции. После этого проточная ячейка была установлена на ИК-Фурье спектрометр для задания расстояния между двумя отражающими структурами, с помощью дифференциального винта, при котором расщепление колебательного перехода С-ОН связи в молекуле этанола было максимальным. Затем этанол прокачивали через ячейки с помощью перистальтического насоса со скоростью 10 мкл в минуту, в течение 60 минут при комнатной температуре. Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа. В результате было показано, что в случае, когда максимальное расщепление колебательного перехода С-ОН связи в молекуле этанола было подтверждено спектрометрически КПД составило около $(27 \pm 3)\%$, в то время как изменение расстояния между отражающими структурами на расстояние порядка 130-150 нм в обе стороны от оптимального положения понижает КПД до $(17 \pm 3)\%$. Это свидетельствует о том, что только прецизионная установка расстояния между отражающими структурами может обеспечить максимальный КПД, и даже смещение на расстояние порядка 130-150 нм обеспечивает значительное снижение КПД, вызванное снижением расщепления энергетического уровня колебательного перехода С-ОН связи в молекуле этанола.

Предложенная проточная ячейка подходит для проведения химических реакций с высокой эффективностью благодаря снижению энергии активации, необходимой для получения различных соединений или разложения субстратов реакции. Благодаря возможности изменения собственной электромагнитной моды резонаторной ячейки можно в ходе проведения реакции или перед ее началом подобрать оптимальное значение собственной электромагнитной моды резонаторной ячейки, а также использовать проточную ячейку для проведения различных реакций, так как ее собственную электромагнитную моду можно плавно изменять без необходимости изготавливать множество проточных ячеек с различными значениями собственной электромагнитной моды. Предложенная проточная ячейка применима как для научных исследований, например, при подборе условий и разработке путей синтеза требуемых соединений, так и для практического применения при условии масштабирования ее размеров.

Источники информации

1. Набиев И.Р., Мочалов К.Е., Ракович Ю.П., Соколов П.М. Довженко Д.С., Мезин А.В. Способ модификации свойств молекул образца и устройство для его осуществления. Патент РФ RU 2666853 C1.

2. Соколов П.М., Довженко Д.С., Самохвалов П.С., Набиев И.Р. Проточная ячейка для проведения химических реакций. Патент РФ RU 195095 U1.

(57) Формула полезной модели

1. Проточная ячейка для проведения химических реакций, состоящая из нижней прозрачной пластины, на верхней части которой находится канал прямоугольной формы, на поверхность которого нанесен слой отражающего материала, поверх которого нанесен слой катализатора, и верхней отражающей пластины, скрепленных с помощью нижней и верхней крепежных пластин, отличающаяся тем, что в нижней прозрачной пластине расположены сквозные отверстия для подачи субстратов реакции и отведения ее продуктов, причем отверстия для подачи субстратов реакции и отведения ее продуктов расположены по разные стороны от центральной оси канала, верхняя прозрачная пластина выполнена из гибкого упругого материала, и на ее нижнюю поверхность нанесен слой отражающего материала, а торцы канала, образованного

двумя упомянутыми пластинами, герметично заглушены с помощью упругого материала, при этом нижняя крепежная пластина имеет отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, крепежные отверстия, и на ее поверхности установлено два магнита с возможностью регулировки их положения в плоскости нижней крепежной пластины, а верхняя крепежная пластина содержит отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, прижимной вал, который выполнен с возможностью совершения давления на верхнюю прозрачную гибкую пластину и также содержит отверстие для прохождения электромагнитного излучения внутрь проточной ячейки, при этом один конец верхней крепежной пластины соединен стойкой с нижней крепежной пластиной с возможностью регулировки угла между плоскостями крепежных пластин в горизонтальной плоскости, а другой конец верхней крепежной пластины находится в механическом контакте с дифференциальным винтом, закрепленным на нижней крепежной пластине с помощью кронштейна, для обеспечения регулировки горизонтального положения верхней крепежной пластины.

2. Проточная ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что глубина канала составляет от 3 нм до 2 мкм.

3. Проточная ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что толщина слоя отражающего материала составляет от 1 нм до 50 нм.

4. Проточная ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве отражающего материала применяют пленки металлов и/или фотонные структуры.

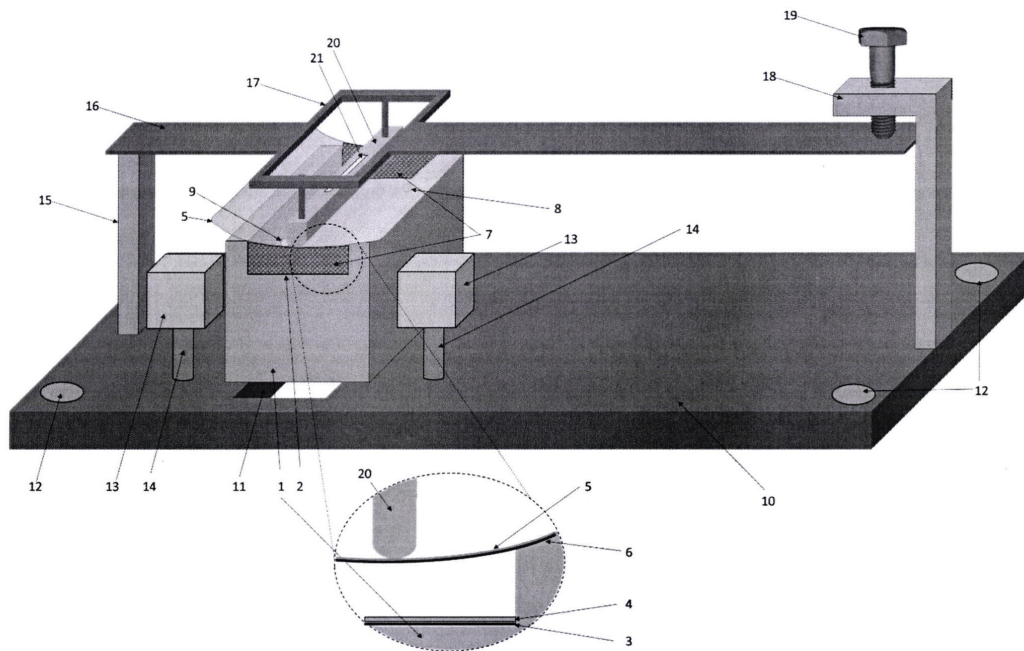
5. Проточная ячейка по пп. 1, 4, отличающаяся тем, что слой отражающий материал покрыт прозрачной пленкой толщиной от 10 нм до 200 нм.

6. Проточная ячейка по п. 4, отличающаяся тем, что фотонные структуры представляют собой диэлектрик из органического или неорганического материала.

7. Проточная ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве слоя катализатора применяются благородные металлы, полупроводники, неорганические соединения, а также органические соединения, например белки, иммобилизованные на поверхности отражающего материала.

8. Проточная ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что магниты закреплены на поверхности нижней крепежной пластины с возможностью регулировки их положения относительно канала проточной ячейки, в продольном, поперечном, а также вертикальном направлениях.

9. Проточная ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве упругого материала для заглушения торцов проточного канала применен парафин, силикон, пластилин, резина, губчатые или вспененные структуры, обработанные герметизирующими и клеящими составами.



Фиг. 1