

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 293

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

A62D 3/38 (2007.01)
C01F 17/00 (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-350**
 (22) Přihlášeno: **13.05.2013**
 (30) Právo přednosti:
13.05.2013 CZ
 (40) Zveřejněno: **19.02.2014**
(Věstník č. 8/2014)
 (47) Uděleno: **08.01.2014**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku:
19.02.2014
(Věstník č. 8/2014)

(56) Relevantní dokumenty:
 K.Kim et al.: "Destruction and detection of ch.w.a.", Chemical Reviews, 111, 5345-5403 (2011); Hui Li, Zhihua Wang, : "Rapid a sensitive detection of methyl-parathion pesticide", Electrochimica Acta 62, 319-326 (2012).
 CZ 301720; 71438; 71439.

(73) Majitel patentu:
 Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad
 Labem, Ústí nad Labem, CZ
 Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., Řež, CZ

(72) Původce:
 Janoš Pavel Doc. Ing. CSc., Ústí nad Labem, CZ
 Štengl Václav Mgr. Ph.D., Řež, CZ

(74) Zástupce:
 Mgr. Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407,
 Most, 43401

(54) Název vynálezu:
**Použití oxidu ceričitého k rozkladu
 organofosforečných sloučenin**

(57) Anotace:
 Použití oxidu ceričitého o měrném povrchu 10 až
 150 m²/g a velikosti primárních krystalitů nejvýše 50 nm
 s celkovým obsahem nejvýše 45 hmot. % příměsí,
 kterou je alespoň jedna sloučenina vybraná ze skupiny
 zahrnující sloučeniny lanthanoidů, vápníku a křemíku, k
 rozkladu organofosforečných sloučenin, zejména
 pesticidů, při zneškodňování bojových chemických látek
 a jako aktivní přepážka bránící šíření otravných plynů.

CZ 304293 B6

Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin

Oblast techniky

5

Vynález se týká použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin, jako jsou organofosforečné pesticidy (např. parathion, malathion, fenchlorphos a řada dalších), bojové chemické látky nervově paralytické ze skupiny organofosfátů (sarin, soman, VX aj.), případně další.

10

Dosavadní stav techniky

15

Cer patří mezi nejrozšířenější prvky vzácných zemin. Jeho obsah v rudách a koncentrátech prvků vzácných zemin bývá kolem 50 % (vztaheno na sumu prvků vzácných zemin) a je tedy relativně snadno dostupný za přijatelné ceny, zejména pokud není požadována mimořádně vysoká čistota jeho sloučenin. Oxid ceričitý se vyrábí ve velkém měřítku a v různých čistotách jako účinný prostředek pro leštění skla. Oxid ceričitý je rovněž často používán v oblasti katalýzy, obvykle ve směsi s oxidy jiných prvků, případně jako tzv. ko-katalyzátor zvyšující účinnost vlastního katalyzátoru. Bývá součástí tzv. třicestných katalyzátorů pro čištění spalín. Bylo popsáno použití oxidu ceričitého jako fotokatalyzátoru pro rozklad syntetických barviv, účinnost tohoto procesu však byla poměrně nízká.

20

Lze konstatovat, že použití oxidu ceričitého k rozkladu organických látek za nízkých teplot a tlaků a bez přítomnosti světelného záření nebylo dosud dokumentováno. Zejména nebyl dokumentován způsob a podmínky použití oxidu ceričitého pro rozklad výše zmíněných organofosforečných sloučenin. Z příbuzných sloučenin prvků vzácných zemin bylo dokumentováno použití oxidu yttritího k rozkladu simulantů organofosforečných bojových otravných látek, ovšem reakce probíhala s dostatečnou rychlostí pouze v plynné fázi za zvýšené teploty. Při použití oxidů jiných kovů (Mgo, Al₂O₃) je třeba pro dosažení dostatečné degradační účinnosti pracovat při zvýšených hodnotách pH (~9), což je nevýhodné např. při dekontaminaci choulostivých elektronických zařízení. [K. Kim et al.: Destruction and detection of chemical warfare agents. Chemical Reviews, 111, 5345-5403 (2011)].

25

30

Dosud se pro rozklad organofosforečných sloučenin používá alkalický chlornan. Nevýhodou použití alkalického chlornanu k rozkladu organofosforečných sloučenin je zejména to, že vzniklé produkty jsou toxické a agresivní, což znesnadňuje jejich následnou likvidaci.

35

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu.

40

Podstata vynálezu

Použití oxidu ceričitého o měrném povrchu 10 až 150 m²/g a velikosti primárních krystalitů nejvýše 50 nm k rozkladu organofosforečných sloučenin.

45

Použití oxidu ceričitého o měrném povrchu 10 až 150 m²/g a velikosti primárních krystalitů nejvýše 50 nm s celkovým obsahem nejvýše 45 hmotn. % příměsí, kterou je alespoň jedna sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující sloučeniny lanthanoidů, vápníku a křemíku, k rozkladu organofosforečných sloučenin.

50

Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu je založeno na zjištění nové vlastnosti oxidu ceričitého. Oxid ceričitý je schopen působit jako velmi silný

nukleofilní reagent, který účinně atakuje centrální atomfosforu v molekule organofosforečných sloučenin a dramaticky urychluje jejich rozklad.

Pro použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu je nutné, aby oxid ceričitý měl na svém povrchu dostatečný počet reaktivních center. Pro počet reaktivních center je určující dostatečně velký měrný povrch, který má být větší než asi $15 \text{ m}^2/\text{g}$ (měřeno pomocí adsorpce dusíku tzv. BET metodou), dále ne zcela dokonalá krystalová struktura, což lze odhadnout z velikosti primárních krystalitů, která má být menší než asi 50 nm (určeno rtg. difrakční analýzou pomocí Scherrerova vzorce), a vhodný tvar krystalů - nejvhodnější jsou tenké destičky, lístečky či tzv. flower-like agregáty. Samotná velikost částic není pro degradační účinnost oxidu ceričitého rozhodující. Nečistoty a příměsi v oxidu ceričitém, jako jsou ostatní lanthanoidy často přítomné v koncentrátech prvků vzácných zemin (La, Nd, Pr), nepůsobí příliš rušivě (pokud jejich obsah nepřesáhne cca 45 %), neboť jsou zabudovány do krystalové struktury oxidu ceričitého a jeho povrchové vlastnosti neovlivňují. Příměs lehkých lanthanoidů (La, Nd, Pr) v množstvích v jednotkách procent může snížit účinnost oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin nejvýše o 10 %.

Oxid ceričitý používaný k rozkladu organofosforečných sloučenin způsobem podle vynálezu nevyžaduje žádnou speciální úpravu, aktivaci ani zvláštní způsob uchovávání. V uzavřených obalech jej lze uchovávat po neomezenou dobu. S výhodou se použije oxid ceričitý připravený tepelným rozkladem uhličitanu, hydroxidu nebo šťavelanu ceru při teplotách v rozmezí 200 až 900 °C.

Při použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu probíhá rozkladná reakce v kapalném prostředí, přičemž kapalným médiem může být samotná rozkládaná látka nebo roztok organofosforečné sloučeniny ve vhodném rozpouštědle. Výhodou použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu je možnost využití široké škály rozpouštědel s různou polaritou, tedy i různou schopností rozpouštět látky různého typu, tedy jak polární, tak nepolární rozpouštědla. Při rozkladu bojových chemických látek lze např. s výhodou využít nepolárních rozpouštědel (nonan, heptan, technická rozpouštědla tohoto typu), která jsou šetrná vůči odmořovaným objektům, např. odmořované technice. Při rozkladu pesticidů lze využít jak výše uvedených nepolárních rozpouštědel, tak polárních aprotických (s vodou mísitelných) rozpouštědel, jako jsou aceton či acetonitril. Polární protická rozpouštědla včetně vody rozklad organofosforečných látek zpomalují, nezpůsobují však úplnou inhibici.

Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu je možné realizovat různými způsoby. Na plochy kontaminované kapalnou organofosforečnou sloučeninou nebo jejím roztokem je možné nanést práškový oxid ceričitý podobně jako při použití dosavadních adsorpčních materiálů. Výhodou použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu oproti použití dosavadních sorbentů je, že oxid ceričitý rozloží nebezpečné organofosforečné sloučeniny na méně toxické produkty, které pevně váže na svém povrchu. Vzniklý produkt je tedy méně nebezpečný než produkty vznikající při použití dosavadních sorbentů užívaných ke zneškodňování organofosforečných sloučenin. Oxid ceričitý jako sorbent je praktický inertní materiál, který nevykazuje ani za vlhka alkalickou ani kyselou reakci.

Pokud není samotná organofosforečná sloučenina kapalná, pak se provádí rozklad této látky použitím oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle vynálezu v prostředí vhodného rozpouštědla, tedy buď se organofosforečná sloučenina rozpustí ve vhodném rozpouštědle a k roztoku se přidá oxid ceričitý nebo se na pevnou organofosforečnou sloučeninu aplikuje suspenze oxidu ceričitého ve vhodném rozpouštědle. S výhodou se použije rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel s hodnotou Hansenova parametru solubility σ_H (sigma H) menší než 25.

Příklady provedení vynálezu

5 Příklad 1

Použití čistého oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečné sloučeniny, kterou je pesticid parathion methyl, v polárním rozpouštědle acetonitril.

- 10 Ke 200 ml roztoku pesticidu parathion methyl o koncentraci 2,6 mg/l v acetonitrilu bylo přidáno 0,5 g oxidu ceričitého připraveného tepelným rozkladem uhličitanu ceritého při teplotě kalcinace 500 °C. Oxid ceričitý měl měrný povrch 110 m²/g a velikost primárních krystalitů 17 nm. Oxid ceričitý obsahoval méně než 0,01 hmotn. % příměsí (oxidů ostatních lanthanoidů). Směs byla promíchána a ponechána stát po dobu 2 hodin při laboratorní teplotě. Poté byla provedena analýza roztoku metodou kapalinové chromatografie. Bylo zjištěno, že roztok po reakci neobsahoval žádný parathion methyl a obsahoval 1,35 mg/l 4-nitrofenolu. To svědčí o tom, že proběhla konverze parathion methylu na jeho hlavní degradační produkt 4-nitrofenol s účinností 98,7 %.

20 Příklad 2

Použití oxidu ceričitého s příměsemi k rozkladu organofosforečné sloučeniny, kterou je pesticid parathion methyl, v nepolárním rozpouštědle n-heptan.

- 25 Do každé ze série sedmi skleněných vial bylo naváženo 50 mg oxidu ceričitého připraveného regenerací lešticího prášku na bázi CeO₂. Regenerace zahrnovala rozklad lešticího prášku směsí kyseliny dusičné a peroxidu vodíku, separaci nerozloženého podílu, srážení uhličitanů prvků vzácných zemin, sušení a kalcinaci při 500 °C po dobu 2 hodin. Vzniklý oxid ceričitý obsahoval 13 hmotn. % La₂O₃ a malé množství dalších příměsí - méně než 1 hmotn. % sloučenin Ca a Si.
- 30 Jeho měrný povrch byl 27 m²/g a velikost primárních krystalitů 10 nm.

Na vrstvu oxidu ceričitého byl dávkován 1 mg pesticidu parathion methyl ve formě roztoku v n-heptanu, objem roztoku byl 100 µl. Směs byla ponechána reagovat při laboratorní teplotě. V předem definovaných časových intervalech 1, 8, 18, 32, 64, 96 a 120 minut byla provedena opakovaná extrakce rozpouštědly 2-propanol a methanol, spojené extrakty byly analyzovány metodou kapalinové chromatografie. Pokusy sloužily ke zjištění rychlosti degradace pesticidu parathion methyl v nepolárním rozpouštědle n-heptan. Bylo zjištěno, že za 1 minutu pokleslo množství pesticidu o 40 % a současně vzniklo ekvivalentní množství degradačního produktu 4-nitrofenolu, za 18 minut o více než 60 % a za 120 minut o více než 80 %.

40 Použití oxidu ceričitého s příměsemi k rozkladu organofosforečné sloučeniny podle tohoto příkladu demonstruje použití CeO₂ s obsahem příměsí sloučenin La. Výhodou použití CeO₂ s příměsemi je zejména nízká cena tohoto činidla ve srovnání s cenou čistého CeO₂.

45

Příklad 3

Použití čistého oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin, kterými jsou bojové chemické látky nervově paralytické soman a VX.

50

Postupem podobným jako v příkladě 2 byla testována účinnost rozkladu bojových chemických látek nervově paralytických, kterými byly soman a VX. Byl použit stejný oxid ceričitý jako v příkladě 1. Bojové chemické látky nervově paralytické byly nanášeny ve formě roztoku v nonanu. Úbytek uvedených bojové chemické látky nervově paralytické byl sledován metodou plynové

chromatografie. Po jedné hodině reakce bylo dosaženo 100 % degradace látky VX a 87,9 % degradace látky soman.

- 5 Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin podle tohoto příkladu je velmi vhodné pro dekontaminaci objektů zasažených bojovými chemickými látkami nervově paralytickými ze skupiny organofosfátů (sarin, soman, VX aj.), např. vojenské techniky.

Příklad 4

10

Použití oxidu ceričitého suspendovaného v acetonu k rozkladu organofosforečné sloučeniny, kterou byl pesticid fenchlorphos.

15

Na Petriho misku bylo umístěno 0,5 g pevného pesticidu fenchlorphos a na něj byla nanesena suspenze oxidu ceričitého v acetonu. Oxid ceričitý byl připraven rozkladem šťavelanu ceritého při teplotě 600 °C, jeho měrný povrch byl 95 m²/g a velikost krystalitů 24 nm.

20

Po dvouhodinovém působení byla provedena extrakce a analýzy podobným způsobem, jako v příkladě 2. Bylo prokázáno, že pesticid fenchlorphos by zcela odstraněn. Byla prokázána přítomnost jeho hlavního degradačního produktu 2,4,6-trichlorfenolu, což dokazuje, že nejde o pouhou fyzikální adsorpci.

Průmyslová využitelnost

25

Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin je průmyslově využitelné při zneškodňování přebytků či starých zásob organofosforečných pesticidů, jejichž použití v zemědělství je postupně omezováno.

30

Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin je dále průmyslově využitelné při zneškodňování bojových chemických látek organofosfátového typu, např. k dekontaminaci zamořené vojenské techniky.

35

Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin je též průmyslově využitelné při zneškodňování následků teroristických útoků, neboť umožňuje velmi rychlou destrukci použitých otravných látek na netoxické produkty, přičemž oxid ceričitý nepředstavuje žádné riziko pro lidské zdraví.

40

Použití oxidu ceričitého k rozkladu organofosforečných sloučenin je rovněž průmyslově využitelné ve formě tzv. reaktivní bariéry nebo při nanesení oxidu ceričitého na vhodném nosiči jako aktivní přepážka bránící šíření otravných plynů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

- 5 **1.** Použití oxidu ceričitého o měrném povrchu 10 až 150 m²/g a velikosti primárních krystalitů nejvýše 50 nm k rozkladu organofosforečných sloučenin.
- 10 **2.** Použití oxidu ceričitého o měrném povrchu 10 až 150 m²/g a velikosti primárních krystalitů nejvýše 50 nm s celkovým obsahem nejvýše 45 hmotn. % příměsí, kterou je alespoň jedna sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující sloučeniny lanthanoidů, vápníku a křemíku, k rozkladu organofosforečných sloučenin.

15

Konec dokumentu
