

C01B 15/027 (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)
H05H 1/48 (2006.01)

(19)
 ČESKÁ
 REPUBLIKA



ÚŘAD
 PRŮMYSLOVÉHO
 VLASTNICTVÍ

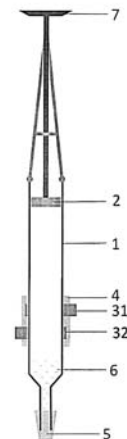
(21) Číslo přihlášky: **2021-398**
 (22) Přihlášeno: **30.08.2021**
 (40) Zveřejněno: **12.10.2022**
(Věstník č. 41/2022)
 (47) Uděleno: **06.09.2022**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **12.10.2022**
(Věstník č. 41/2022)

(56) Relevantní dokumenty:
 Brněnští vědci přišli s novou technologií čištění vody pomocí plazmatu. Odstraní bakterie i chemikálie, ČT 24 12.01.2021, <https://web.archive.org/web/20210114214050/https://ct24.ceskatelevize.cz/veda/3253814-brnensti-vedci-prisli-s-novou-technologiei-cistenivody-pomoci-plazmatu-odstrani>.
 CZ 2019772 A3; WO 2016096751 A1.

(73) Majitel patentu:
 Ústav fyziky a plazmatu AV ČR v.v.i., Praha 8,
 Libeň, CZ
 (72) Původce:
 Mgr. Krzysztof Niedoba, 43-440 Goleśzów, PL
 Ing. Petr Lukeš, Ph.D., Odolena Voda, CZ
 (74) Zástupce:
 Ing. Václav Herman, Hlavní 43, 252 43 Průhonice

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby peroxidu vodíku v plazmatu
 in situ a zařízení k provádění tohoto
 způsobu**

(57) Anotace:
 Způsob výroby peroxidu vodíku za využití bariérového výboje mezi elektrodami plazmového reaktoru, do jehož uzavíratelné nádoby se přivede kapalina obsahující vodu. Nádoba se uzavře, vytvoří se v ní podtlak umožňující vznik par, na elektrody se přivede vysoké napětí, kterým se vyvolá plazmový výboj, který způsobí rozklad par za vzniku peroxidu vodíku. Následně se tlak opět zvýší a peroxid vodíku přejde zpět do zbylé kapaliny, pro jeho další působení. Zařízení je tvořené plazmovým reaktorem, kde materiál bariéry, která tvoří alespoň část těla reaktoru, je sklo, porcelán, keramika apod. Tělo reaktoru je dutá nádoba (1) o objemu větším než náplň (6) pracovní kapaliny a uzavíratelná z jedné strany zátkou (5) a z druhé pohyblivým pístem (2) ovladatelným posuvovou jednotkou (7). Zevně jsou na stěně nádoby (1) mimo objem pro kapalnou náplň (6) reaktoru uspořádány v odstupu od sebe elektrody (31, 32) uložené v izolantu (4).



Způsob výroby peroxidu vodíku v plazmatu *in situ* a zařízení k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká způsobu a zařízení na výrobu peroxidu vodíku *in situ* s pomocí bariérového výboje ve vodní páře za sníženého tlaku a dále také plazmového reaktoru.

10 Dosavadní stav techniky

Je známo, že v plynech a v kapalinách zůstávajících v kontaktu s plazmatem může docházet k velkému počtu chemických reakcí, přičemž konečný poměr produktů je závislý na řadě faktorů. Jednou z nejnámějších reakcí ve vodním prostředí je vznik peroxidu vodíku, viz např. český patent
15 č. 308532, který nastává odtržením atomu vodíku od molekuly vody s následnou rychlou rekombinací dvou hydroxylových radikálů. Obecně lze říci, že čím jednodušší je složení reakční směsi, tedy jak kapalné, tak plynné fáze, tím méně konečných produktů vzniká. To znamená, že výboj ve vodní páře vede primárně k tvorbě peroxidu vodíku, kyslíku, vodíku a ozonu.

20 Výboj za sníženého tlaku má výhodu v tom, že je poměrně snadné jej zapálit a udržet. Analogický bariérový výboj (dielectric barrier discharge, DBD) je výhodný v tom, že materiál bariéry, např. sklo, keramika apod., omezuje proud ve výboji a nedochází tak k zahřívání, degradaci kovových elektrod a kontaminaci kapalných vzorků. Kombinace těchto dvou vlastností umožňuje výrobu peroxidu vodíku, který může sloužit jako substrát v enzymatických reakcích. Existují minimálně
25 čtyři druhy enzymů, které využívají H₂O₂ jako substrát: peroxidázy, haloperoxidázy, hydrolázy a peroxigenázy. Kromě toho existují organické a anorganické katalyzátory, které také využívají H₂O₂. Jelikož je peroxid vodíku považován za „zelený“ oxidant, lze očekávat, že se zájem o tuto látku a její aplikační spektrum bude rozšiřovat.

30 V současné době se peroxid vodíku vyrábí pomocí cyklického procesu vyvinutého firmou BASF v roce 1939. Tento postup spočívá v tom, že se derivát antrachinonu redukuje pomocí vodíku v přítomnosti katalyzátoru, načež se vzniklý hydrochinon oxiduje kyslíkem ze vzduchu. Peroxid vodíku je následně získáván z reakční směsi, kdežto antrachinon pokračuje do dalších cyklů redukci a oxidací. Kromě této průmyslové metody existuje řada reakcí, jejichž produktem je
35 peroxid vodíku a které mohou být využity k tvorbě peroxidu *in situ*. Lze takto nahradit technicky složitě dávkování peroxidu vodíku do reakční směsi a vyhnout se jejímu naředění. Například enzym, oxidáza glukózy, katalyzuje vznik peroxidu vodíku z glukózy a z kyslíku, přičemž rychlost této reakce lze kontrolovat. Jinou možností je elektrochemická výroba peroxidu vodíku nebo výroba pomocí fotochemických reakcí.

40

Byla také popsána výroba peroxidu vodíku *in situ* pro enzymatické reakce pomocí plazmatu, konkrétně pomocí komerčně dostupného přístroje PiasmaDerm (bariérový výboj, CINOGY, Duderstadt, Německo). Tento proces probíhá za atmosférického tlaku a teploty, přičemž bariérová
45 elektroda je umístěná těsně nad povrchem kapaliny. Část energie je tak spotřebovávána na vznik oxidů dusíku nebo ozonu, které jsou zde nežádoucí. Kromě toho může docházet k poměrně rychlé degradaci enzymu způsobené plazmatem.

Současná biotechnologie a diagnostika nabízí širokou škálu kitů a testů, které jsou určeny pro
50 jednorázové použití a pracují s objemy tekutin v řádu mikrolitrů. Často se tyto protokoly dají automatizovat a používají se s pipetovacími roboty, což umožňuje výkon tisíců analýz za den. Neustále se také vyvíjí technologie mikrofluidických čipů, kde se pracuje s extrémně malými objemy vzorků. Zde není použití plazmatu nové, nicméně kvůli malým rozměrům čipů není možné používat příliš vysoké napětí. Z toho důvodu se jeví snížení průrazného napětí snížením tlaku jako
55 zajímavá možnost. Ovšem podle dosavadních znalostí neexistuje řešení, které by spojovalo tyto pokročilé technologie s výrobou peroxidu vodíku *in situ* pomocí plazmatu za sníženého tlaku.

Úkolem vynálezu je tedy odstranit výše zmíněný nedostatek dosavadního stavu techniky a navrhnout způsob a kompaktní zařízení na výrobu peroxidu vodíku *in situ*, které by bylo kompatibilní s technologiemi dostupnými v oblasti medicíny, biotechnologie či diagnostiky.

5

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky stavu techniky odstraňuje a vyřešený úkol řeší způsob výroby peroxidu vodíku v plazmatu *in situ* za využití bariérového výboje mezi elektrodami plazmového reaktoru v tlaku nasycené vodní páry podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se do uzavíratelné nádoby plazmového reaktoru přivede pracovní kapalina obsahující vodu, nádoba se uzavře, následně se v nádobě vytvoří podtlak, takže nad pracovní kapalinou vzniknou její páry, na elektrody plazmového reaktoru umístěné na vnějších plochách stěn nádoby reaktoru definujících objem nádoby obsahující páry se přivede vysoké napětí, jímž se vyvolá přes bariérovou stěnu nádoby plazmový výboj, jehož působením dojde k rozkladu par za vzniku peroxidu vodíku, načež se následně tlak v nádobě zase zvýší a vzniklý peroxid vodíku přejde zpět do zbylé kapaliny pro jeho žádané působení.

Pro realizaci shora popsaného způsobu se navrhuje zařízení na výrobu peroxidu vodíku v plazmatu *in situ* při tlaku nasycené vodní páry, které je tvořené plazmovým reaktorem pro bariérový výboj, jehož elektrody jsou připojitelné ke zdroji vysokého napětí a kde materiál bariéry, která tvoří alespoň část těla reaktoru, je vybrán ze skupiny zahrnující sklo, porcelán, keramiku a podobně, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že tělo reaktoru je dutá nádoba uzavíratelná na jedné straně zátkou a na protější straně těsně uloženým pohyblivým pístem připojeným k posuvové jednotce, přičemž zevně jsou na stěně nádoby z materiálu bariéry uloženy mimo objem pro pracovní kapalinu v izolantu elektrody uspořádané v odstupu od sebe.

Podle vynálezu je výhodné, je-li nádoba reaktoru o objemu větším než objem náplně pracovní kapaliny uspořádaná vertikálně a elektrody jsou prstencové elektrody oddálené od sebe ve směru posuvu pístu.

Z praktických důvodů je výhodné, je-li nádoba reaktoru tvořena skleněným dutým válcem kruhového příčného řezu. Použitelný je však i porcelán, keramika a podobně.

35

Posuvová jednotka pístu může být ovladatelná manuálně a/nebo pneumaticky, hydraulicky, resp. elektricky pro přesné nastavení podtlaku nad kapalnou náplní nádoby.

Myslitelné je i provedení, u kterého by jednu z elektrod mohla tvořit vodivá část pístu.

40

Výše popsaný plazmový reaktor pro výrobu peroxidu vodíku za sníženého tlaku podle vynálezu dovoluje výrobu peroxidu vodíku *in situ*, takže je vhodný pro užití zejména v medicíně pro diagnostiku, nebo např. pro biotechnologie. Plazmat v tomto reaktoru může být vzdálený od hladiny vzorku, což bude omezovat degradaci enzymů. Navíc, jelikož plazmat hoří ve vodní páře, energie se nebude spotřebovávat na výrobu NO_x, jak se to děje v případě atmosférického výboje.

45

Objasnění výkresů

Vynález bude dále podrobněji vysvětlen za pomoci popisu příkladu provedení znázorněného na připojených výkresech, na kterých představuje:

50

obr. 1 – uspořádání reaktoru zařízení v pracovní poloze bezprostředně po naplnění pracovní kapalinou;

55

obr. 2 – stav reaktoru, kdy byl zdvihem pístu snížen tlak nad náplní pracovní kapaliny a

obr. 3 – graf nárůstu peroxidu vodíku v čase u možného příkladu využití vynálezu popisovaného níže.

5

Příklad uskutečnění vynálezu

Na obr. 1 je schematicky znázorněna pracovní poloha a stav reaktoru bezprostředně po naplnění části jeho nádoby 1 určenou velikostí náplně 6 pracovní kapaliny a uzavření pracovního objemu z jedné strany pístem 2 a z druhé strany zátkou 5. První prstencová elektroda 31 i v odstupu uspořádaná druhá prstencová elektroda 32 jsou umístěné zevně na stěně nádoby 1 mimo, resp. nad náplní 6 v izolantu 4. Píst 2 je v tomto případě spojený pístnicí s manuální posuvovou jednotkou 7.

15

Na obr. 2 je reaktor podle vynálezu znázorněný ve stavu, kdy lze na elektrody 31, 32 přivést napětí, píst 2 je oddálen od kapalně náplně 6, takže v prostoru nad kapalinou náplně 6 je snížený tlak a nasycená pára pracovní kapaliny. Výboj, k němuž při přivedení vysokého napětí v páře dojde, má za následek vznik H_2O_2 v plynné fázi, H_2 (vodíku), O_2 (kyslíku) a případně dalších reakčních produktů.

20

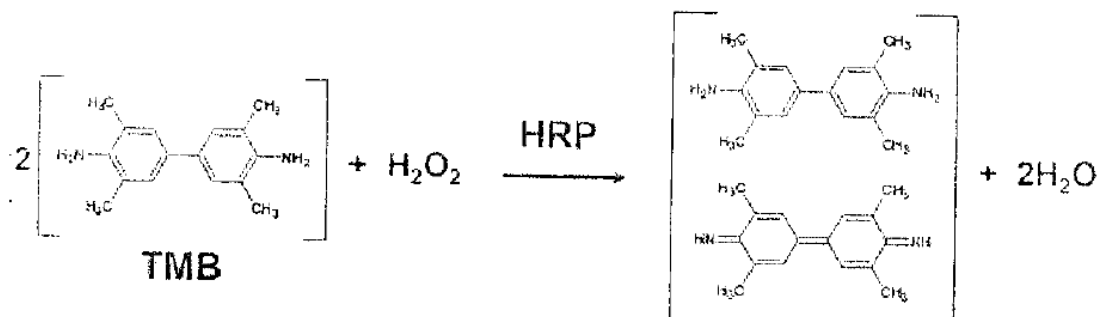
Jak naznačují obrázky, mohla by základ výhodné možné realizace zařízení na výrobu peroxidu vodíku *in situ* pomocí bariérového výboje ve vodní páře podle vynálezu s výhodou tvořit klasická injekční stříkačka, na jejímž plášti, resp. nádobě 1 by byly zevně osazené v izolantu 4 dvě prstencové elektrody 31, 32 opatřené přívody pro připojení ke zdroji vysokého elektrického napětí. V průhledném dutém skleněném válci stříkačky je mezi jejím dnem a těsnícím pístem 2 jak prostor pro kapalnou náplň 6, tak i evakuovaný prostor pro páru, který vznikne pohybem pístu 2 od náplně 6 působením osově síly na tvarový nástavec pístnice. Ten by v tomto případě představoval posuvovou jednotku 7. Po připojení elektrod 31, 32 ke zdroji vysokého napětí by ve válci nastal plazmový výboj vyvolávající vznik peroxidu vodíku. I u takového možného jednoduchého prototypového provedení musí být prostor pro kapalnou náplň 6 uzavřený před snížením tlaku nad hladinou zátkou 5.

30

Zpětným zvýšením tlaku pak přejde plynný peroxid vodíku do roztoku a může dojít k žádané reakci.

35

Popisovaná provedení lze využít například pro oxidaci tetramethylbenzidinu (TMB) pomocí *in situ* vytvořeného peroxidu vodíku za přítomnosti křenové peroxidázy (HRP).



40

Jako prototyp zde může posloužit právě výše zmíněná skleněná stříkačka s pístem 2, na které by byly umístěny měděné elektrody 31, 32 izolované silikonem. Stříkačka musí být na konci těsně uzavřená zátkou 5. Během cca jedné minuty ošetřování v kapalném roztoku vzniká modrá barva oxidovaného TMB.

45

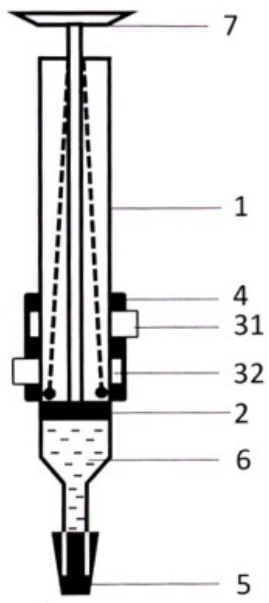
- 5 Další příklad možného využití je stanovení peroxidu vodíku pomocí titaničitého komplexu (Ti (IV)) v kyselém prostředí – nárůst v čase. V tomto případě bylo vysoké napětí přiloženo ke kovové části pístu skleněné stříkačky a ke spodní měděné elektrodě. Ošetřováno bylo cca 100 μ l deionizované vody. Provoz reaktoru probíhal v cyklech, přičemž jeden cyklus trval cca 8 sekund. Graf na obr. 3 znázorňuje nárůst koncentrací peroxidu vodíku.

PATENTOVÉ NÁROKY

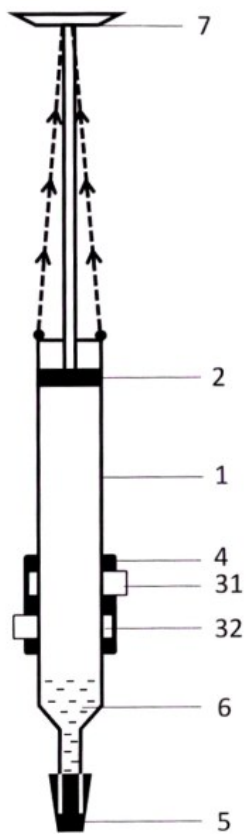
- 5 1. Způsob výroby peroxidu vodíku v plazmatu *in situ* za využití bariérového výboje mezi elektrodami plazmového reaktoru v tlaku nasycené vodní páry, **vyznačující se tím**, že se do uzavíratelné nádoby plazmového reaktoru přivede pracovní kapalina obsahující vodu, nádoba se uzavře, následně se v nádobě vytvoří podtlak, takže vzniknou nad pracovní kapalinou její páry, na elektrody plazmového reaktoru umístěné na vnějších plochách stěn nádoby reaktoru definujících objem nádoby obsahující páry se přivede vysoké napětí, kterým se vyvolá přes bariérovou stěnu nádoby plazmový výboj, jehož působením dojde k rozkladu par za vzniku peroxidu vodíku, načež se následně tlak v nádobě zase zvýší a vzniklý peroxid vodíku přejde zpět do zbylé kapaliny pro jeho žádané působení.
- 10 2. Způsob výroby peroxidu vodíku podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se tlak nad pracovní kapalinou sníží, resp. zvýší, zvětšením, resp. zmenšením, objemu nádoby reaktoru.
- 15 3. Zařízení na výrobu peroxidu vodíku v plazmatu *in situ* při tlaku nasycené vodní páry podle nároků 1 a 2, které je tvořené plazmovým reaktorem pro bariérový výboj, jehož elektrody jsou připojitelné ke zdroji vysokého napětí a kde materiál bariéry, která tvoří alespoň část těla reaktoru, je vybráný ze skupiny zahrnující sklo, porcelán a keramiku, **vyznačující se tím**, že tělo reaktoru je dutá nádoba (1) uzavíratelná na jedné straně zátkou (5) a na protější straně těsně uloženým pohyblivým pístem (2) spojeným s posuvovou jednotkou (7), přičemž elektrody (31, 32) uložené v izolantu (4) jsou umístěné zevně na stěně nádoby (1) z materiálu bariéry mimo prostor pro náplň (6) pracovní kapaliny a jsou uspořádané v odstupu od sebe.
- 20 4. Zařízení podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že nádoba (1) reaktoru, jejíž objem je větší než objem náplně (6) pracovní kapaliny, je tvořena vertikálně uspořádaným dutým válcem kruhového příčného řezu ze skla, porcelánu nebo keramiky.
- 25 5. Zařízení podle nároků 3 nebo 4, **vyznačující se tím**, že elektrody (31, 32) jsou prstencové elektrody oddálené od sebe ve směru posuvu pístu (2).
6. Zařízení podle nároku 3 až 5, **vyznačující se tím**, že posuvová jednotka (7) pístu (2) je manuální a/nebo pneumaticky, hydraulicky nebo elektricky ovladatelná posuvová jednotka (7).

30

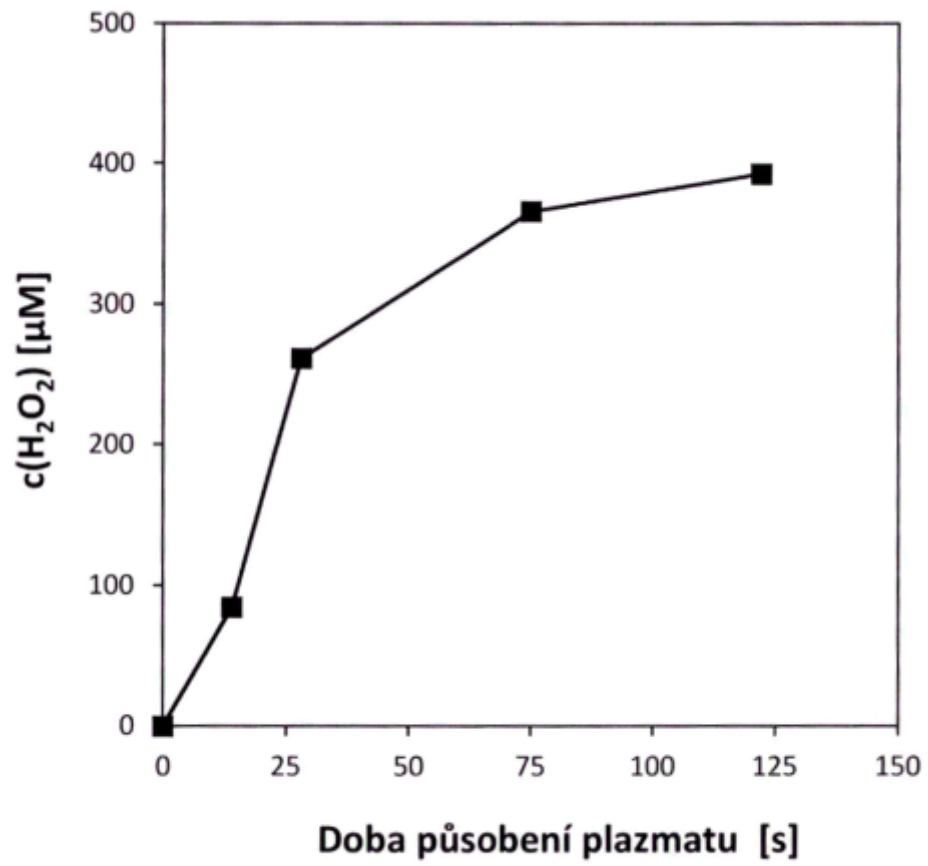
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3