

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

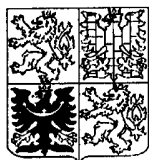
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1301-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10. 10. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.11.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/006278**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/16303**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/18858**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

A 62 D	3/00
B 01 J	14/00
C 02 F	1/76

(71) Přihlášovatel:

COMMODORE APPLIED TECHNOLOGIES,
INC., New York, NY, US;

(72) Původce:

Abel Albert E., Powell, OH, US;
Mouk Robert W., Westerville, OH, US;
Heyduk Alan F., East Lansing, MI, US;
Blum Bentley J., New York, NY, US;
Getman Gerry D., Bridgeville, PA, US;
Steskal Mark D., Gahanna, OH, US;

(74) Zástupce:

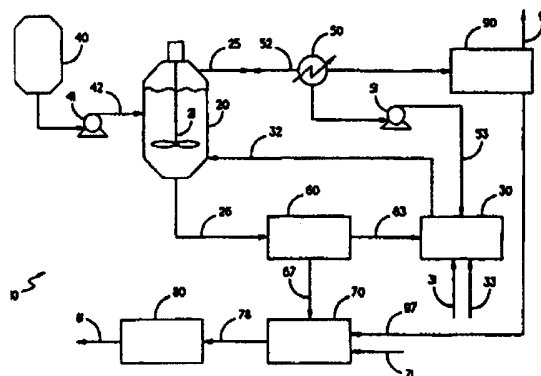
Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a,
Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob likvidace chemických bojových
látek a zařízení pro jeho provádění**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že chemické látky chemicky zreagují s dusíkatou bází, obsahující solvatované elektrony, které vznikají při rozpouštění aktivního kovu, například sodíku v dusíkaté bázi, například v bezvodém kapalném amoniaku. Reaktorový systém /10/ zahrnuje reakční nádobu /20/ uzpůsobenou k přijetí buď dusíkaté báze nebo roztoku solvatovaných elektronů ze solvátoru /30/ a chemických bojových látek ze zásobní nádoby /40/. Reaktorový systém také zahrnuje chladicí /50/ pro úpravu plynu vyvíjejícího se z reakční nádoby /20/, dekantér /60/ pro získání reakčních produktů ve formě suspenze z reakční nádoby a pro dělení reakčních produktů na kapalnou frakci a pevnou frakci, rozpouštěcí jednotku /70/ pro spojení pevné frakce s vodou za vzniku tekuté směsi a oxidační jednotku /80/ pro oxidaci tekuté směsi.



CZ 1301-98 A3

Způsob a zařízení pro likvidaci chemických bojových látek. a zařízení pro jeho provádění

Oblast techniky

Vynález se týká zdokonaleného způsobu a zařízení pro likvidaci bojových chemických látek. Přesněji chemického způsobu, který využívá dusíkatou bázi, volitelně v kombinaci s aktivním kovem, což umožní účinnou redukci rozpouštěným kovem, charakterizovanou solvatovanými elektrony, což vede k úplné likvidaci těchto látek.

Dosavadní stav techniky

Chemické bojové látky jsou někdy definovány jako látky zahrnující jedovaté plyny, hořlavé látky a biologické mikroorganismy používané k zneškodnění osob, pesticidy, herbicidy a podobné látky, které mohou ovlivňovat růst rostlin, hmyzu a dalších ne-savčích druhů; v tomto v ohledu je definice " chemická bojová látka" uvedena viz "Concise Encyclopedia of Science" & Technology," 2. vydání, McGraw-Hill Book Co., New York, NY (USA), 1989.

Jak se zde uvádí, pojem „chemická bojová látka“, který se někdy zkracuje jako "CWA", zahrnuje ty látky, které jsou účinné v relativně malých dávkách a vedou ke zmrazení nebo úhynu savců. Definice tak nezahrnuje látky, které jsou zemědělskými chemikáliemi, používanými primárně pro ovlivnění rostlin, Hexapoda, Arachnida, a některých hub. Pojem "chemická bojová látka" pro účely vynálezu nezahrnuje také množící se mikroorganismy, obecně známé jako biologické bojové látky, zahrnující viry, jako například koňskou encefalomyelitidu; bakterie, například ty, které způsobují plaky, sněť slezinou a tularémii; a houby, například kokcidoidomykóza; stejně jako toxické produkty produkované těmito mikroorganismy; například botulotoxin produkovaný bakteriemi rodu *Clostridium botulinum*.

Pojem "chemická bojová látka", jak se zde užívá, vylučuje také přírodní jedy, například capisin (extrakt z papriky), ricin (toxická látka nalezená v ricinových zrnech), saxitoxin (toxická látka sekretovaná některými korýši), kyanidové soli, strychnin (odvozený od rostlinného alkaloidu) a další. Pojem "chemická bojová látka" navíc vylučuje hořlaviny, jako například napalm, nebo trhaviny, jako například střelný prach, TNT, jaderné prostředky a další.

Na druhé straně, řada "jedovatých plynů" se objevila na bojištích I. světové války. Tyto látky jsou zejména při teplotě, která se blíží pokojové teplotě v plynném stavu a zahrnují chlorkyan, kyanovodík, fosgen a chlor. Tyto jedovaté plyny patří do zde užívané definice "chemické bojové látky". Tento pojem také zahrnuje zejména kapalně látky zpuchýřující, které byly poprvé použity v I. světové válce, a látky působící na jiném principu, například nervové látky, které se začaly používat nedávno.

Pojem "chemická bojová látka" v přihlášce zahrnuje v podstatě čisté chemické sloučeniny, ale pod tímto pojmem se rozumí také směsi výše uvedených látek v různých poměrech, stejně jako látky v nečistém stavu, kde se další složky směsi neliší od "CWA". "Chemické bojové látky", jak se zde uvádí, také zahrnují částečně nebo kompletně degradované CWA, například zgelovatělé, zpolymerizované, nebo jiné částečně nebo zcela rozložené chemické bojové látky, obecně přítomné ve starých municích.

V lednu 1993 podepsali představitelé více než 130 států konečný návrh Dohody o chemických zbraních, která pojednává o výrobě, použití, prodeji, uchovávání všech chemických zbraní a způsobu jejich dodávky, a požaduje nutnost zničení existujících zásob do roku 2005. Více než šedesát států ratifikovalo tuto smlouvu. V roce 1993 bylo 20 států v podezření, že vlastní chemické arzenály, nebo mají v úmyslu je vytvořit.

Pokud má být dodržena Smlouva z roku 1993, musí být ve Spojených státech zničeno asi 25 000 tun a v dřívějším Sovětském svazu 50 000 tun CWA, obsažených v mohutných zásobních nádobách, kovových barelech, kanistrech, raketách, pozemních minách, minometech, dělostřeleckých granátech, nábojích a střelách. Náklady na tuto likvidaci byly odhadnuty na 8 bilionů US dolarů a respektive 10 bilionů US dolarů pouze pro Spojené státy a dřívější Sovětský svaz.

Během několika let bylo navrženo množství studií spalování jako výhodné metody likvidace CWA kvůli výrazně nízkým nákladům a relativně jednoduché spalovací technologii. Avšak bylo zřejmé, že spalování chemických bojových látek nese rizika bezprostřední a dlouhodobé povahy, která mohou být nebezpečná pro populaci. Zdraví populace a celistvost ekosystému trpí emisí látek, které mohou unikát během spalovacího procesu, za vzniku nedefinovatelných produktů neúplného spálení, které jsou dispergovány v atmosféře.

Ještě dříve než uplynulo 72 hodin od zahájení likvidace musela armáda Spojených států uzavřít své první tuzemské likvidační zařízení CWA v Tooele, Utah,

prováděné v řídce obydlené oblasti na západě Spojených států a to poté, co v prostoru mimo komoru, kde byly Sarinem naplněné rakety likvidovány, byla tato nervově paralytická látka detekována. Není jasné, zda a kdy bude toto zařízení znovu uvedeno do provozu.

Dříve veřejnost, která nesouhlasila se spalováním, usilovala o to, aby veřejní činitelé vzali v úvahu alternativní metody zahrnující chemické reakce CWA, které jsou schopné vést k prostředí neutrálním produktům. Tento plán byl však ve Spojených státech zamítnut po uveřejnění zprávy Vědecké národní rady v roce 1984, která pojednává o tom, že ve srovnání se spalováním "jsou chemické neutralizační postupy pomalé, složité, produkují nadměrné množství odpadu, u kterého se nemůže zaručit nepřítomnost látky a toto zpracování by bylo finančně náročnější."

Alternativy spalování jsou uvedeny například v sborníku "Proceedings, Workshop on Advances in Alternative Demilitarization Technologies," který probíhal v Restonu, Virginia USA 25. až 27. září 1995. Prezentované technické údaje se týkaly oxidace roztavené soli, superkritické oxidace vody, elektrochemické oxidace, neutralizace, hydrolýzy, biodegradace, přeměny párou a podobně.

Chemické reakce v minulosti používané pro likvidaci chemických bojových látek nebyly zcela uspokojivé. Tyto reakce například neměly univerzální využití. Je třeba si uvědomit, že chemická činidla jsou specifická pro určitou látku; to znamená, že chemické činidlo obecně reaguje s látkou, která má určitou specifickou funkční skupinu. Kyselina reaguje s bází, mnohem méně často s jinou kyselinou. Oxidační činidlo reaguje s oxidovatelnou látkou, například s redukčním činidlem. S takovouto látkově specifickou chemií by likvidace CWA vyžadovala nejprve zjištění složení CWA nebo směsi likvidované CWA pro nalezení správného činidla nebo kombinace činidel, která by reagovala s určitou látkou.

Chemický postup používaný v minulosti by prakticky často vyžadoval kontakt a manipulaci lidské obsluhy s CWA. Takovéto manipulační operace by například mohly zahrnovat odstranění CWA z bojových nebo střelných pouzder, kanistru nebo jiného obalového či dodávkového systému, a obsluha by tak byla vystavena velkému nebezpečí při kontaktu s CWA. Přemístění CWA z původní nádoby do zvláštní reakční nádoby by vedlo k další možnosti expozice CWA.

Dříve používané chemické metody pro likvidaci chemických bojových látek vyžadovaly nepříjemný vklad do zařízení, provedení a prostředků pro ochranu

obsluhy, stejně tak byly náročné na čas a nepřetržité laboratorní postupy. Nezbytné byly také další náklady na odstranění produktů po chemické likvidaci CWA. Na základě těchto uvedených faktů je pochopitelné, proč se ve srovnání s chemickými reakcemi zdá být spalování CWA, produkující vodu, oxid uhličitý a anorganické soli (v ideálním případě) přijatelnější. Ukazuje se, že spalování není univerzálním všelékem.

Podstata vynálezu

Výše uvedené skutečnosti vedly k nutnosti najít bezpečnou univerzálně využitelnou chemickou metodu a odpovídající zařízení pro likvidaci CWA. Úspěchu bylo dosaženo dlouho vyvíjenou metodou zahrnující schopnost likvidace široké škály látek s různými funkčními skupinami, bezpečně, jednoduše a ekonomicky, s minimálním vlivem na prostředí, přizpůsobivostí k širokému teplotnímu rozmezí, stejně tak možnost přizpůsobení manipulace s CWA vzhledem k jejímu aktuálnímu výskytu a fyzikálnímu stavu.

Předmětem vynálezu je chemický způsob a reaktorový systém pro likvidaci CWA, který splňuje výše uvedené požadavky. Na základě toho je výhodným provedením způsobu "redukce rozpouštěným kovem". Přesněji, výhodný způsob zahrnuje kroky vzniku reakční směsi připravené ze surových látek, která zahrnuje dusíkatou bázi, alespoň jednu CWA, aktivní kov v množství dostatečném pro rozklad chemické bojové látky a zreagování této směsi.

Chemie redukce rozpouštěným kovem není nová; je popsána v dobře známé

"Birch Reduction," která byla poprvé uvedena v technické literatuře v roce 1944. "Birch Reduction je metoda redukce aromatických kruhů pomocí alkalických kovů v kapalném amoniaku za vzniku převážně dihydro derivátů; viz například "The Merck Index," 12. vydání, Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ USA, 1996, strana ONR-10.

Takovéto redukce rozpouštěným kovem jsou předmětem mnohých výzkumů a množství publikací. Přehledné články zahrnují následující: G. W. Watt, *Chem. Rev.*, **46**, 317-379 (1950) a M. Smeth, "Dissolving Metal Reductions," v "Reduction: Techniques and Applications in Organic Synthesis," vydáno R. L. Augustine, Marcel Decker, Inc., New York, NY, 1968, strana 95-170. Chemie redukce rozpouštěným kovem je použitelná u sloučenin obsahujících široké spektrum funkčních skupin. Například

reakce pesticidů se sodíkem a kapalným amoniakem byla uveřejněna před několika lety; M. V. Kennedy a spolupracovníky, *J. Environ. Quality*, 1, 63-65 (1972).

Předpokládá se, že rozpouštění aktivního kovu, například sodíku v dusíkaté bázi, například v kapalném amoniaku, produkuje "solvatované elektrony", které dávají vznik intenzivně modrému zbarvení výsledných roztoků; to znamená:



Výhodný způsob likvidace chemické bojové látky podle vynálezu zahrnuje reakci CWA se solvatovanými elektrony. Způsob je použitelný nejen pro CWA, které jsou primárně ve stavu, ve kterém byly vyrobeny, ale překvapivě také u CWA, které byly pravděpodobně během let skladování degradovány, v některých případech již během I. světové války, proto jsou nyní zgelovatělé, zpolymerizované nebo jinak přeměněné oproti jejich původnímu stavu. Další zjištěné problémy provázející degradaci CWA jsou uvedeny například v J. F. Bunnett, *Pure & Appl. Chem.*, 67, 841-858 (1995).

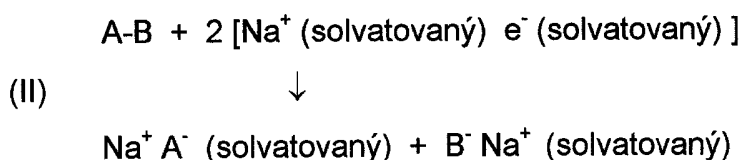
U tohoto způsobu podle vynálezu bylo navíc nečekaně zjištěno, že je vhodný pro likvidaci CWA v objemném množství, ale také pokud je obsažena v nalezených municích s ohledem na přítomné kontaminační látky a možné vedlejší reakce způsobené těmito kontaminačními látkami. Reakční směs se může vytvořit *in situ*, to znamená v granátech, nábojích, střelách nebo v municích, v kterých byly nalezeny.

Navíc některé, ne-li většina chemických reakcí, například reakce mezi kyselinami a bázemi, hydrolýza esterů a amidů vodou, enolizace, a další podobné reakce, jsou rovnovážné následkem čehož reakce vpřed nevede ke konečnému stavu. Pokud se takováto reakce použije v souvislosti s CWA, je určitá pravděpodobnost, že CWA se během procesu zcela nezlikviduje. Reakce použitá ve výhodném způsobu podle vynálezu vede překvapivě pravidelně k produktům, v kterých je zbytkový obsah CWA pod hranicí detekce za použití běžných technik používaných u CWA. Tyto techniky zahrnují plynovou chromatografii/ hmotnostní spektroskopii ("gc/ms"), stejně jako mokrou chemii. Je to dobře známý 1,2-ethandiol derivatizační postup používaný u zpu- chýřujícího Lewisitu, ruční metoda DB-3, použitá u HD hořčičného plynu a cholin- esterázový inhibiční postup používaný u nervově paralytických látek GA, GB, GD a VX; viz například M. Waters, "Laboratory Methods for Evaluating Protective Clothing

Systems Against Chemical Agents," CRDC-SP-84010, U. S. Army Arment, Munitions & Chemical Command, Aberdeen Proving Ground, Maryland 21010 USA, červen 1984.

Při použití způsobu podle vynálezu se zlikviduje alespoň asi 90 procent hmotnosti CWA, často více než 95 % a v některých případech více než 97%. Za optimálních podmínek vede způsob podle vynálezu k alespoň asi 99 % likvidaci chemické bojové látky, například může být zlikvidováno alespoň asi 99,998 procent.

Tento úspěšný výsledek alespoň v případě výhodného provedení způsobu může být způsoben skutečností, že chemická reakce neprobíhá v běžném chemickém ekvivalentním stavu. Reakce solvatovaných elektronů na chemické vazbě, A-B, může probíhat následovně:



Reakce může probíhat v podstatě do konce, protože energie potřebná k dosažení přechodného stavu stabilizovaných produktů rozpouštědlem je velmi vysoká v důsledku odpuzivé síly mezi anionty A⁻ a B⁻.

Způsob podle vynálezu použitý pro likvidaci vysoce toxické CWA obecně poskytuje látky s podstatně nižší toxicitou nebo látky netoxické pro savce. V souvislosti s vynálezem pojem "likvidace", "rozklad" nebo podobný, který se užívá v souvislosti s chemickými bojovými látkami, znamená přeměnu chemické bojové látky na jinou chemickou látku. To znamená, že musí být přerušena alespoň jedna chemická vazba pro "rozklad" CWA.

Solvatované elektrony, na rozdíl od látkově specifických činidel používaných u chemických bojových látek, jsou schopny působit jako účinná redukční činidla s ohledem na širokou škálu CWA, za jejich přeměny na soli a například na kovalentně vázané organické sloučeniny, které mají výrazně nižší toxicitu než CWA. Výsledné produkty se mohou případně použít v dalších reakcích.

Výhodné provedení způsobu podle vynálezu může být demonstrováno na CWA obecně známé jako "Sarin" nebo "GB" nebo 1-methylethylesteru methylfosfonofluoridové kyseliny nebo izopropylmethylfosfonofluoridát, vysoce aktivní cholinesterázový inhibitor s velmi nízkou letální dávkou až 0,01 mg/kg tělesné hmotnosti a CWA

obecně známé jako "Soman" nebo "GD" nebo 1,2,2-trimethylpropylester methylfosfonofluoridové kyseliny nebo pinakolylmethylfosfonofluoridát se stejně nízkou letální dávkou až 0,01 mg/kg tělesné hmotnosti. Samostatně nebo ve směsi mohou být obě účinně rozloženy solvatovanými elektrony připravenými reakcí rozpouštěného kovu s dusíkatou bází, například s kapalným amoniakem. Produkt neobsahuje CWA v množství detekovatelném běžnými analytickými metodami.

Likvidace CWA způsobem podle vynálezu nezbytně nevyžaduje aktivní kov. V druhém provedení způsobu podle vynálezu není aktivní kov zahrnut a způsob obsahuje kroky vzniku reakční směsi ze surových látek, které musí obsahovat dusíkatou bázi a alespoň jednu CWA, a dále zreagování této směsi. Nervově paralytický plyn obecně známý jako "Tabun" nebo "GA" nebo ethylester kyseliny dimethylfosforamidokyanidové nebo ethyl-(N,N-dimethylfosforamidokyanidát), silný cholinesterázový inhibitor, který je toxický nejen při vdechnutí, ale také při absorpci kůží a očí s letální dávkou pro člověka menší než 0,01 mg/kg tělesné hmotnosti, se účinně rozkládá při kontaktu CWA pouze s dusíkatou bází, například s kapalným bezvodým amoniakem, jak je níže podrobněji popsáno.

Volitelně, produkt druhého provedení, stejně jako produkt výhodného provedení popsaný výše, se může oxidovat; například peroxidem vodíku, ozónem, manganistanem kovu, dichromanem a dalšími z mnoha oxidačních činidel, dobře známých odborníkům v této oblasti, za vzniku produktů, jako je voda a oxid uhličitý, které jsou pro životní prostředí neškodné.

Je obvykle jednodušší vytvořit solvatované elektrony, které jsou zapojeny do výhodného způsobu podle vynálezu pomocí chemických postupů, například reakcí mezi dusíkatou bází a aktivním kovem. Nicméně rozklad CWA způsobem podle vynálezu se však může provést bez ohledu na zdroj, který poskytuje solvatované elektrony. Je například známo, že pomocí elektrochemických postupů mohou být solvatované elektrony produkovány v dusíkaté bází, stejně jako v jiných solvatujících kapalinách. Výsledné medium obsahující solvatované elektrony se může také použít ve způsobu podle vynálezu při kontaktu CWA s tímto médiem.

Třebaže se způsob podle vynálezu nejčastěji používá s objemným množstvím CWA, vynález je také použitelný u demilitarizace munic v dodávkových systémech uskladňujících chemické bojové látky. Důležitou odchylkou je, že se může způsob

provést postupem, který minimalizuje kontakt lidské obsluhy s chemickými bojovými látkami a také účinek expozice letální dávky CWA při manipulaci.

S výhodou, způsob podle vynálezu se může provést bez odstranění chemických bojových látek ze svých původních obalů nebo analýzy pro zjištění, které specifické látky jsou přítomny. Vynález naopak bere v úvahu to, že reakce provedená podle způsobu přímo v munici, granátu, kanistru, střele, barelu nebo objemné obalové nádobě obsahující CWA, minimalizuje pracovní expozici. To znamená, že reakční směs zahrnující dusíkatou bázi, pokud je třeba aktivní kov a CWA, se může vytvořit *in situ* v původním obalu libovolně podle místa nálezů a ve stavu, ve kterém byla nalezena.

Byly vyvinuty takové techniky, aby pomocí nich bylo možné proniknout k bojovým látkám přes jejich původní obaly. Otvory vytvořené v původních obalech nebo pouzdrech vytvoří cestu, kterou může injekčně proniknout dusíkatá báze a pokud je třeba i aktivní kov. Činidlo obsahující solvatované elektrony se může případně připravit mimo původní obal a zavést do otevřené původní nádoby. Navíc, tento postup je levný a jednoduchý, pokud se reakce CWA provede v jejich původních obalech a použije se zdroj solvatovaných elektronů připojený k mobilnímu nosiči. Činidlo obsahující solvatované elektrony se také může injikovat za účelem propláchnutí a dekontaminace nádob, ve kterých se dříve uchovávaly chemické bojové látky.

Způsob podle vynálezu také zahrnuje detoxifikaci a dekontaminaci zařízení, nástrojů, šatstva, skvrn a jiných maticí a substrátů kontaminovaných CWA.

Přestože se způsob podle vynálezu může uskutečnit přímo v původních nádobách, kde byla CWA nalezena, v mnoha případech, zejména pokud se CWA vyskytuje v objemném množství, může být vhodné provést výhodný způsob podle vynálezu v aparatuře podle vynálezu. V širším slova smyslu, zařízení podle vynálezu je reaktorový systém použitelný pro chemickou reakci mezi celou řadou organických sloučenin, s výhodou kapalin nebo zkapalnitelných sloučenin, a činidlem volitelně obsahujícím solvatované elektrony.

Reaktorový systém se skládá z reakční nádoby pro organickou sloučeninu ve směsi s dusíkatou bází, volitelně obsahující solvatované elektrony, a chladiče pro zabezpečení plynu uvolňujícího se z reakčního prostoru, dekantéru pro odjímání reakčních produktů z reakčního prostoru a oddělení reakčních produktů na kapalnou složku a pevnou složku a rozpouštěcí jednotku pro odnámání pevné složky a reakci s vodou za vzniku tekuté směsi pro další účely.

Způsob a zařízení podle vynálezu jsou objasněny odkazem na výkres, který provází slovní popis a následující příklady.

Popis obrázku na výkresu

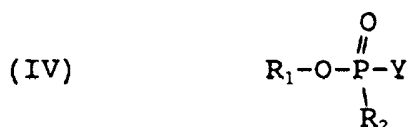
Obr. 1 je diagram zobrazující průběh provedení v reaktorovém systému podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Ačkoli je způsob podle vynálezu využitelný pro lividaci širokého spektra CWA, způsob je účinný zejména v případě, kdy je CWA vybrána ze skupiny sestávající z látek zpuchýřujících, nervově paralytických látek a jejich směsí, vzorec uvedených zpuchýřujících látek obsahuje alespoň jednu skupinu vzorce:



v kterém X je halogen; uvedená nervově paralytická látka je charakterizována vzorcem:

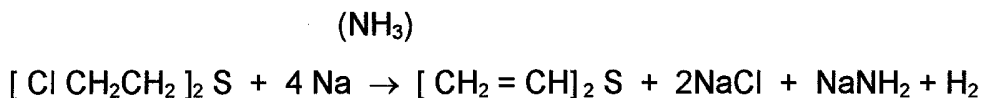


v kterém R₁ je alkyl, R₂ je vybrán z alkyl a amino skupiny a Y je odstupující skupina.

U zpuchýřujících látek, u kterých může být způsob podle vynálezu použit, je výhodné, když X je ve výše uvedeném vzorci (III) vybrán ze skupiny fluoru, chloru nebo bromu. U zpuchýřujících látek nejčastěji se ve světě vyskytujících, X je chlor, a z tohoto důvodu je zvláště výhodné, pokud je v tomto případě X ve vzorci (III) chlor. Dvě z nejrozšířenějších, a tedy důležitých zpuchýřujících látek, pro které je tento způsob aplikovatelný, je hořčičný plyn, nazývaný také "HD" nebo 1,1' -thiobis (2-chlorethan nebo di(2-chlorethyl)sulfid a "Lewisite" nebo dichlor(2-chlorvinyl)arsin.

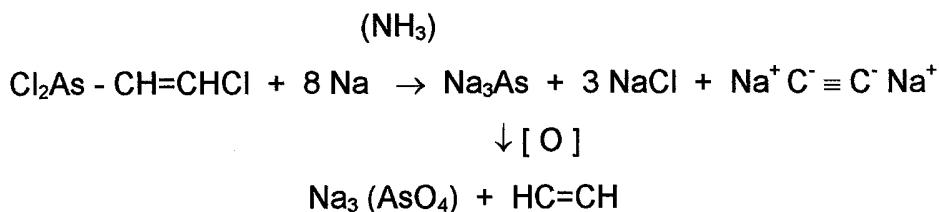
Obě z těchto chemických bojových látek se používaly v I. světové válce a munice vyrobené v době asi před 75 lety obsahující tyto CWA se stále nalézají v zemi, starých nábojích a podobně. Alespoň v případě některých munic obsahujících HD hořčičný plyn, některé, většina nebo všechny HD byly degradovány na gel nebo na ztvrdlý zpolymerizovaný materiál nedefinovatelné struktury a složení. Nečekaně se zjistilo, že rozkladný způsob CWA podle vynálezu je účinný v likvidaci nejen HD, ale také zgelovatělých a ztvrdlých produktů degradace, nazvaných "HD heel".

Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím tvrzením vázáni, předpokládají že rozklad HD solvatovanými elektrony, produkovanými při rozpouštění aktivního kovu, zastoupeného sodíkem, v dusíkaté bázi, zastoupené kapalným amoniakem, probíhá následovně:



Kde hmotnostně nedefinovatelné množství gumovitého zbytku je jednou složkou produktu, elementární analýza C a S odpovídá divinylsulfidu.

Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím tvrzením vázáni, předpokládají že rozklad Lewisu solvatovanými elektrony, produkovanými při rozpouštění aktivního kovu, zastoupeného sodíkem, v dusíkaté bázi, zastoupené kapalným amoniakem, probíhá následovně, po redukci rozpouštěnými kovem volitelně následuje oxidace, například peroxidem vodíku:



Arseničnan sodný může precipitovat například pomocí vápenaté soli za vzniku arseničnanu vápenatého. Acetylen se může zachycovat v chlazeném jímači. Způsob je účinný také při rozkladu látky příbuzné CWA nazývané "Adamsit" nebo fenarsazin chlorid.

U nervově paralytických látek vzorce (IV), na které může být způsob podle vynálezu aplikován, je Y odstupující skupina; to znamená, že Y je skupina atomů energeticky stabilních jako anion, přičemž výhodnějšími odstupujícími skupinami jsou ty, které se při nukleofilní substituci nejsnadněji oddělí od uhlíku, a jako anion jsou nejstabilnější. Ačkoli je dobře známo množství takovýchto odstupujících skupin je výhodné, pokud je odstupující skupina Y vybrána ze skupiny sestávající z halogenu, nitrilu (-CN) a sulfidu (-S-), protože to jsou skupiny Y přítomné u nervově paralytických látek, které jsou rozšířeny po celém světě. Z halogenů je nejvýhodnější, pokud je Y fluor, chlor nebo brom, přičemž fluor je obzvláště účinný ve většině nejsnadněji dostupných nervově paralytických látek.

R_1 ve vzorci (IV) může být alkyl, s výhodou nižší alkyl, například $C_1 - C_6$,

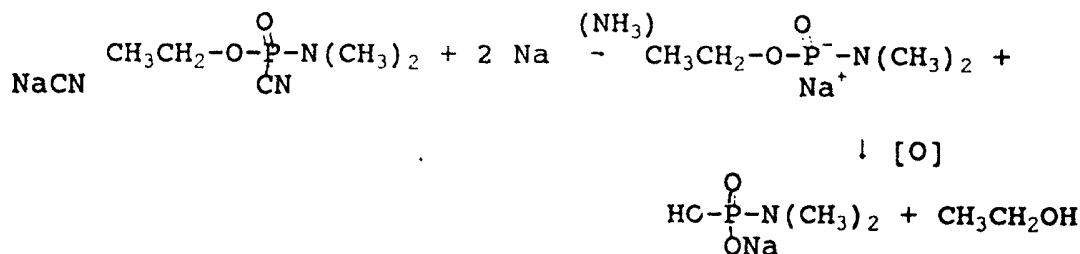
jednoduchý řetězec, rozvětvený nebo cyklický, například methyl, ethyl, propyl, izopropyl, izobutyl, terciální butyl, cyklohexyl nebo trimethylpropyl. R_1 je u nejrozšířenějších nervově paralytických látek methyl, ethyl nebo 1,2,2-trimethylpropyl a tyto alkylové skupiny jsou k tomu účelu výhodné.

R_2 ve vzorci (IV) může být alkyl nebo amino skupina. V případě, že R_2 je alkyl, je s výhodou alkylem, jak je definováno výše pro R_1 , přičemž alkyl je u nejrozšířenějších nervově paralytických látek methyl, z tohoto důvodu je R_2 nejvýhodněji methyl. V případě, že R_2 je amin, R_2 může být primární, sekundární nebo terciální alkylamin, dialkylamin nebo trialkylamin, alkyl je definován výše pro R_1 , výhodný je dialkylamin, dimethylamin je výhodný zejména z důvodu, že R_2 je u nejrozšířenějších nervově paralytických látek dimethylamin.

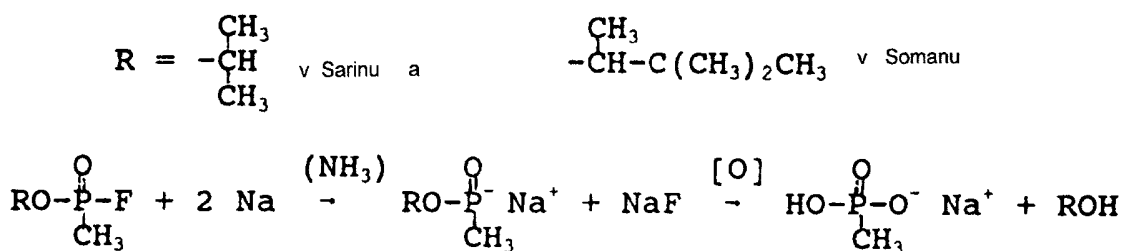
Specifickými nervově paralytickými látkami, které jsou ve světě velice rozšířeny, a proto jsou nejdůležitějšími nervově paralytickými látkami, na kterých může být způsob podle vynálezu aplikován, jsou to: "Tabun" nebo "GA" nebo dimethylfosforamidokyanidová kyselina nebo ethyl-(N,N-dimethylfosforamidokyanidát); "Sarin" nebo "GB" nebo methylfosfonfluoridová kyselina, 1-methylethylester nebo izopropylmethylfosfonfluoridát; "Soman" nebo "GD" nebo methylfosfonfluoridová kyselina, 1,2,2-trimethylpropylester nebo pinakolylmethylfosfonfluoridát; a "VX" nebo S-[2-[bis(1-methylethyl)amino]ethyl]ethylester methylfosfonothiové kyselina nebo ethyl-(S-2-diizopropylaminoethylmethylfosforthioát).

Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím tvrzením vázání, předpokládají že rozklad "Tabunu" solvatovanými elektrony produkovanými při rozpouštění aktivního

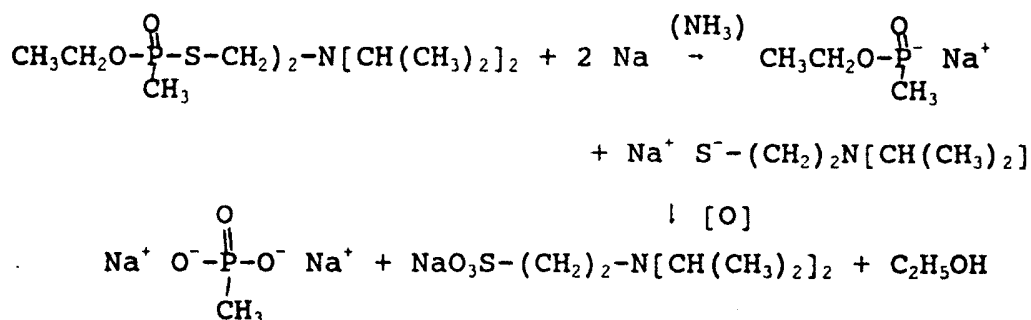
kovu, který představuje sodík, v dusíkaté bázi, kterou představuje tekutý amoniak, postupuje následovně, redukce rozpouštěným kovem volitelně zahrnuje oxidační krok, například s peroxidem vodíku:



Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím tvrzením vázání, předpokládají že rozklad "Sarinu" a "Somanu" solvatovanými elektrony produkovanými při rozpouštění aktivního kovu, který představuje sodík, v dusíkaté bázi, kterou představuje kapalný amoniak, postupuje následovně, redukce rozpouštěným kovem volitelně zahrnuje oxidační krok, například s peroxidem vodíku:



Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím tvrzením vázání, předpokládají že rozklad "VX" solvatovanými elektrony produkovanými při rozpouštění aktivního kovu, který představuje sodík v dusíkaté bázi, například tekutý amoniak, postupuje následovně, redukce rozpouštěným kovem volitelně zahrnuje oxidační krok, například pomocí peroxidu vodíku:



Pokud se týče použití aktivního kovu ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu, zatímco literatura uvádí použití mnoha jiných kovů, například Mg, Al, Fe, Sn, Zn a jejich slitin, při redukci rozpouštěným kovem je ve způsobu nebo postupu podle vynálezu aktivní kov s výhodou vybrán z jednoho nebo kombinace kovů skupiny IA a IIA periodické tabulky prvků; to znamená z alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Často je z ekonomických důvodů a důvodů dostupnosti nejvýhodnější, pokud je aktivní kov vybrán ze skupiny Li, Na, K, Ca a jejich směsi. V mnoha případech je použití sodíku, který je běžně dostupný a levný, zcela dostačující.

Dusíkatá báze, která je v tomto způsobu nutná, může být vybrána z amoniaku, aminu a podobně, nebo jejich směsi. Bezvodý kapalný amoniak je snadno dostupný, protože je široce rozšířen v umělých hnojivech používaných pro zemědělské účely. Je proto také relativně levný a je výhodnou dusíkatou bází. Protože amoniak vře při -33°C , je nutné, aby byl roztok kapalného amoniaku chlazen, ztlačen nebo obojí. V případech, kdy toto není možné zajistit, je možné jako dusíkatou bázi použít celou řadu snadno dostupných aminů.

Reprezentativní skupina použitelných aminů zahrnuje primární aminy, sekundární aminy, terciální aminy a jejich směsi. Specifickými příklady takových aminů jsou alkylaminy, například methylamin, ethylamin, n-propylamin, izopropylamin, 2-methylpropylamin a t-butylamin, které jsou primárními aminy; stejně jako dimethylamin a methylethylamin, které jsou sekundárními aminy; a terciální aminy, například triethylamin. Mohou se použít také di- a trialkylaminy, které mohou nasýtit cyklické aminy, například piperidin. Výhodné jsou aminy, které jsou při požadované teplotě kapalné, z kterých je zejména použitelný methylamin (teplota varu $-6,3^{\circ}\text{C}$), ethylamin (teplota varu $16,6^{\circ}\text{C}$), propylamin (teplota varu 49°C), izopropylamin (teplota varu $33,0^{\circ}\text{C}$), butylamin (teplota varu $77,8^{\circ}\text{C}$) a ethylendiamin (teplota varu $116,5^{\circ}\text{C}$).

V některých případech je vhodná kombinace dusíkaté báze s další solvatující látkou například s etherem; například s tetrahydrofuranem, diethyletherem, dioxanem nebo 1,2-dimethoxyethanem nebo uhlovodíkem; například pentanem, dekanem a jinými. Při výběru dusíkaté báze a některého spolurozpouštědla je třeba si uvědomit, že solvatované elektrony jsou velmi reaktivní, proto je výhodné, pokud dusíkatá báze ani reagující spolurozpouštědlo neobsahují skupiny kompetitivní s CWA, které by reagovaly se solvatovanými elektrony. Takové skupiny zahrnují například aromatické uhlovodíkové skupiny, které mohou podstupovat Birchovu redukci, a kyselinu, hydroxyl,

peroxid, sulfid, halogen a ethylenové nenasycené sloučeniny, a obecně by měly bránit nežádoucím vedlejším reakcím. Neměla by se použít také voda, ale voda se může účinně použít při zpracování produktu. V některých případech se uvádí, že přítomnost alkoholu obsahujícího hydroxyl může být prospěšná.

S ohledem na tato varování bylo celkem překvapivě zjištěno, že pokud se redukce rozpouštěným kovem provádí za vlhka, na vzduchu a v přítomnosti mnoha kontaminantů, u kterých se dá předpokládat zásah do reakce, je nicméně likvidace CWA způsobem podle vynálezu velmi úspěšná.

Ačkoli se někdy mohou výhodně použít jiné podmínky, způsob podle vynálezu se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí asi od $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ačkoli se reakce může uskutečnit při subatmosferickém tlaku, je výhodné, pokud se způsob provádí v tlakovém rozmezí asi od atmosferického tlaku do 21 kg/cm^2 (300 psi). Výhodněji, reakce probíhá při pokojové teplotě, například při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($68\text{ }^{\circ}\text{F}$), při tlaku asi $9,1\text{ kg/cm}^2$ (129 psi).

Při provádění způsobu podle vynálezu se poměr dusíkatá báze/CWA v reakční směsi pohybuje asi od 1/1 do 10 000/1 na hmotnost/hmotnost báze, výhodněji asi mezi 10/1 až 1000/1 a nejvýhodněji asi od 100/1 až 1000/1.

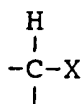
Množství aktivního kovu, pokud se použije v reakční směsi, by s výhodou mělo být v rozmezí asi od 0,1 procent do 12 procent hmotnosti báze na hmotnost směsi; výhodněji asi mezi 2 procenty a 10 procenty a nejlépe mezi asi 3,5 procenty a 4,5 procenty.

V poměru hmotnost kovu/hmotnost CWA reakční směs s výhodou obsahuje asi 0,1 až 2,0 krát více kovu než CWA, výhodněji asi 0,15 až 1,5 krát více a nejlépe asi 0,2 až 1,0 krát více kovu než CWA. V některém případě, pokud se použije aktivní kov, molární základ reakční směsi by měl obsahovat alespoň 2 moly aktivního kovu na jeden mol CWA.

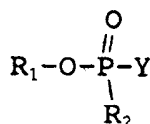
Průběh reakce zahrnující solvatované elektrony může být sledován podle modrého zbarvení reakční směsi, které je charakteristické pro roztoky dusíkaté báze a aktivního kovu. Ztráta modrého zbarvení signalizuje, že CWA zreagovalo se všemi solvatovanými elektrony a pro jistotu se může přidat více aktivního kovu nebo roztoku obsahujícího solvatovanné elektrony, aby alespoň dva moly aktivního kovu zreagovaly na jeden mol CWA. V mnoha případech je výhodné, když přídavek aktivního kovu nebo dalších solvatovaných elektronů pokračuje, dokud CWA zcela nezreaguje se solva-

tovanými elektrony, do stavu, který se projeví stálým modrým zbarvením. Rychlost reakce mezi CWA a solvatovanými elektrony je vysoká, reakce je ve většině případů úplná od několika minut do několika hodin.

Ve zvláště výhodném provedení způsobu podle vynálezu způsob zahrnuje nejprve tvorbu reakční směsi připravené ze surových látek, které zahrnují: (1) dusíkatou bázi vybranou ze skupiny sestávající z amoniaku, aminů, a jejich směsi; přičemž aminy jsou vybrány ze skupiny sestávající z methylaminu, ethylaminu, propylaminu, izopropylaminu, butylaminu a ethylendiaminu; (2) alespoň jedné chemické bojové látky vybrané ze skupiny sestávající z látek zpuchýřujících, nervově paralytických a jejich směsi, vzorec uvedených zpuchýřujících látek obsahuje alespoň jednu skupinu vzorce



v kterém X je halogen; uvedené nervově paralytické látky mají vzorec:



v kterém R_1 je alkyl, R_2 je vybrán z alkyl a amino skupiny a Y je odstupující skupina; a (3) alespoň jeden aktivní kov vybraný ze skupin IA a IIA periodické soustavy prvků a jejich směsi; a směs pak reaguje do alespoň 90 procentního rozkladu, s výhodou alespoň 95 procent a nejlépe 99 procent hmotnosti chemické bojové látky.

Reakce rozkladu CWA může proběhnout v původní nádobě zejména v těch případech, kdy je volný prostor dostatečně objemný pro přidavek reaktantů potřebných pro probíhající proces. Nádoba obsahující chemickou bojovou látku by měla být ve vhodném stavu, který umožňuje reakci. Nádoba na chemickou bojovou látku, která se používala určitou dobu a byla poškozena korozí, není vhodná pro reakci *in situ* v nádobě. Nicméně obtížnost v těchto případech vzrůstá nejen možností rozkladu CWA, ale zejména protože nádoba nemusí zaručovat dostatečnou fyzickou celistvost pro obsah reakční směsi.

Vynález se může také provést v reaktoru nebo reaktorovém systému, který je vhodný pro umístění původních nádob, které nemají dostatek volného prostoru pro přidavek požadovaného množství dusíkaté báze nebo externě vyrobeného roztoku solvatovaných elektronů nebo jsou v tak špatném fyzickém stavu, že není možné v nich

reakci provést. V těchto případech se likvidace CWA může provést otevřením původních nádob nebo jejich oddělením a umístěním otevřené nebo oddělené části nádoby s chemickou bojovou látkou do objemného, k tomuto účelu určeného reaktorového systému nebo reakční nádoby pro provedení reakce likvidace CWA. Při tomto postupu se mohou současně použít chemické bojové látky a původní nádoby.

Nezávisle na tom, zda se likvidace CWA uskuteční v původní nádobě, na poli, v reaktorovém systému nebo reakční nádobě za použití objemného množství CWA, pokud se použije výhodné provedení způsobu, které využívá technologii solvatovaných elektronů, na každý mol likvidované CWA jsou běžně potřebné alespoň dva moly solvatovaných elektronů. Což vyplývá z předpokladu, že dva moly solvatovaných elektronů jsou běžně třeba k přerušení chemické vazby; viz rovnice (II) uvedená výše. Na druhé straně může být užitečné použití přebytku solvatovaných elektronů, to znamená například dostatečné množství solvatovaných elektronů pro přerušení asi dvou až čtyř vazeb v CWA. S produkty vzniklými z reakce CWA ve velkém měřítku může být snazší manipulace z hlediska bezpečnosti a/nebo vlivu na prostředí.

Bez ohledu na to, zda se rozklad CWA provede v její původní nádobě nebo v reaktorovém systému za použití objemného množství CWA, a bez ohledu na to, zda se reakce provede pouze s dusíkatou bází nebo se solvatovanými elektrony, postup může zahrnovat volitelný, ale často výhodný krok následující po počáteční likvidaci CWA. To znamená, že následně po použití dusíkaté báze nebo solvatovaných elektronů se zbytková směs produktu volitelně (ale s výhodou) oxiduje, s výhodou v netermálním zařízení a to reakcí produktů likvidace CWA s chemickým oxidačním činidlem. S výhodou, ještě před zavedením oxidačního činidla se zbytková dusíkatá báze odstraní, například zbylé páry amoniaku se z reaktoru nechají odpařit. Typická oxidační činidla a směsi oxidačních činidel, které se mohou použít, zahrnují peroxid vodíku, ozón, dichromany a manganistany alkalických kovů a další. Při provedení tohoto volitelného, přídatného kroku postup vyžaduje zavedení dostatečného množství vhodného oxidačního činidla do reaktorového systému nebo prostoru s chemickou bojovou látkou, aby došlo k úplnému zreagování jakýchkoliv zbytkových organických produktů počáteční reakce se solvatovanými elektrony nebo dusíkatou bází. Účelem tohoto oxidačního kroku je přivést zbývající organické složky do jejich nejvyšších možných oxidačních stavů a pokud je to možné na oxid uhličitý a vodu.

Proto, pokud se provede po likvidaci oxidace, chemická bojová látka nejprve reaguje s dusíkatou bází, s výhodou zahrnující solvatované elektrony, a následný krok sekundární reakce zahrnuje reakci zbytků s oxidačním činidlem.

Jestliže není uvedeno jinak, následující příklady objasňují likvidaci ukázkových CWA vsádkovým způsobem, prováděným uvnitř ventilované digestoře z nerez oceli, s tlakovou reakční nádobou opatřenou volitelně ohřevným/chladícím pláštěm a vnitřním objemem asi 2 litry. Nádoba byla vybavena mechanickým míchadlem, odstranitelným průzorem, otvorem pro teploměr, vstupním otvorem připojeným k pumpě vysoce účinné kapalinové chromatografie, která se používala pro přidávek CWA z vnější nádoby, otvoru v horní část nádoby pro měřidlo tlaku a v některých případech systémem praček plynu určených pro regeneraci vzniklých kondenzátů nebo těkavých látek z uvolněných reakční nádoby, systémem praček plynu připojených k horní části reakční nádoby pomocí jehlové záklopy. Reakční nádoba také obsahovala otvor, kterým se přidávala dusíkatá báze a na dně reakční nádoby odtokový otvor pro vypouštění produktu. Také se použil zapisovač dat pro sledování reakčních podmínek. V mnoha případech je objem reaktantů omezen na asi jeden litr s ponecháním volného prostoru v horní části reakční nádoby o objemu 1 litr.

V příkladech se požadované množství reaktivního kovu zavedlo do reakční nádoby, přičemž se odstranil průzor, který se po přidavku kovu opět těsně uzařel. Dusíkatá báze se pak za současného míchání přečerpala do reakčního prostoru, kov se rozpustil za vzniku intenzivního modrého zbarvení, které je pro solvatované elektrony charakteristické. Chemická bojová látka používaná armádou Spojených států se pak přečerpala do reakční nádoby.

Po rozkladné reakci CWA se ve většině případů obsah reakční nádoby odčerpá a analyzuje, v některých případech k tomu dojde po reakci s vodou. Analýza na sodík a arsen se provedla pomocí metody ICP (indukčně vázané plazma). Metoda iontově selektivní elektrody se použila pro fluor a chlor, metoda EPA methylenové modři pro sulfidy a přístrojová elementární analýza pro uhlík a vodík. Z důvodu zjištění těkavých organických složek byly v některých případech plyn z horní části reaktoru a reakční směs podrobeny plynové chromatografii/hmotnostní spektroskopii. Metody mokré chemie se použily pro zjištění obsahu zbytkové CWA, metoda DB-3 pro HD hořčičný plyn, 1,2-ethandithiolový derivatizační postup pro Lewisit a cholinesterázová inhibice pro nervově paralytické látky VX, GA, GB a GD.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Likvidace HD hořčičného plynu, di (2-chlorethyl)sulfidu

BěhA

Do reakční nádoby se za míchání přidal kovový sodík (15,04 g, 0,65 mol) a následně bezvodý kapalný amoniak (1l, asi 680 g, asi 40 mol). Pomalu se přidávala kapalná CWA, HD (10,26 g, 0,0645 mol) v takové míře, aby tlak v nádobě nepřekročil $9,8 \text{ kg/cm}^2$. Teplota reakční směsi nepřekročila 21°C . Po dokončení přidavku se suspenze reakční směsi zbarvila modře, což znamená nadbytek solvatovaných elektronů.

Aby došlo k likvidaci nadbytku solvatovaných elektronů z reakční nádoby a rozpuštění přítomných solí suspenze se odčerpala a přidala se k ní voda (asi 250 ml). Amoniak se z vodné směsi nechal přes noc v digestoři. Z důvodu zjištění hmotnostní bilance a určení reakčních produktů se výsledná tekutá směs analyzovala. Získaly se následující výsledky:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek(g)</u>	<u>Zůstatek (g) (%)</u>		<u>Stanovení</u>
sodík	15,4	15,0	99,7	NaCl, NaOH
síra	2,05	1,98	96,5	Na ₂ S, NaHS
uhlík	3,61	2,45	67,9	[CH ₂ = CH] ₂ S
chlor	4,6	4,6	100,0	NaCl

Plynná fáze v horní části nádoby se analyzovala pomocí gc/ms a zjištěný obsah činil < 0,14 g organických uhlíkových částic, které byly předběžně určeny jako ethanol (0,02 g), ethandiol (0,008 g), propanamin (0,01 g), buthanthiol (0,02 g) a ethylpropanamin (0,06 g).

BěhB

Příklad 1A se zopakoval s tím rozdílem, že všechny vzniklé plyny se zachytily v následných řadách promývacích roztoků: dodekan (243 ml), dodekan (245 ml), dodekan (246 ml), voda (263 ml), 1M vodná kyselina chlorovodíková (251 ml) a dodekan (255 ml). V tomto případě se použilo 10,64 g, 0,46 mol sodíku a přidalo se 18,34 g,

0,115 mol HD, což způsobilo blednutí modré barvy a indikovalo, že všechny solvované elektrony zreagovaly. Pak se přidalo dalších 1,95 g, 0,085 mol sodíku pro zabezpečení mírného přebytku solvatovaných elektronů.

Reakční směs se odčerpala z reakční nádoby a pro likvidaci přebytku solvatovaných elektronů se přidala voda (100 ml). Pro zachycení jakéhokoli unikajícího plynu se vodná suspenze nechala přes noc odpařovat přes dodekanovou pračku plynu (257 ml). Konečný objem dodekanové pračky činil 187 ml.

Vodná suspenze i systém praček se analyzovaly na přítomnost HD. Žádný zbytkový HD nebyl detekován, což znamená při hranicích detekovatelnosti, že HD byl z 99,9999999 procent zlikvidován. Ve stechiometrickém vyjádření zreagoval 1 mol HD na 4,76 molů. Což odpovídá přerušení 2 vazeb uhlík-chlor v molekule HD. Byla zjištěna následující látková bilance:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g)</u>	<u>(%)</u>	<u>Stanovení</u>
sodík	12,6	12,9	102	NaCl, NaOH
síra	3,7	3,7	100	Na ₂ S, NaHS
uhlík	6,4	3,8	59	[CH ₂ = CH] ₂ S
chlor	8,2	7,8	98	NaCl

Stejně jako v běhu A, byly produkty obsahující uhlík primárně netěkavé. To bylo potvrzeno extrakcí vodné suspenze deuterovaným chloroformem a analýzou extraktu pomocí NMR spektroskopie. Plyn v horní části nádoby se také analyzoval pomocí gc/ms na přítomnost těkavých organických látek; získaly se tyto výsledky: ethanol (0,03 g), ethanthiol (0,01 g), 2-butenal (0,2 g), butanthiol (0,003 g) a 1,3-dithian (0,04 g). Obsah různých zachycených látek se také analyzoval; detekován byl pouze ethanol (0,06 g). Analýza částic obsahujících síru zachytila přítomnost < 1 ppm koncentrace.

Běh C

Likvidace HD ve větším měřítku je možné dosáhnout v rozšířené verzi reakční nádoby popsané výše. Tato rozšířená verze zahrnuje sondu elektrické vodivosti pro sledování reakce. Reakční nádoba se naplní bezvodým kapalným amoniakem (asi 4,4 l, asi 2,99 kg, asi 176 molů) a následně sodíkem (169,1 g, 7,35 molů). Sodík se přidá po částech tak, aby koncentrace solvatovaných elektronů v roztoku původně činila 4 %

hmotnosti. Jakmile se sodík spotřebuje, přidá se po částech další sodík. Do promíchávaného reaktoru se přidá HD (310 g, 1,95 molů) tak, aby teplota směsi nepřesáhla 21 °C a tlak se udržuje pod 9,8 kg/cm². V tomto okamžiku se suspenze z reaktoru odvede do odděleného nádoby, přičemž vypařující se amoniak se vede přes pračku.

Do rekační nádoby se přidá druhá část kapalného amoniaku (4,4 l) a po částech další sodík (209,5 g, 9,11 molů) a následně se přidá látka HD (326 g, 2,05 molů). Po přidání veškerého sodíku se reakční směs z reakční nádoby odčerpá ve formě suspenze do oddělené nádoby s předchozí směsí produktu.

Aby se rozložil nezreagovaný sodík přidá se ke smíchanému produktu voda (30 ml) a smíchaný produkt se odvede do třetí nádoby. Reakční nádoba a oddělená nádoba se promyjí 600 ml vody a promývací voda se zachytí odděleně.

Smíchaný produkt se nechá dva dny stát a během této doby ztuhne. Aby se pevná látka rozpustila přidá se voda, ale rozpuštění se podaří jen částečně. Smíchaný produkt není homogenní, ale skládá se z čiré kapaliny, průhledných krystalů a bílého až šedého sedimentu. Z důvodu těchto obtíží není stanovení látkového složení spolehlivé.

Nicméně analýza heterogenního smíchaného reakčního produktu ukazuje, že 99,999999 procent látky HD se zlikvidovalo a zjistilo se, že reakční stechiometrie je jeden mol látky HD / 4,1 molů sodíku. Další analýza vedla k závěru, že reakční produkty byly shodné s produkty uvedenými výše v běžích, které byly provedeny v menším měřítku.

Běh D

Na povrchu ztvrdlý, zgelovatělý „HD heel“ (1,97 g, 0,012 molů) se rozpustil v 800 ml kapalného amoniaku za použití laboratorního skla. Přídatkem hydroxidu sodného se upravilo pH směsi na neutrální (390 mg v 8,0 ml vody). Po asi 0,06 g částech se přidal kovový sodík (5,18 g, 0,23 molů), dokud reakční směs opět nezískala modré zbarvení. Amoniak se pak nechal odpařit a zbytek se analyzoval na přítomnost HD. Výsledkem analýzy bylo, že alespoň 99,999999 procent HD se zlikvidovalo.

Příklad 2

Likvidace zpuchýřující látky Lewisitu, dichlor-(2-chlorvinyl)arsinu

Běh A

Horní část reakční nádoby se připojila na soustavu pěti praček plynu, každá o obsahu 250 ml; to znamená dvě vodní, následované pračkou plynu s vodnou HCl a pak dvěma dodekanovými pračkami. Do reakční nádoby se přidal sodík (20,5 g, 0,89 molů), kapalným amoniak (asi 1 l, asi 680 g, asi 40 molů) a směs se míchala do rozpuštění kovu za vzniku charakteristického modrého zbarvení solvatovaných elektronů. Do nádoby se přidala CWA - Lewisit (18,12 g, 0,087 molů) takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi nepřesáhla 21 °C a tlak v nádobě zůstal pod 9,8 kg/cm². Po přidavku se roztok zbarvil intenzivně modře, což indikovalo přebytek solvatovaných elektronů.

Suspenze se z nádoby odvedla a spojila s kapalným amoniakem použitým pro vymytí nádoby. Amoniak se ze suspenze nechal odpařit v zadní části digestoře. Suspenze se analyzovala na zbytkový Lewisit, který nebyl detekován. Pomocí NMR spektroskopie byly ve sraženině detekovány alkany. V ani jedné z praček nebyl detekován žádný arzen, organické látky nebo Lewisit. Další analýza suspenze vedla k následující látkové bilanci:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g) (%)</u>		<u>Stanovení</u>
sodík	20,5	18,1	88	NaCl
chlor	9,24	9,25	100	NaCl
uhlík	2,1	1,6	75	acetylid sodný
arzen	6,5	5,8	89	Na ₃ As

Běh B

Běh1 se zopakuje s tím rozdílem, že po následném vypaření zbytkového amoniaku ze suspenze, zbytkový pevný produkt reaguje v Erlenmeyerově baňce se 100 ml 30% vodného peroxidu vodíku. Během míchání směsi se pevná látka téměř zcela rozpustí, obsah baňky začne vařit a z roztoku se začne uvolňovat plyn.

Příklad 3

Likvidace nervově paralytické látky VX, ethyl-(S-2-diizopropylaminoethylmethylfosforothioátu

Běh A

Do reakční nádoby se přidal sodík (10,41 g, 0,45 molů) a kapalný amoniak (1 l) za vzniku modře zbarveného roztoku charakteristického pro solvatované elektrony. Kapalná VX CWA se pomalu přecherpalala do roztoku v reakční nádobě takovou rychlostí, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod 9,8 kg/cm². Než se modré zbarvení opět začalo ztrácet, přidalo se celkově 54,77 g, 0,205 molů VX. Pak se přidal další sodík (9,56 g, 0,42 molů) a míchání pokračovalo za vzniku intenzivně modrého zbarvení směsi. Než se zbarvení opět začalo ztrácet, přidal se další VX (47,64 g, 0,18 molů). Pro zajištění úplného zreagování VX se přidal ještě sodík (1,12 g, 0,05 molů). Aby zreagovalo 102,41 g, 0,38 molů VX, použilo se celkově 21,09 g, 0,92 molů sodíku. Stechiometrie tak byla 2,42 molů VX na mol sodíku, což odpovídá přerušení jedné vazby v molekule VX.

Suspenze se z reakční nádoby odvedla a smíchala s kapalným amoniakem, kterým byla dvakrát reakční nádoba promyta. Spojená směs se zředila vodou a přes noc se ponechala odpařit větracím otvorem v zadní části digestoře. Objem konečné směsi produktu činil 259 ml. Směs produktu se pak analyzovala na VX, která nebyla detekována, což ukazuje, že VX byla alespoň z 99,999999 procent zlikvidována. Po analýze reakční směsi se dospělo k následující látkové bilanci:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g)</u>	<u>(%)</u>	<u>Stanovení</u>
sodík	21,9	17,8	84	NaOH
síra	12,3	10,9	89	merkaptanty a Na ₂ S
uhlík	50,7	32,0	63	fosfonáty
P	11,9	10,6	89	fosfonáty

Analýza směsi produktů vyjádřená pomocí gc/ms dokázala přítomnost následujících těkavých organických látek: ethylpropanamin (0,07 g), propanamin (0,02 g), methylethylbutanamin (0,01 g) a butanthiol (0,03 g). Další analýza směsi produktů pomocí NMR spektroskopie prokázala směs organických produktů, z nichž některé obsahovaly fosfor. Pozdější NMR spektra ve srovnání s NMR spektrem VX vykazala absenci absorpce fosforu při 54,6 ppm, ale struktura P-CH₃ se nezměnila, stejně jako struktura P=O. Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím vysvětlením vázání, předpokládají, že ale se tato zjištění shodují s porušením vazby P-S a následné hydrolýze fosfonátové skupiny.

Běh B

Aby se v tomto běhu dosáhlo modrého zbarvení roztoku obsahujícího solvované elektrony použil se sodík (15,12 g, 0,56 molů) a kapalný amoniak (1l) stejně tak jako dříve. K tomuto míchanému roztoku se pomalu přidala VX CWA (15 g, 0,056 molů) v takovém poměru, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod 9,8 kg/cm². V tomto případě byla na horní část reakční nádoby během reakce napojena série praček plynu. Série praček plynu obsahovala postupně destilovanou vodu, destilovanou vodu, 0,1 N vodnou HCl a dvě dodekanové pračky, objem každé pračky plynu činil asi 250 ml. Během reakce bylo při průchodu plynu pračkami pozorováno jen několik bublinek; při průchodu přes poslední dodekanovou pračku nebyly pozorovány žádné bublinky.

Po proběhnutí reakce se suspenzivní obsah nádoby odvedl a smíchal s kapalným amoniakem použitým pro promytí reakční nádoby. Ze směsi se pak v zadní části digestoře přes noc nechal odpařit amoniak.

Výsledná odpařená suspenze se pak analyzovala na zbytkový obsah VX, který nebyl detekován, což vedlo k závěru, že VX se z 99,99999999 procent zlikvidovala. Analýza obsahu záchytu dokázala také nulový obsah VX; ve vodném záchytu byl detekován amoniak a obsah fosforu v záchytech byl < 5 ppm. Látková bilance byla následující:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g)</u>	<u>(%)</u>	<u>Stanovení</u>
sodík	15,12	12,6	83	NaOH
síra	1,77	1,44	81	merkaptanty a Na ₂ S
uhlík	7,3	5,0	69	fosfonáty
P	1,7	1,0	60	fosfonáty

Běh C

Za použití stejného postupu příkladu 1C se ve zvětšené reakční nádobě provedla varianta likvidace VX CWA ve větším měřítku. Do reakční nádoby se nejprve přidal kapalný amoniak (asi 4,5 l, asi 3,06 kg, asi 180 molů) a následně kovový sodík (106,6 g, 4,63 molů). Kov se přidal po částech, aby koncentrace sodíku činila asi 4 % hmotnosti při sledování vodivosti směsi. Pak se přidala zpuchýřující látka VX (329,5 g, 1,23 molů) v takovém poměru, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod

9,8 kg/cm². Po ukončení reakce, což se projevilo stálým modrým zbarvením, suspenzivní obsah reakční nádoby odvedl do jiné nádoby a amoniak se odpařil.

Reakční nádoba se ještě jednou naplnila kapalným amoniakem (4,5 l) a po částech se přidal sodík (29,6 g, 1,29 molů). Po částech se přidala další VX stejným způsobem, aby byly zachovány stejné teplotní a tlakové podmínky jako v předchozím případě. Výsledný reakční produkt se přidal k produktu z první vsádky a k smíchanému produktu se přidala voda (20 ml). Smíchané reakční produkty byly ve formě husté, žíravé žlutohnědé směsi obsahující také bílé částice.

Analýza směsi vedla k závěru, že jeden mol zpuchýřující látky VX reagoval s 2,7 moly sodíku, výsledek byl podobný výsledku běhů, provedených v malých měřících. Reakční produkty byly v podstatě stejné jako produkty v jiných případech. Analýza produktu VX CWA vedla k závěru, že alespoň 99,999999 procent látky se zlikvidovalo. Hmotnostní bilance látky byla následující:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g) (%)</u>		<u>Stanovení</u>
sodík	136,2	136	100	NaOH
síra	57,6	51,3	89	merkaptanty a Na ₂ S
uhlík	237,5	179	76	fosfonáty
P	55,7	51,9	90	fosfonáty

Běh D

Zopakoval se běh A s tím rozdílem, že sodík se nahradil lithiem (6,2 g, 0,9 molů). Získaly se v podstatě stejné výsledky jako v kroku A.

Příklad 4

Likvidace nervově paralytické látky GA, ethyl-(N,N-dimethylfosforamidocyanidátu)

Běh A

Reakční nádoba se uzpůsobila pro sběr všech plynných produktů unikajících z reakční směsi; horní část nádoby se napojila na systém šesti praček plynu, přes které musel plyn z nádoby projít. Tři dodekanem naplněné pračky byly po sobě v pořadí následovány pračkami plynu s vodou, 1M HCl a dodekanem.

Do reaktoru se přidal sodík (10,45 g, 0,45 molů) a následně při míchání bezvodý kapalný amoniak (asi 1 l, asi 680 g, asi 40 molů). Po rozpuštění sodíku a vzniku in-

tenzivního modrého zbarvení solvatovaných elektronů se přidala GA CWA (6,89 g, 0,043 molů) v takové míře, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod 9,8 kg/cm².

Po ukončení reakce se výsledná suspenze odvedla z reakční nádoby, přidal se kapalný amoniak použitý k promytí nádoby a amoniak se nechal odpařit. Výsledný pevný zbytek měl hmotnost 17,55 g. Zbytek se analyzoval na přítomnost látky GA, která nebyla detekována a v soustavě praček plynu nebyly nalezeny žádné organické látky. Dospělo se tak k závěru, že 99,999999999 procent CWA se zlikvidovala. Další analýza pevného zbytku vedla k následující látkové bilanci:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g) (%)</u>		<u>Stanovení</u>
sodík	10,45	8,8	84	NaOH, NaNH ₂
kyanid	1,09	1,09	100	NaCN
uhlík	2,4	2,1	87	fosfonáty
P	1,3	1,5	114	fosfonáty

Běh B

Běh A se zopakoval s tím rozdílem, že místo bezvodého kapalného amoniaku se použil ethylamin (1,5 l, 1,04 kg, 23 molů). V podstatě se dosáhlo stejných výsledků jako v běhu A.

Běh C

Běh A se zopakoval s tím rozdílem, že aktivní kov se v reakční směsi nepoužil. Po ukončení reakce se reakční směs analyzovala na obsah GA. Výsledky vedly k závěru, že GA se alespoň z 99,998 procent zlikvidovala.

Příklad 5

Likvidace nervově paralytické látky GB, izopropylmethylfosfonfluoridátu

Běh A

Za stálého míchání se v reakčním prostoru smíchal sodík (asi 15,0 g, asi 0,65 molů) a amoniak (asi 1 l). Horní část nádoby se připojila na systém praček plynu. Po úplném rozpuštění sodíku se pomalu přidala GB CWA (10,45 g, 0,075 molů) v takovém míře, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod 9,8 kg/cm².

Po skončení reakce se obsah nádoby odvedl. Nepřidala se voda, ale amoniak se v digestoři odpařil, přičemž pevný zbytek se před analýzou rozpustil ve vodě. Zbytek se zanalyzoval pro zjištění nezreagované GB, ale žádné nebylo detekováno. V žádné z promývaček plynu nebyla detekována ani GB, ani jakákoli organická sloučenina. Tyto výsledky ukazují, že alespoň 99,999999999 procent látky se zlikvidovalo. Další analýza pevného zbytku vedla k následující látkové bilanci:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g)</u>	<u>(%)</u>	<u>Stanovení</u>
sodík	15,0	10,4	69	NaF
fluor	1,35	0,93	68	NaF
uhlík	3,4	2,6	75	fosfonáty
P	2,2	1,2	52	fosfonáty

Běh B

V reakční nádobě se při míchání smíchal kapalný amoniak (asi 1 l) a kovový sodík (10,24 g, 0,45 molů) a nádoba se utěsnila. Do reakční směsi se přidala GB CWA v takové míře, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod 9,8 kg/cm². Po přídavku 26,78 g, 0,19 molů GB se modré zbarvení roztoku začalo ztrácet. V tom okamžiku se přidal další sodík (10,55 g, 0,46 molů) za míchání, přičemž se kov rozpustil a modré zbarvení se znovu objevilo. Pak se opět pokračovalo s přídavkem GB CWA, přidalo se další množství 25,61 g, 0,18 molů a barva se opět začala ztrácet. Cyklus přídavku dalšího množství sodíku s následným přídavkem BG CWA se opakoval dvakrát a závěrem se modré zbarvení roztoku opět začlo ztrácet. Pro zajištění přebytku solvovaných elektronů se v tomto okamžiku přidal další sodík 1,72 g, 0,07 molů a reakce se ukončila. Celkově zreagovalo 92,0 g, 0,66 molů látky GB s celkově 36,63 g, 1,6 moly sodíku, to znamená 1 mol GB reagoval s asi 2,5 moly sodíku, což odpovídá přerušení jedné chemické vazby v molekule GB. Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím tvrzením vázáni, předpokládají že byla pravděpodobně přerušena vazba P-F.

Po zakončení reakce se heterogenní reakční směs z nádoby odvedla a smíchala s kapalným amoniakem použitým ke dvěma promytí nádoby před přídavkem vody a směs se nechala v digestoři přes noc odpařovat. Výsledná pevná látka se analyzovala

na přítomnost látky GB, která nebyla detekována, což znamená, že látka GB se zlikvidovala z alespoň 99,9999999 procent s následující látkovou bilancí:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g)</u>	<u>(%)</u>	<u>Stanovení</u>
sodík	36,63	37,9	90	NaF
fluor	11,96	11,4	95	NaF
uhlík	30,36	19,9	66	fosfonáty
P	20,24	16,1	80	fosfonáty

Pro identifikaci dalších reakčních produktů byla provedena NMR spektroskopie. Pozoruhodný je fakt, že spektrum NMR zcela vyloučilo přítomnost ^{31}P dubletu při 28 ppm, ale toto odpovídalo neporušené dvojně vazbě k fosforům. Ačkoliv vynálezci nezamýšlejí být následujícím tvrzením vázání, předpokládají že vazba P-F byla v reakci přerušena, protože ve spektru NMR nebyla zjištěna žádná vazba P-F. Avšak struktura P-CH₃ zůstala neporušena.

Běh C

Byla provedena celá řada měření za použití reakční nádoby pro provedení způsobu ve větším měřítku, popsáném v příkladě 1C. Do reakční nádoby se nejprve přidal kapalný amoniak (asi 4,5 l) a následně po částech za míchání sodík (139 g, 6,04 molů) tak, aby koncentrace sodíku činila asi 4% hmotnosti. Pomalu se přidala GB CWA (292 g, 2,09 molů) v takovém měřítku, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod 9,8 kg/cm². Po skončení přídavku látky se suspenzní reakční směs převedla do oddělené nádoby a amoniak se odpařil.

Do reakčního nádoby se přidala druhá část kapalného amoniaku (4,5 l) a po částech další sodík (117 g, 5,1 molů), jako v předchozím případě. Látka GB se přidala jako v předchozím případě (279 g, 2,0 moly) za vzniku suspenzního reakčního produktu. Tento produkt se přidal k získanému z předchozího případu a k této směsi se přidalo 15 ml vody. Výsledný produkt (1250 ml) byla hustá, šedá, pěnivá nehomogenní kapalina.

Analýza produktu na zbytkovou látku GB vedla k závěru, že látka GB se alespoň z 99,9999999 procent v reakci zlikvidovala. To vedlo k závěru, že zreagoval jeden mol

látky GB / 2,6 molů sodíku, což se podobá stechiometrii zjištěné pro reakce v menším měřítku.

Reakční produkty byly shodné jako u reakcí v menším měřítku s tím rozdílem, že v reakční směsi byl nalezen také izopropanol. Látková hmotnostní bilance byla následující:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g) (%)</u>		<u>Stanovení</u>
sodík	256	225	88	NaF
fluor	74	54	72	NaF
uhlík	188	-	-	-
P	125	116	93	fosfonáty

Běh D

Běh A se zopakoval s tím rozdílem, že se místo sodíku použil vápník (14 g, 0,35 molů). Výsledky byly v podstatě stejné jako v kroku A.

Běh E

Běh A se zopakoval s tím rozdílem, že se místo bezvodého kapalného amoniaku použil ethylendiamin (1,5 l). Výsledky byly v podstatě stejné jako v kroku A.

Příklad 6

Likvidace nervově paralytické látky GD, pinakolylmethylfosfonofluoridátu

Běh A

Horní část reakční nádoby byla připojena k systému praček plynu, to znamená tři dodekanové pračky, následné pračkou s vodou a pračkou s vodnou HCl, každá obsahovala asi 250 ml kapaliny. Do takto upravené reakční nádoby se za současného míchání přidal kovový sodík (3,9 g, 0,17 molů) a kapalný amoniak (asi 1l). Následuje rozpuštění sodíku a přídavek GD CWA (9,41 g, 0,05 molů) v takovém poměru, aby teplota nepřesáhla 21 °C a tlak zůstal pod 9,8 kg/cm². Barva reakční směsi se po reakci změnila v intenzivně modrou, což znamená přebytek solvatovaných elektronů. Suspenze se z nádoby odvedla a kapaliný amoniak získaný po promytí nádoby se přidal

k suspenzi. Přidalo se asi 100 ml vody a ze směsi se v digestoři nechal odpařit amoniak.

Obsah promývaček plynu se analyzoval plynovou chromatografií, a bylo zjištěno 0,08 g dimethylbutanu, 0,16 g methylpentenu a 0,09 propoylcyklopropanu. V promývačkách nebyly nalezeny žádné anorganické látky.

Odvětraná suspenze se analyzovala na obsah zbytkové látky GD, která nebyla detekována. To vedlo k závěru, že alespoň 99,999999 procent látky GD se zlikvidovalo. Na základě výsledků NMR spektroskopie suspenze se předpokládá, že vazba P-F se v reakci přerušila, podle nepřítomnosti vazby P-F ve spektru. U suspenze bylo také zjištěno 0,12 g methylpentanu. Další analýza suspenze vedla k následující látkové bilanci:

<u>Prvek</u>	<u>Přídavek (g)</u>	<u>Zůstatek (g)</u>	<u>(%)</u>	<u>Stanovení</u>
sodík	3,8	2,9	76	NaF, NaOH
fluor	0,94	0,93	99	NaF
uhlík	4,32	3,6	83 ^a	fosfonáty
P	1,6	0,90	54	fosfonáty

^a 91 % pokud se počítá uhlík v promývačce

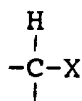
Výše uvedené příklady ilustrují způsob podle vynálezu provedený s individuálním množstvím CWA. Způsob podle vynálezu se může provést v reaktorovém systému podle vynálezu diskontinuálně nebo kontinuálně. Reaktorový systém se může použít nejen pro likvidaci chemických bojových látek, ale také pro jiné reakce s podobnou chemií.

K obr. 1, reaktorový systém 10 zahrnuje množství technických částí, včetně reakční nádoby 20, která je vybavena ohřevným/chladícím pláštěm, pokud je třeba, a různými měřiči teploty, tlaku, a jinými; a je uzpůsoben pro příjem dusíkaté báze nebo roztoku solvatovaných elektronů ze solvátoru 30 a CWA ze zásobní nádoby 40. Reaktorový systém zahrnuje také chladič 50, dekantér 60, rozpouštěcí jednotka 70, oxidizér 80, což je volitelná část, a modul pro reakci unikajícího plynu 90, což je také volitelná část. Reaktorový systém je vybaven pomocnou jednotkou, potřebnou ke kontrole teploty a tlaku různých složek systému, které jsou třeba k uskutečnění likvidace CWA za požadovaných hodnot těchto parametrů. Mnoho variant, pro každou z výše

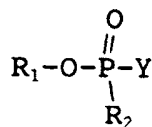
uvedených bojových látek je komerčně dostupných, což umožňuje odborníkům v této oblasti vybrat optimální složky pro konkrétní případ.

Ačkoli je reaktorový systém na obrázku 1 speciálně uzpůsoben situaci, kdy je CWA dostupná ve velkém objemu pro přemístění do reakční nádoby 20 ze zásobního prostoru pro CWA 40, je zřejmé, že reakční prostor 20 se může zvětšit pokud je třeba, aby pojal původní nádoby s CWA, kdy případná zásobní nádoba 40 a s ní související spojené prostory a zařízení jsou nepotřebné. Prázdné původní nádoby se také mohou oddělit od vznikajících produktů 26 před dalším zpracováním vznikajících produktů.

Vsádkový provoz reaktorového systému 10 s jednorázovým přísunem látky se může provést také způsobem podobným výše popsanému v souvislosti s výše uvedenými příklady. Reaktorový systém 10 může být také využit kontinuálně. Vynález tak poskytuje výhodný způsob pro likvidaci chemické bojové látky vybrané ze skupiny sestávající ze zpuchýřujících látek, nervově paralytických látek a jejich směsí, vzorec výše uvedených zpuchýřujících látek obsahuje alespoň jednu skupinu vzorce:



v kterém X je halogen; nervově paralytické látky představuje vzorec:



v kterém je R_1 alkyl, R_2 je vybrán z alkyl a amino skupiny a Y je odstupující skupina, způsob probíhá v reaktorovém systému zahrnujícím (1) reakční nádobu pro příjem CWA, (2) solvátor obsahující dusíkatou bázi, ve které se volitelně rozpouští aktivní kov, produkující solvatované elektrony, (3) chladič pro úpravu plynu unikajícího z reakční nádoby a oddělující reakční produkty na kapalnou frakci a pevnou frakci a (5) rozpouštěcí jednotku pro smíchání pevné frakce s vodou za vzniku tekuté směsi; průběžně naplňující se solvátor s dusíkatou bází a aktivním kovem, je-li třeba; a kontinuálně zavádějící dusíkatou bázi nebo roztok solvatovaných elektronů do reakčního prostoru; kontinuální zavádění chemické bojové látky do reakčního prostoru; kontinuálně obnovující dusíkatou bázi z uvolňovaného plynu a zavádění obnovené dusíkaté báze do solvátoru, jako doplnění; kontinuální příjem suspendovaných

reakčních produktů v dekantéru a kontinuální oddělování reakčních produktů na pevnou frakci a kapalnou frakci; kontinuální zavádění kapalné frakce do solvátoru, pro dolpnění; a kontinuální kontakt pevné frakce s vodou v rozpouštěcí jednotce za vzniku tekuté směsi; kde tato tekutá směs obsahuje méně než asi 10 procent, s výhodou méně než asi 5 procent a nejlépe méně než asi 1 procento hmotnosti chemické bojové látky zavedené do reakční nádoby.

Kontinuální operace v reaktorovém systému probíhá následovně: v případě objemného množství CWA, se solvátor 30 kontinuálně plní dusíkatou bází podle potřeby (tok 31). Pokud se použije způsob podle vynálezu, který využívá solvatovaných elektronů, kontinuálně se přidává do solvátoru 30 také aktivní kov jako tok 33. Tok 33 je volitelný. Pokud žádaná reakce nevyžaduje aktivní kov, tok 33 se vynechá, ale zbývající způsob pokračuje podle následujícího popisu.

Chemická bojová látka se kontinuálně přidá do reakční nádoby 30 jako tok 42 volitelně zahrnující pumpu 41, po aktivaci míchadla 21. Teplota reakční směsi v prostoru 20 se kontroluje, stejně jako dusíkatá báze a plynné produkty likvidace CWA, které jsou v horní části nádoby 20 prochází tokem 25 do chladiče 50, kde kondenzibilní plyn, například dusíkatá báze, kondenzuje, a následovně se alespoň jedna část kondenzátu vrátí do reakční nádoby jako refluxní produkt číslo 52. Oddělená část kondenzátu se volitelně odčerpá jako číslo 53 a vrátí, volitelně za použití pumpy 51, do solvátoru 30 jako nově vzniklá dusíkatá báze.

Jakýkoli nezkondenzovaný plyn opouštějící chladič 50 volitelně reaguje v reakčním modulu pro plyn 90 za použití například technologie praček umožňujících oddělení plynů, které jsou neškodné pro odvětrání, tok 91 a vede toxické plyny nebo roztoky z praček, které je obsahují, do rozpouštěcí jednotky 70, jako tok 97.

Reakční směs obsahující produkt ve formě suspenze se mezitím kontinuálně odvádí z reakční nádoby 20, jako tok 26 do dekantéru 60, kde se reakční směs kontinuálně dekantuje za vzniku kapalné frakce, bohaté na dusíkatou bází, která se odvádí tokem 63 do solvátoru 30 jako nově vytvořená dusíkatá báze, a pevná frakce se odvádí pod číslem 67 do rozpouštěcí jednotce 70.

Voda, tok 71, se kontinuálně odvádí do rozpouštěcí jednotky 70, kde dochází k rozpuštění jakékoli ve vodě rozpustné složky pevné frakce. Voda, ve které je rozpuštěna pevná látka obecně obsahuje anorganické soli, které se mohou dále přechistit a prodat, nebo spotřebovat jako odpad. Látka přiváděná do rozpouštěcí jednotky, která

není rozpustná ve vodě, obecně obsahuje organické látky, které se mohou spotřebovat jako odpad nebo odvádět zpět do reakčního prostoru 20 pro recyklaci.

Volitelně, jedna nebo dvě nebo obě ve vodě rozpustné a ve vodě nerozpustné složky z rozpouštěcí jednotky 70 se mohou odvést tokem 78 do oxidační jednotky 80 za účelem například chemické oxidace, výpustný tok 81 optimálně obsahuje pouze oxid uhličitý, vodu a anorganické látky, které mohou být dále zpracovány jako odpad nebo z nich získané hodnoty.

Ačkoliv byl vynález popsán pomocí specifických příkladů, není třeba omezovat vynález na tyto specifické příklady. Vynález je omezen pouze rozsahem následujících patentových nároků.

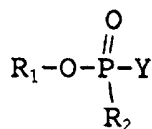
(opravené patentové nároky určené k průzkumu)

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob likvidace chemické bojové látky, který zahrnuje:
 - (A) vytvoření reakční směsi připravené za surových látek, které zahrnují:
 - (1) dusíkatou bázi
 - (2) alespoň jednu chemickou bojovou látku; a
 - (3) aktivní kov v dostatečném množství k likvidaci chemické bojové látky; a
 - (B) zreagování uvedené směsi, uvedená reakční směs obsahuje solvatované elektrony.
2. Způsob podle nároku 1, kde se reakční směs vytvoří nejprve smícháním dusíkaté báze s aktivním kovem, přičemž vznikne roztok obsahující solvatované elektrony a pak smícháním roztoku s chemickou bojovou látkou.
3. Způsob podle nároku 1, kde se solvatované elektrony tvoří v reakční směsi.
4. Způsob podle nároku 1, kde je chemická bojová látka ve své původní nádobě a reakční směs se tvoří v uvedené původní nádobě.
5. Způsob podle nároku 1, kde chemická bojová látka je vybrána ze skupiny obsahující látky zpuchýřující, nervově paralytické látky a jejich směsi, vzorec uvedených zpuchýřujících látek obsahuje alespoň jednu skupinu vzorce:



v kterém je X halogen; uvedené nervově paralytické látky jsou zastoupeny vzorcem:



v kterém R_1 je alkyl, R_2 je vybrán z alkyl nebo amino skupiny a Y je odstupující skupina.

6. Způsob podle nároku 5, kde R_2 je alkyl a Y je vybrán ze skupiny sestávající z halogenu, nitrilu a sulfidu.

7. Způsob podle nároku 5, kde X je chlor.

8. Způsob podle nároku 5, kde Y je halogen.

9. Způsob podle nároku 8, kde Y je fluor.

10. Způsob podle nároku 5, kde zpuchýřující látky jsou vybrány ze skupiny sestávající z HD a Lewisitu, a nervově paralytické látky jsou vybrány ze skupiny sestávající z GA, GB, GD a VX.

11. Způsob podle nároku 1, kde je aktivní kov vybrán ze skupiny kovů IA a IIA periodické tabulky a jejich směsí.

12. Způsob podle nároku 11, kde je aktivní kov vybrán z Li, Na, K, Ca a jejich směsí.

13. Způsob podle nároku 1, kde je molární množství aktivního kovu alespoň dvakrát větší než molární množství chemické bojové látky.

14. Způsob podle nároku 1, kde je dusíkatá báze vybrána ze skupiny sestávající z amoniaku, aminů a jejich směsí.

15. Způsob podle nároku 14, kde jsou aminy vybrány ze skupiny sestávající z methylaminu, ethylaminu, propylaminu, izopropylaminu, butylaminu a ethylendiaminu.

16. Způsob podle 1, který dále zahrnuje oxidaci alespoň části uvedené reakční směsi, přičemž následuje likvidace chemické bojové látky.

17. Způsob podle nároku 16, kde oxidační činidlo zahrnuje peroxid vodíku.

18. Způsob likvidace chemické bojové látky, který zahrnuje:

(A) vytvoření reakční směsi připravené za surových látek, které musí obsahovat:

(1) dusíkatou bázi vybranou ze skupiny sestávající z amoniaku, aminů a jejich směsí; přičemž uvedené aminy jsou vybrány ze skupiny sestávající z methylaminu, ethylaminu, propylaminu, isopropylaminu, butylaminu a ethylendiaminu; a

(2) alespoň jednu chemickou bojovou látku; a

(B) zreagování uvedené směsi.

19. Způsob podle nároku 18, kde chemickou bojovou látkou je GA.

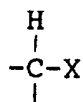
20. Způsob podle nároku 18, kde je dusíkatou bází amoniak.

21. Způsob likvidace chemické bojové látky, který zahrnuje

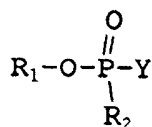
(A) vytvoření reakční směsi připravené ze surových látek, které zahrnují:

(1) dusíkatou bázi vybranou ze skupiny sestávající z amoniaku, aminů a jejich směsí; uvedené aminy jsou vybrány ze skupiny sestávající z methylaminu, ethylaminu, propylaminu, izopropylaminu, butylaminu a ethylendiaminu;

(2) alespoň jednu chemickou bojovou látku vybranou ze skupiny obsahující látky zpuchýřující, nervově paralytické látky a jejich směsí, vzorec uvedených zpuchýřujících látek obsahuje alespoň jednu skupinu vzorce:



v kterém je X halogen; uvedené nervově paralytické látky jsou zastoupeny vzorcem:



v kterém R_1 je alkyl, R_2 je vybrán z alkyl nebo amino skupiny a Y je odstupující skupina; a

- (3) alespoň jeden aktivní kov vybrán ze skupiny kovů IA a IIA z periodické tabulky a jejich směsí: a
- (B) zreagování směsi vedoucí k likvidaci alespoň asi 90 procent hmotnosti chemické bojové látky.
22. Způsob podle nároku 21, kde reakční směs obsahuje solvatované elektrony.
23. Způsob podle nároku 1, kde se uvedená reakční směs vytvoří v reakční nádobě v reaktorovém systému.
24. Způsob podle nároku 22, kde reaktorový systém dále zahrnuje jednotku pro rozpouštění aktivního kovu v dusíkaté bázi za vzniku roztoku obsahujícího solvatované elektrony.
25. Způsob podle nároku 24, kde reaktorový systém dále zahrnuje jednotku pro reakci uvolňujícího se plynu z uvedené reakční nádoby.
26. Způsob podle nároku 25, kde jednotka pro uvedenou reakci plynu zahrnuje jednotku pro obnovu dusíkaté báze a její recyklaci, jako doplnění.

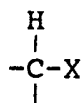
27. Způsob podle nároku 28, kde reaktorový systém dále zahrnuje dekantér pro příjem reakčních produktů z reakční nádoby a oddělení reakčních produktů na kapalnou frakci a pevnou frakci.

28. Způsob podle nároku 27, kde reaktorový systém dále zahrnuje jednotku pro kontakt pevné frakce s vodou za vzniku tekuté směsi.

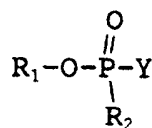
29. Způsob podle nároku 28, kde reaktorový systém dále zahrnuje jednotku pro oxidaci tekuté směsi.

30. Způsob podle nároku 27, probíhající kontinuálně.

31. Způsob likvidace chemické bojové látky vybrána ze skupiny obsahující látky zpuchýřující, nervově paralytické látky a jejich směsi, vzorec uvedených zpuchýřujících látek obsahuje alespoň jednu skupinu vzorce:



v kterém je X halogen; uvedené nervově paralytické látky jsou zastoupeny vzorcem:



v kterém R_1 je alkyl, R_2 je vybrán z alkyl nebo amino skupiny a Y je odstupující skupina, tento způsob zahrnuje:

(A) použití reaktorového systému obsahujícího

- (1) reakční nádobu pro příjem chemické bojové látky;
- (2) solvátor pro rozpouštění aktivního kovu v dusíkaté bázi za vzniku roztoku solvatovaných elektronů;
- (3) chladič pro úpravu uvolňujícího se plynu z reakční nádoby;

- (4) dekantér pro příjem suspenzních reakčních produktů z reakční nádoby a oddělení reakčních produktů na kapalnou frakci a pevnou frakci; a
- (5) rozpouštěcí jednotka pro kontakt pevné frakce s vodou za vzniku tekuté směsi;
- (B) kontinuální plnění solvátoru dusíkatou bází a aktivním kovem a kontinuální přívod roztoku do reakční nádoby;
- (C) kontinuální přívod chemické bojové látky do reakční nádoby; kontinuální obnovu dusíkaté báze z uvolňujícího se plynu a přívod dusíkaté báze do solvátoru jako doplnění;
- (D) kontinuální příjem suspenzních reakčních produktů v dekantéru a kontinuální dělení reakčních produktů na pevnou frakci a na kapalnou frakci;
- (E) kontinuální přívod kapalné frakce do solvátoru jako doplnění; a kontinuální kontakt pevné frakce s vodou v rozpouštěcí jednotce za vzniku tekuté směsi;
- (F) kontinuální přívod kapalné frakce do solvátoru jako doplnění; a
- (G) kontinuální kontakt pevné frakce s vodou v rozpouštěcí jednotce za vzniku kapalné frakce;

takováto tekutá směs obsahuje méně než asi 10 procent hmotnosti chemické bojové látky přiváděné do reakční nádoby.

32. Způsob podle nároku 31, kde reaktorový systém dále obsahuje oxidační jednotku a tekutá směs se kontinuálně oxiduje v oxidační jednotce na neškodné produkty vůči prostředí.

33. Reaktorový systém pro vedení chemické reakce mezi organickou sloučeninou a látkou obsahující solvatované elektrony, systém zahrnuje:

reakční nádobu pro uvedenou organickou sloučeninu ve směsi s uvedenou látkou obsahující solvatované elektrony;

chladič pro úpravu uvolňujícího se plynu z reakční nádoby;

dekantér pro příjem reakčních produktů z reakční nádoby a dělení reakčních produktů na kapalnou frakci a na pevnou frakci; a

rozpouštěcí jednotka pro příjem pevné frakce a její reakci s vodou za vzniku tekuté směsi pro další účely.

34. Reaktorový systém podle nároku 34, který dále obsahuje solvátor pro rozpouštění aktivního kovu v dusíkaté bázi za vzniku uvedeného činidla obsahujícího solvované elektrony.

35. Reakční systém podle nároku 34, který dále obsahuje oxidační jednotka pro příjem tekuté směsi z rozpouštěcí jednotky a oxiduje tuto směs.

36. Reaktorový systém podle nároku 34, který dále obsahuje modul pro pro-mytí plynů uvolňujících se z reakční nádoby.

obr.1

