ПРИМЕНЕНИЯ В ПАТЕНТАХ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Мастер ТРИЗ, кхн В.А. Михайлов,

ОО ТРИЗ-Чебоксары

Мы живём в окислительной среде (в атмосфере, содержащей 21% кислорода), и это существенно как для жизни людей, животных и растений, так и объектов техники. И это – объективная реальность. В приёмы решения творческих проблем недаром Г.С. Альтшуллер включил «Усиление окисления» и применения «Инертной среды», и надо было включить также «Применение восстановления», благодаря которому наша цивилизация перешла от деревянных и каменных орудий труда к их изготовлению из металлов (бронзы и железа) около пяти тысяч лет назад. С развитием науки химии в Х1Х веке и её резким ростом в ХХ веке значительную часть патентов на изобретения составляют ныне химические способы изменения и получения веществ со свойствами, неизвестными среди природных веществ (это патенты класса МПК «С» - химия и металлургия). Приём «окисления» применяет и развивает энергетика (теплотехника и электроэнергетика), применяют в патентах по развитию химических производств, в них окислителем выступают и кислород, и озон, и галогены, и десятки кислород и галоген содержащих соединений. Первые примеры по линии «усиления окисления» состояли в повышении концентрации О2 от 21% к 50 и 100%, в замене газа О2 на жидкий кислород, затем в активации О2 в электрических полях: возбуждённый О2\*, озон О3 и синглетный О2\*s. Возбуждённые формы не стабильны и легко выделяют атомарный О. – он является сильнейшим окислителем.

1. **ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**.

Содержание кислорода О2 в воздухе 21%, остальные его компоненты не участвуют почти в окислительно-восстановительных (окс-ред) реакциях (78% азота N2, 1% аргона, 0,04% СО2, менее 0,001% другие инертные газы He, Ne, Kr, Xe, Rn). Более 10 тысяч лет назад наши предки начали применять горение древесины в кострах, потом в печах для освещения, обогрева, приготовления мясной пищи; для приготовления пищи стали изготавливать и прокаливать в печах керамическую посуду. Для повышения прочности керамики люди повысили температуру прокаливания с помощью дутья воздуха в печи, к увеличению количества тепловой энергии с помощью увеличения скорости горения привлекли для усиления дутья источники энергии: мышцы человека, прирученных животных, вращение водяных колес. Увеличение температуры в печах помогло изобретению металлургии: около 5 тысяч лет люди получили металлы бронзу (с температурой плавления <<1000°C), медь (Тпл=1083°C) и 3 тысячи лет назад железо (Тпл=1530°C). Затем при получении железа стали получать чугун (с Тпл от 1100 до 1500°C и содержанием 4%> С >1%), продувкой воздуха или кислорода избыток С выжигают до 0,1-0,3% и получают сталь. Разные по составу стали являются основным конструкционным материалом нашей цивилизации.

Ещё 250 лет тому назад люди не знали такое вещество, как кислород О2, хотя они им пользовались (жили, обогревались огнём с помощью воздуха – природной смеси газов атмосферы Земли, созданной много миллионов лет назад растениями и водорослями). В Х1Х веке изобрели способы повышения концентрации О2, а в ХХ веке стали получать и применять на практике почти чистый кислород как газ, так и жидкий О2. Эта практика позволила автору ТРИЗ Альтшуллеру в 60-е гг. ХХ в. внести в список основных приёмов разрешения ТП [ 1] приём 38 «применение сильных окислителей» на примерах усиления реакций окисления воздухом при повышении в нём концентрации О2 и при возбуждении этих молекул действиями электрических и световых полей. Ю. Саламатов [ 4] собрал патенты по получению и применениям нестабильных молекул озона О3 и синглетного кислорода О2\*. А изобретательский приём 13 «принцип наоборот» подсказывает, что раз есть приём «усиления», то в других процессах необходим приём «ослабления» вплоть до «исключения», и автор ТРИЗ закономерно включил также приём 39 «применение нейтральной среды», т.е. без кислорода. То были первые химические эффекты (ХЭ), выявленные Г. Альтшуллером [ 1] из практики изобретательства. Химикам известны и другие ХЭ из раздела окислительно-восстановительные реакции (их классифицируют по величинам окс-ред-потенциалов от -3 до +3 В): 1) для окисления используют кроме О2 несколько десятков окислителей простых и сложных веществ: газов, жидкостей или растворов и твёрдых тел, 2) иногда требуется ослабление окисления, когда кислород воздуха оказывается слишком сильным окислителем, 3) начиная с получения металлов много тысяч лет назад люди широко используют восстановительные процессы, противоположные окислительным реакциям, и 4) поскольку окс-ред-ХЭ трудно управлять, с Х1Х века люди всё шире стали разрабатывать электрохимические процессы: катодного восстановления металлов и получения сплавов, анодного окисления металлов и примесей органических соединений и процессы электролиза с переменным током.

Таблица 1

Примеры применений процессов окисления кислородом О2

|  |  |
| --- | --- |
| ХЭ, (код), | Примеры технических решений (№ патента) |
| 1oO: усиление окисления О2 (c01O) повышением содержания кислорода и давления воздуха, Г. Альтшуллер [1, 3],  (1973) | 1.1 Интенсификация процессов в металлургии стали увеличением содержания кислорода в воздухе дутья (SU 254536):  **C / S + O2 =(t)=> CO / SO2**  - *уменьшен недостаток*: длительность выжигания примесей в расплаве стали;  1.2 повышение качества и производительности плазменно-дуговой резки стали в чистом кислороде (SU 185418), повышение температуры плазмы;  - *устранен расход (потери)* энергии на нагрев азота воздуха;  1.3 получение пирофосфата титана действием хлорида фосфора и кислорода (SU 380538):  **TiO2 + 2 PCl3 + O2 =(t)=> TiOP2O6 + 3 Cl2** |
| RU 2373298 (2015), (c01oO) | 1.4 растворение меди из халькопирита в серной кислоте при действии кислорода:  **{CuS}hd + O2 + H2SO4 ==> {CuSO4}sl + H2SO4**  - *устранено выделение* вредного газа (H2S). |
| RU 2174562 (2015), (c01oO) | 1.5 способ извлечения никеля и кобальта в солянокислый раствор при действии кислорода под давлением:  **{NiO/CoO}h + HCl + O2 =(P)=> {NiCl2 + CoCl2}sl + H2O**  - *ускорение реакции растворения.* |
| RU 2120486 (2015),  (c01oO) | 1.6 растворение золота из руды серной и азотной кислотами при продувке воздухом под давлением до 7 атм.:  **Au + O2 + HNO3 ==> HAu(NO3)4**  - *ускорены процессы* повышением концентрации кислорода. |
| RU 2263670 (2015),  (c01oO, c57kt) | 1.7 окисление пара этилена до окиси этилена кислородом на катализаторе с серебром: **{3 C2H4 + O3 =(kt=Ag)=> 3 C2H4O}gs**  - два ХЭ (повышение концентрации О2 и применение катализа)*обеспечили повышение выхода продукта.* |

Примеры 1.3 – 1.7 показывают, что и в настоящее время всё ещё применяют изобретатели О2 воздуха для повышения эффективности химических процессов.

1. **ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ ВОЗДУХА**.

При действии на поток воздуха или кислорода электрических разрядов часть молекул О2, поглощая энергию электрического поля, превращается в малоустойчивые молекулы озона О3, которые со временем распадаются:

**3 О2 + Qel =(+E)=> 2 О3 =(τ, fall to piece)=> 2 О. + 2 О2 ==> 3 О2 + Qт**.

Молекулы озона, поглотившие квант энергии (Qel) электрического поля, существуют недолго (несколько часов) и распадаются с выделением атома (О.), последний в свободном состоянии существует лишь микросекунды и является химически очень активным, окисляя при любой температуре всё, что может окисляться, или с другим таким же атомом образует О2 и выделяет поглощённый квант энергии в виде теплоты реакции распада озона (Qт). Озон применим во многих случаях для очистки от органических веществ-примесей воздуха (газа), жидкостей (воды) и поверхности твёрдых тел. Уже к 1988 г, как показано в примерах 2.1 – 2.2 [ 3] табл. 2, было выявлено много примеров применений окисления озоном. А примеры 2.3 – 2.19 показывают, что и в настоящее время озон находит широкое применение прежде всего в процессах очистки объектов от окисляемых вредных примесей в воздухе и в жидкостях, а также в более сложных химико-технологических процессах (как в примерах синтезов: 2.20 и 2.21).

Таблица 2

Примеры реакций окисления озоном O3

|  |  |
| --- | --- |
| ХЭ, (код) | Технические решения (патенты) |

|  |  |
| --- | --- |
| 1oz, окисление озоном (c01oz), Ю.П. Саламатов [3], (1988) | 2.1 Обработка питательной воды энергетических установок воздухом с озоном (SU 771026):  **CxHyOz + (2x+y/2)/3 O3 =(watter)=> xCO2 + (y/2-z)/3 H2O**  - *ускорение очистки воды от органических токсичных веществ*;  2.2 очистка от органических примесей воздуха и сточных вод действием озона (SU 513013, 592761, 607785. FR 2267985, DE 1517634, US 2833786, 4434086):  **CxHyOz + (2x+y/2)/3 O3 =(gas/watter)=> xCO2 + (y/2-z)/3 H2O** |
| RU 98100851, (1998) | 2.3 очистка воды от нефти сначала сорбентом и доочистка действием озона**:**  **{CxHy}aq + (2x+y/2)/3 O3 = => x CO2 + y/2 H2O**  - *ускорение и улучшение очистки* воды от примесей органики - двумя ХЭ. |
| RU 2336345, (2015) | 2.4 растворяют медь из сульфидной руды в серной кислоте при действии озона в присутствии ионов Fe(3+) без образования H2S:  **{CuS}hd + O3 + H2O =( H2SO4 +Fe3+)=> {CuSO4}aq**  - *ускорение процесса и повышение качества продукта* - двумя ХЭ |
| RU 2200193, (2015) | 2.5 Очистка жидкости от вредной примеси формальдегида (RU 2196147, 2200192, 2200193):  **{H2CO}aq + O3 = => H2O + CO2 + O2**  - *ускорение и улучшение очистки* от примеси. |
| RU 2550189 (2015)  (c01oz, 10s)  OO oz kt ww | 2.6 Способ обезвреживания циансодержащих растворов и пульп: очистки цианид- и роданидсодержащих сточных вод и может быть использовано для обезвреживания жидкой фазы цианидного выщелачивания благородных металлов из руд и отходов. Способ заключается в перемешивании таких растворов и пульп с пероксидом водорода и газовой озоно-кислородной смесью с концентрацией озона более 160 г/м3, при соотношении озона и пероксида водорода 1,5:1, pH 11-12, t= 45-50°C, в присутствии ионов меди (не менее чем 1:8 к цианиду и роданиду).  **2 CN- /SCN- + 3 O3 + 2 H2O2 =(kt= 0,12 Cu2+)=> N2 + 2 CO2 +**  **+ 2 H2O /+ 2 SO2**  - повышение скорости и эффективности обезвреживания циансодержащих растворов и пульп (H2O2 инициирует разложение O3 с образованием более сильного окислителя - «пероксона», содержащего ОН-радикалы (ОН\*), окислительный потенциал которых в 2 раза больше, чем у Cl2, *снижение расхода реагентов и затрат электроэнергии, повышение экономичности процесса* - двумя ХЭ (разными реагентами: О2 и Н2О2 и катализатором). |
| 2015, (c01oz) | 2.7-2.10 ПОЛУЧЕНИЕ ОЗОНА и устройства для этого RU 2545305, RU 2555659, RU 2568703, RU 2013150179 (2015). |
| 2015,  (ecology processes) | 2.11-2.14 ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА: для хранения зерна RU 2543541, RU 2556703, RU 2013139500, RU 2013157018 (2015);  2.13-2.17 для очистки воды RU 2543898, RU 2553949, ; очистки от цианидов RU 2550189, от нитроэфиров RU 2571760, для воды при большем времени сохранения озона в воде RU 2014111067;  2.18-2.19 - для дезинфекции помещений RU 2554743, 2561872. |
| 2015, (c nn oz, ox snt) | 2.20 Применения в технологии наноматериалов RU 2569096,  2.21 в окислительном органическом синтезе RU 2014104252. |

В примере 2.3 два ХЭ применены последовательно, в примерах 2.4 (два ХЭ) и 2.6 (три ХЭ) использованы одновременно. В задачах очистки воды озон быстро действует по удалению примесей, но он быстро распадается и перестаёт защищать очищенный объект при дальнейших контактах с источниками примесей. В примере 2.16 вводят антикатализатор (ингибитор) озона, который увеличивает продолжительность защитного действия озона на воду.

**ОКИСЛЕНИЕ ГАЛОГЕНАМИ И ИХ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Галогены и их кислородные соединения применяют в качестве окислителей, ориентируясь на **ряд усиления окислительных свойств** – увеличение их окс-ред-потенциалов: от 0,54 (I2/I-), 1,09 (Br2/Br-), 1,59 (HBrO/Br2), 1,39 (Cl2 /Cl-), 1,49 (HClO/Cl-), до 2,87 (F2/F-). {Потенциалы ионизации атомов / молекул простых веществ: I / I2 ( 10,4 / 9,3), Br / Br2 ( 11,8 / 10,6), Cl / Cl2 ( 13,0 / 11,5), O / O2 ( 13,6/ 14,0), F2 ( 17,4V)}.

**I2, KI3, H5IO6, Br2, Cl2, HClO4, HClO3, ClO2, HOCl, HBrO, Cl2\*, Cl., F2, BrF5, XeF4, F2\* /** Здесь: Йод, йодная кислота, бром, хлор, хлорная и хлористая кислоты, диоксид хлора, хлорноватистая и бромноватистая кислоты, активированный и атомарный хлор, фтор, пента-фторид брома, тетрафтор ксенон, активированный фтор – записаны в порядке возрастания окислительной активности. Слабый окислитель йод используют в медицине за очистки от бактерий живых тканей у животных (для этой цели используют также разбавленные водные растворы перекиси водорода) – другие более активные окислители для живых тканей вредные (отметим, что в медицине используют также разбавленные водные растворы перманганата KMnO4, хотя он сильный окислитель, но он быстро восстанавливается в твердый оксид MnO2, который менее активен и практически не растворим).

Хотя озон быстрее очищает воду от вредных примесей и бактерий, но он не может долго защищать очищенную воду, т.к. слишком быстро разлагается, поэтому ранее предпочитали очищать воду хлором, более длительно сохраняющемся в растворе; а в последние годы стали применять для очистки воды гипохлорит натрия NaOCl – он в воде немного более устойчив, чем озон, и менее вреден, чем хлор.

Таблица 3.

Применения галогенов как окислителей

|  |  |
| --- | --- |
| ХЭ, (код) | Технические решения |

|  |  |
| --- | --- |
| 1og: окисление галогенами или их соединениями (c01og), [4],  SU 380583, | 3.1 Упрощение синтеза пентафтор брома (с уменьшением потерь фтора) процесс проводят в тлеющем электроразряде:  **{Br2\* + 5 F2\* + Qel}gs =(Electric-field)=> {2 BrF5}**  - прямой синтез происходит при высокой температуре и с большим перерасходом дорогого фтора на коррозию аппаратуры – ТП: если смесь газов Br2  и F2 нагреть до 300°С, то можно получить требуемый продукт BrF5 , но при таких условиях почти нет материалов для аппаратуры, они быстро корродируют и разрушаются, и имеет место большой перерасход дорогостоящего фтора; Разрешение ТП за счёт активации молекул в электрическом поле при низкой температуре и малом давлении (Т≤-50°С, Р≤0,1 бар), в этих условиях активированные молекулы не успевают долететь до стенок реактора; синтез в электрополе происходит с минимальными потерями фтора,*увеличивается продолжительность**работы аппаратуры.* |
| RU 2255127 (2015) | 3.2 Способ извлечения из руды: медь растворяют при окислении железом(3+), остатки меди и золото окислением оксидом хлора:  **CuS + {H2SO4 + Fe3+}aq ==> {CuSO4 + FeSO4}aq;**  **Au + ClO2 + Н2О ==> НAuCl4**  - *ускорение процесса, устранение**вреда H2S, повышение степени извлечения.* |
| RU 2221881 (2015) | 3.3 Извлечение Ni, Co, Cu из сульфидной руды действием серной кислоты и хлора при обычном давлении без вреда газа H2S:  **{MeS}hd + {H2SO4 + Cl2}aq =(P= 1 bar)=> {MeSO4 + MeCl2}aq**  - *ускорение процессов и увеличение полноты извлечения*. |
| RU 2064437 (2015) | 3.4 Способ извлечения осмия из раствора серной кислоты действием раствором хлора в тетрахлориде углерода или хлороформе:  **{Os(SO4)2 + H2O}aq + {Cl2}chcl3 ==> {OsO4}gs + {H2SO4 + HCl}aq**  - *получение из отработанного раствора ценного компонента путём перевода его в газовую фазу (пар) или в раствор в тетрахлоруглероде – улучшение процесса переработки руды*; |
| сб. Менделе-евский съезд – Казань: изд. Наука, 2007, т.4, с.122 | 3.5 Для определения следов анилина в воде (от 0,01 мкг/л) предложена реакция бромирования до триброманилина, затем продукт определяют методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата:  **2 C6H5NH2 + 3 Br2 ==> 2 Br3C6H2NH2**  - *броманалин обеспечивает улучшение чувствительности определения анилина.* |

Примеры 3.1 – 3.5 используют галогены Br2\*, Cl2, OCl2 для ускорения реакций с получением качественных продуктов, а в примере 3.1 для этого использована активация молекул в электрополе.

**ОКИСЛЕНИЕ РАСТВОРАМИ**

Для управления окс-ред реакциями, улучшения перемешивания реагентов, уменьшения большой скорости реакций с целью повышения качества продуктов используют растворение реагентов в жидкости (чаще всего в воде). Применение растворов помогает добиться однородности смеси реагентов и одинакового протекания реакций во всех точках реактора за счёт одинаковой концентрации реагентов. Скоростью реакций управляют на основании закона действия масс и с учётом механизма реакций: в реакциях первого порядка (n) скорость реакции пропорциональна концентрации реагента, в реакциях второго порядка скорость пропорциональна квадрату концентрации. На скорость реакции влияет также температура жидкости-среды: как правило, скорость возрастает при увеличении температуры по экстпоненте:

*V*2 = *V*1x *n* x *exp*[(*t2-t1*)/10] . (n= 1 или 2, или дробная величина)

На скорость реакции существенно влияет также жидкость среды (прежде всего потому, что среда влияет на растворимость реагентов, влияет также и сольватация реагента жидкостью).

Таблица 4.

Примеры окс-ред-реакций в растворах

|  |  |
| --- | --- |
| ХЭ, (код) | Технические решения (патенты) |

|  |  |
| --- | --- |
| 1os: (c01os) растворами HNO3, H2O2, K2CrO4, KMnO4 [4];  SU 370171 | 4.1 Для окисления NO до NO2 и повышения концентрации NO2  вместо воздуха, содержащего N2, применили 60% раствор HNO3, реакцию: **{2 NO + O2 + N2}gs ==> {2 NO2 + N2}gs** заменили на:  **{NO}gs + {HNO3}lq =(liquid)=> {2 NO2}gs + {H2O}lq**,  - разрешено противоречие: *воздух самый доступный окислитель, но он сильно разбавляет азотом продукт газ двуокись азота, а это не допустимо для получения 100%-ной азотной кислот*{HNO3}lq. |
| SU 379081 | 4.2 получение хлора из соляной кислоты действием 90% H2O2 при понижении давления по реакции:  **{2 HCl + H2O2}lq ==> {Cl2}gs + {2 H2O}lq**  - *повышение концентрации Н2О2 и понижение давления увеличили степень превращения (выход продукта) в хлор* |
| RU 2105296,  (2015) | 4.3 Способ определения нитрит-иона в растворе основан на окислении им йодида до йода, экстракции йода током N2, Ar и поглощении йода раствором сульфита натрия:  **{HNO2 + 2 HI}lq ==> {I2}gs + {H2O + NO}lq**  - *увеличение чувствительности определения*. |
| RU 2099280,  (2015) | 4.4 Получение серы из сероводорода из газового потока при контакте с раствором диалкилнафтохинона и амина-катализатора:  **{H2S}gs + {R2C10H4O2}lq =(kt=RNH2) ==> {S}hd + {R2C10H4(OH)2}lq**  - *подобран оптимальный окислитель хинон, улучшена очистка газа от сероводорода*. |
| RU 2003 134293,  (2015) | 4.5 Получение фенола из бензола окислением 50% Н2О2 в присутствии катализатора силиката титана:  **C6H6og + Н2О2 =(kt)=> C6H5OH**  - *увеличены полнота и скорость процесса*. |
| Колтунов В.С. Кине-тика окс.-восстан. реакций – М., 1965 | 4.6 Для извлечения из растворов ТВЭЛ АЭС в азотной кислоте ценных продуктов U, Np и Pu их окисляют до ионов UO22+, NpO22+ и PuO22+ в горячем азотнокислом растворе добавлением K2CrO4:  **UO2(NO3)2 + NpO2NO3 + Pu(NO3)4 + K2CrO4 =(HNO3, t)=>**  **=> UO2(NO3)2 + NpO2(NO3)2 + PuO2(NO3)2 + Cr(NO3)3**;  - *увеличена* *полнота извлечения и очистка ценных элементов* (U, Np, Pu) из облучённых ТВЭЛ АЭС на радиохимическом заводе |
| RU 2539597, (2015) | 4.7 Способ приготовления и обработки фторопластовых деталей перед склеиванием, заключающийся в обработке фторопласта, отличающийся тем, что обезжиренные детали обрабатывают в горячем (80-100°C) водном растворе калия марганцовокислого и хлорной кислоты, приготавливаемого путем растворения в горячей воде указанных материалов при соотношении компонентов, г: вода – 500, KMnO4 – 70, HClO4 (70%) – 180, с промывкой в холодной воде и протиркой:  **CxHyOzNw + KMnO4 + HClO4 => CO2 + H2O + N2 +**  **+ Mn(ClO4)2 + KClO4 ;**  - *быстрое и полное удаление вредной примеси* CxHyOzNw. |
| RU 2564922  (2015), (c01os) | 4.8 Дезинфекция и стерилизация различных предметов и поверхностей композицией порошка из производных надуксусной кислоты с размером частиц не более 500 мкм и труднорастворимого в воде активатора пероксида водорода (служит источником ацето-групп), и растворимого носителя. Порошок смешивают с водным раствором пероксида водорода с pH = 6-8. Смесь позволяет быстро дезинфицировать предметы и увеличить срок годности полученной композиции:  **CxHyOzNw + H2O2 =(RCH2CO(OO)Na)=> CO2 + H2O + N2** .  - *разрешено противоречие между быстрой дезинфекцией и требованием длительного хранения композиции*. |
| RU 2566727  (2015) | 4.9 Пароперекисный способ дезинфекции одежды от спор микро-организмов прогревом паром до 99°C 5 мин и обработкой паро-перекисной смесью при 99°C 15 мин. Пароперекисную смесь получают инжекцией в дезинфекционную камеру водным насыщенным паром 10% раствора перекиси водорода. Изобретение позволяет одновременно обрабатывать разные материалы и изделия из них *без ухудшения их свойств и также сократить продолжительность обеззараживания*. |
| RU 2567313  (2015) | 4.10 Способ утилизации мышьякорганических веществ, содержащих 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазин (адамсита - ОВ) взаимодействием с пероксидом кальция в водной среде в присутствии катализатора - хлорида четвертичного триалкиламмония при 50°C с образованием арсената кальция и дифениламина. Массу обрабатывают едким натром, отделяют на фильтре водный раствор арсената натрия. Осадок, содержащий дифениламин и гидроокись кальция, обрабатывают для разделения изопропиловым спиртом. Гидроокись кальция используют для получения пероксида кальция. Способ обеспечивает *высокую степень конверсии адамсита* при низкой температуре с *получением продуктов, представляющих хозяйственный интерес* по реакции:  **ClAs(C6H4)2NH + CaO2 =(kt=R3NHCl)=> CaHAsO4 + Ph2NH** :  **CaHAsO4 + NaOH ==> {Ca(OH)2}hd + {Na3AsO4}sln .** |
| RU 2567749,  (2015),  (c01os) | 4.11 *Синтезы* алкиленоксидов при действии растворов перекиси водорода трёх ступенчатым его действием на алкены:  **R-CH=CH2 + H2O2 =(kt)=> RCH-O-CH2** .  На 1- и 2-й ступенях продукт отделяют и раствор с Н2О2 используют на следующих ступенях, добиваясь 98% использования перекиси. |
| RU 2014 106676  (2015) | 4.12 Способ производства органической кислоты из биомассы с помощью окислителя, выбранного из группы, состоящей из пероксида водорода (H2O2), трет-бутилгидропероксида (C4H9-OOH), озона (O3), гипохлорита натрия (NaOCl) и хлорита натрия (NaClO3) и их водных растворов по реакции:  **RCHO / RCH2OH + ROOH =(bekt)=> H2NCH2COOH + RH** .  (R – алкил, алкенил или другой органический радикал с одной свободной валентностью). |
| RU 2537318 (2015) | 4.13 Способ получения органических пероксидов, производных кетонов, а именно, способу получения кетотетраоксанов общей формулы (1):  **CH3CO(CH2)2-C(-CH2C6H4-pR)<ccl(CH3C<(OO)2>CCH3)>** ,  где R=Н, CH3 или NO2, путем взаимодействия трикетонов общей формулы (II): pR-C6H4-CH2C(-COCH3)2(CH2)2COCH3  с пероксидом водорода в присутствии фосфорномолибденовой кислоты (kt= ФМК) в среде смеси четыреххлористого углерода с диэтиловым эфиром при комнатной температуре и мольном соотношении: трикетон : ФМК : H2O2 = 1:(0,3-0,5):(2,5-3,5).  **pR-C6H4-CH2-C(-COCH3)2\_(CH2)2COCH3 + H2O2 =>**  **=(H3PMo12O40.nH2O, CCl4-Et2O)=> (1)**  *- улучшен синтез, подобран катализатор*. Полученные соединения применяют как инициаторы полимеров, и как антипаразиты. |
| RU 2539380  (2015) | 4.14 Изобретён отбеливатель кровоподтеков для медицины в виде водного раствора для инъекции, содержащий гидрокарбонат натрия, перекись водорода, динатриевую соль этилендиамин-тетрауксусной кислоты и воду, компоненты в растворе находятся в определенном соотношении в мас.%. *Состав устраняет распад Н2О2 при контакте с кровью,* замедляет его до приемлемой степени, он обеспечивает расширение арсенала средств отбеливателей кровоподтеков. |
| RU 2558118  (2015) | 4.15 У растворов Н2О2 есть *существенный недостаток* – Н2О2 при хранении самопроизвольно распадается на Н2О и О2. В связи с этим подобраны вещества для стабилизации перекиси водорода.  Предложено применение ацетофенона и его производных формулы: **oR1,mR2,pR3C6H2-CO-R** , где при R=СН3, R1 и R2=Н, R3=Н, СН3, С(О)СН3, Cl или Br, либо R2 и R3=Н, R1=Cl или СООН, либо R1 и R3=Н, R2=Br, либо R2=Н, R и R3=Cl; при R= СН2СН3, R1 и R2=Н, R3=С(СН3)3,в качестве стабилизатора 30-37%-го водного раствора пероксида водорода. Предлагаемый стабилизатор применяется в количестве 0,005-10 мас.%. Это эффективные, *недорогие и нетоксичные стабилизаторы* перекиси водорода, *позволяющие её хранить продолжительное время* (12-16 месяцев). |
| RU 2014 108507 (2015) | 4.16 В концентрированный раствор пероксида водорода, содержащий в качестве стабилизатора пирофосфорно-кислый натрий ( Na4P2O7 ) и оловянно-кислый натрий ( Na2SnO3 ), а в качестве ингибитора коррозии - азотнокислый аммоний ( NH4NO3 ), вводят в качестве дополнительного стабилизатора нитрилотриметилфосфоновую кислоту ( **CN(CH3)3POH** ) в количестве 0,01-0,05%, *состав уменьшает потери* Н2О2 *при хранении и транспортировке*. |

Мы выявили, что в технике требуется также «Ослабление окисления» (замена О2 на более слабые окислители, как СО2, Н2О, NH3, которые обычно не являются окислителями, но могут окислять осадок С с поверхности катализаторов крекинга во время самого крекинга – без остановки самого процесса). [3, 9]

В качестве восстановителей в изобретениях применяют водород, активные металлы и некоторые соединения водорода – гидриды металлов и неметаллов [5, 6, 8]. Тенденциями изобретений в современной технике являются «Применения электрохимии взамен химических реагентов» и «Объединение разных химических и физических эффектов» для повышения качества продуктов химии, ускорения и удешевления их производства, для улучшения управляемости химических процессов. [6, 8] По этим направлениям применения химии процессов окисления-восстановления собраны в базе данных применений химических эффектов десятки примеров патентов, часть их них приведены в сайте [**http://dace.ru**](http://dace.ru) (Data base of Apply Chemical Effects) и в наших статьях о применениях химических эффектов в изобретениях в технике и по решениям экологических проблем [6 – 11] (эти статьи размещаются в разделе «Статьи» данного сайта.

**Литература**

1. *Альтшуллер Г.С.* Алгоритм изобретения. – М.: Моск.рабочий, 1973, с. 163-176.

2. *Альтшуллер Г.С.* Найти идею: введение в ТРИЗ. – Новосибирск: СО Наука, 1986, с.166-168.

3. *Михайлов В.А., Толстова М.В., Сергеев С.Т*. Химия: Сводная картотека СК-20. – Чебоксары: изд-во Чуваш. ун-та / ОЛТИ, 1979. 20 с. (50 карточек, 80 патентов).

4. Использование физических и химических эффектов при совершенствовании систем: метод. указания к практикуму /сост. *Михайлов В.А.* – Чебоксары: изд-во Чуваш. ун-та, 1985. С.48 /переизд. Челябинск: УДНТП, Нижний Тагил: ДНТО, Ангарск: Школа АРИЗ – 1986.

5. *Саламатов Ю.П*. Подвиги на молекулярном уровне /сб. Нить в лабиринте. – Петрозаводск: Карелия, 1988. С. 96 – 164.

6. База данных по использованию химических эффектов в патентах химической техники и экологии – <http://dace.ru> /новости (3000) /*Косарев Д.С*. /БД ХЭ (2250 примеров и 109 ХЭ – список ХЭ в таблице поиска) /*Михайлов В.А*. и др. /статьи (10 сообщений за 2005-2017) /*Михайлов В.А и др.*

7. *Михайлов В.А*. Основы теории систем и решения творческих технических задач /В. Михайлов, Е. Андреев, В. Гальетов, А. Михайлов – Чебоксары: изд-во Чуваш. ун-та, 2012. (главы 13-16) С. 156-284.

8. *Михайлов В.А*. Химические эффекты, используемые в патентах //сб. ТРИЗ в развитии: библиотека Саммита разработчиков ТРИЗ, вып. 8 – СПб.: 2016. С. 133-143 (приведена таблица 109 ХЭ). //сб. ТРИЗ в развтии, вып. 9 – СПб., 2017. С. 119-129.

9. *Михайлов В.А*. Использование химических эффектов для развития технических систем – Чебоксары: Чуваш. ун-т, 1985, деп. НИИТЭХим, Черкассы, № 419-86-хпю 23 с.

10. *Михайлов В.А*. Как решаются изобретательские задачи (Сто задач по ТРИЗ) – Чебоксары: ЦНТИ, 1992. – 165 с. (ХЭ: с. 42-46).

11. Эвристика-3: решения химических и экологических задач /В. Михайлов – Чебоксары: изд-во Чуваш. ун-та, 2007. 116 с. (Список 110 ХЭ – с. 86-112).