



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48146 (13) U

(51) МПК (2009)

B09B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ХЛОРВМІСНИХ ПІРИДИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

1

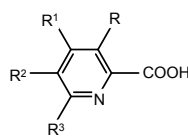
2

(21) u200909023

(22) 31.08.2009

(24) 10.03.2010

(46) 10.03.2010, Бюл.№ 5, 2010 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ГОРДІ-  
ЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІЇВНА, РЕЗНИЧЕНКО ОЛЬ-  
ГА ВОЛОДИМИРІВНА, ПЕЛІШЕНКО СВІТЛАНА  
ВІКТОРІВНА(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ(57) 1. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбон-  
ових кислот шляхом обробки водним розчином  
кислоти НХ (X=Cl, NO<sub>3</sub>, ½SO<sub>4</sub>), який **відрізня-  
ється** тим, що використовують розчин кислоти  
концентрації 5-96 % мас. у мольному співвідно-  
шенні пестицидний препарат: НХ=1,0:1,1, витри-  
мують реакційну масу при інтенсивному переми-  
шуванні до 30 хвилин та температурі 40-90 °С,  
після чого охолоджують її, а утворений осад пі-  
ридилкарбонної кислоти загальної формули (1):де R=R<sup>3</sup>=Cl, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H;  
R=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Cl, R<sup>1</sup>=NH<sub>2</sub>,фільтрують та промивають холодною водою, а  
для виділення амонієвої солі загальної форму-  
ли (2):
$$\text{HNR}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{X}^-, \quad (2)$$
 де R<sup>4</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup>=R<sup>6</sup>=H; R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=R<sup>6</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; X<sup>-</sup>=Cl, NO<sub>3</sub>,  
½SO<sub>4</sub>,
фільтрат додатково обробляють активованим  
вугіллям, нагрівають до температури 50-80°С і  
фільтрують на фільтрі Шотта, при наступному  
упарюванні, охолодженні та фільтруванні другого  
фільтрату виділяють солі формули (2).2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що у  
випадку пестицидного препарату тордон кислоту  
НХ (X=Cl, NO<sub>3</sub>, ½SO<sub>4</sub>) додають, контролюючи  
кислотність реакційної маси, до рН=7.Корисна модель відноситься до способів пе-  
реробки непридатних до використання токсичних  
пестицидних препаратів (ПП), зокрема похідних  
хлорвмісних піридилкарбонних кислот, зазвичай,  
калієвих і алкіламінічних солей, у корисні речовини,  
які можуть використовуватись як хімічні реактиви у  
хімічній синтетичній практиці.Відомий спосіб переробки пестицидних препа-  
ратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкіл-  
карбонних кислот, який включає обробку водного  
розчину ПП тордон водним, водно-спиртовим або  
спиртовим розчином лугу NaOH, KOH або M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
(M<sup>+</sup>=K, Na) та водними розчинами солей металів  
загальної формули MX<sub>2</sub> (M<sup>2+</sup>=Ni, Cu, Co, Zn;  
X<sup>-</sup>=Cl, NO<sub>3</sub>, ½SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COO) з наступним виді-  
ленням солей складу MY<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (Y - аніон органіч-ної кислоти, яка входить до складу пестицидного  
препарату) [Патент України №75667, М. кл.  
B09B3/00, A62D3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. №5].Недоліком даного способу є те, що при утили-  
зації таких ПП використовуються водно-спиртові  
або спиртові розчини, що здорожує технологію  
утилізації. Іншим недоліком є двостадійність за-  
пропонованої раніше технології утилізації з отри-  
манням кінцевих солей хлорвмісних арилкарбон-  
ових кислот, причому реакцію по другій стадії  
необхідно проводити при обов'язковому нагріванні  
реакційної маси при t=40-100°С протягом 0,5-4,0  
годин, що вказує на значно нижчу технологічність  
такого процесу та призводить до збільшення ма-  
теріальних та енергетичних витрат.Відомий спосіб переробки пестицидних препа-  
ратів на основі похідних хлорвмісних карбонних

(13) U

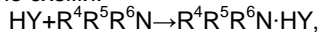
(11) 48146

(19) UA

кислот, який включає послідовну їх обробку водою або органічним розчинником, розчином кислоти НХ ( $X^- = Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4, CH_3COO$ ) концентрації 3,0-75% мас. з наступною обробкою гідроксокарбонатами металів  $aM(OH)_2 \cdot bMCO_3$ , або  $MCO_3$ , або  $M(OH)_2 \cdot cH_2O$ , або  $MO$ , одержані солі складу  $MY_2 \cdot nH_2O$ , виділенні її у твердому стані або у вигляді 20-80% мас. розчину ( $M^{2+} = Ni, Co, Cu, Zn, Mn$ ;  $Y = 2-R^1-3-R^2-4Cl-6R^3-C_6H-O(CH_2)_mCOO$ ; 2,4- $ClC_6H_3-OCH(CH_3)COO$ ; 2,4- $ClC_6H_3-OCH_2C(=O)CH_2COO$ ; 2,5- $Cl-3-R^2-4-R^3$ -пиридил-6- $(OCH_2)_dCOO$ ;  $CCl_3COO$ ;  $ClCH_2COO$ ;  $CH_3CCl_2COO$ ;  $R^1 = H, Cl, CH_3, CH_3O$ ;  $R^2 = H, Cl, NH_2$ ;  $R^3 = H, Cl$ ;  $a = 1 \div 5$ ;  $b = 1 \div 4$ ;  $c = 1 \div 6$ ;  $d = 0 \div 1$ ;  $m = 1 \div 3$ ;  $n = 1 \div 6$ ) [Патент України №75669, М. кл. B09B3/00, A62D3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. №5].

Недоліком даного способу є використання при утилізації пестицидних препаратів цього класу органічних розчинників, що здорожує технологію утилізації. Крім того, недоліком є двостадійність запропонованої технології, що призводить до збільшення матеріальних та енергетичних витрат. Запропонований спосіб переробки пестицидних препаратів не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці, що є недоліком даного технічного рішення.

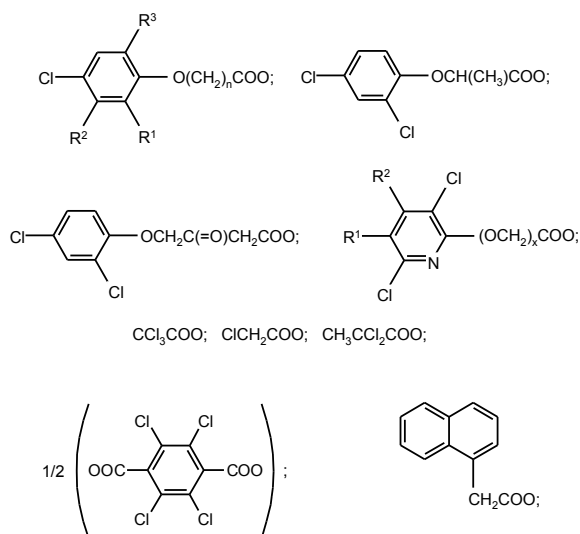
Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованої корисної моделі є спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів - похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А, В та С, причому до пестицидних препаратів групи А належать ТХАН, трихлорацетат амонію, далапон, монохлорацетат натрію (або кальцію), дазон, до пестицидних препаратів групи В належать 2, 4Д, 2,4-ДМ, тордон, 2-М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП, хлорфенак, дихлорпроп, 4-ХФУК, амібен, банвел Д, гарлон, до пестицидних препаратів групи С належать хлорфенак-Na-сіль, 4-ХФУК-Na-сіль, банвел-Д-Na-сіль, хімічним реагентом НХ ( $HX = HCl, \frac{1}{2}H_2SO_4, \frac{1}{3}H_3PO_4, HNO_3$ ) з одержанням хлорацетатів. Пестицидні препарати попередньо обробляють водою або органічним розчинником та фільтрують, на фільтрат діють розчином кислоти НХ з концентрацією 5-80% з наступним виділенням цільових речовин, останні нейтралізують амінами загальної формули  $R^4R^5R^6N$ , процес проводять у водному, спиртово-водному та спиртовому розчинах відповідно схеми:



де  $R^4 = R^5 = R^6 = H$ ;  $R^4 = H$ ;  $R^5 = H$ ;  $R^6 = HOCH_2CH_2, CH_3$ ,

$C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Alk$ ;  $Alk = C_{14}H_{29} - C_{18}H_{37}$ ;  $R^4 = H$ ,  $R^5 = R^6 = HOCH_2CH_2, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ,

а одержані солі складу  $R^4R^5R^6N \cdot HY$  виділяють у твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10-90%, причому  $Y^- =$



де  $R^1 = H, Cl, CH_3, CH_3O$ ;  $R^2 = H, Cl, NH_2$ ;  $R^3 = H, Cl$ ;  $x = 0-1$

[Патент України №75930, М. кл. B09B3/00. Опубл. 15.06.06, Бюл. №6].

Недоліком даного способу є використання при утилізації пестицидних препаратів цього класу спиртово-водних або спиртових розчинів, що здорожує технологію їх утилізації. Крім того, недоліком є двостадійність запропонованої технології, що теж призводить до збільшення матеріальних та енергетичних витрат. Іншим недоліком запропонованого способу переробки пестицидних препаратів є те, що він не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається утворення хлорвмісних піридилкарбонових кислот як хімічних реактивів для хімічної синтетичної практики, що розширює галузь застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот додають розчин кислоти НХ ( $X^- = Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$ ) концентрації 5-96% мас. в мольному співвідношенні пестицидний препарат:  $HX = 1,0:1,1$ , а реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 50-80°C, після чого охолоджують її, а утворений осад піридилкарбонової кислоти загальної формули (1):



де  $R = R^3 = Cl$ ,  $R^1 = R^2 = H$ ;

$R = R^2 = R^3 = Cl$ ,  $R^1 = NH_2$ ,

фільтрують та промивають холодною водою.

Для виділення амонієвої солі загальної формули (2):



де  $\text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^5=\text{R}^6=\text{H}$ ;  $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{R}^6=\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{X}^- = \text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4$ ,

фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80°C і фільтрують на фільтрі Шотта. При наступному упарюванні, охолодженні та фільтруванні другого фільтрату виділяють солі формули (2).

У випадку пестицидного препарату тордон кислоти  $\text{HX}$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4$ ) додають, контролюючи кислотність реакційної маси, до  $\text{pH}=7$ .

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з прототипом є:

- можливість переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот, що дає можливість отримати хлорвмісні арилкарбонові кислоти та органічні амонієві солі як хімічні реактиви для хімічної синтетичної практики;

- можливість переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот без додаткового використання спиртів (етилового, пропілового та ізопропілового), що дає можливість скоротити матеріальні витрати;

- можливість проведення реагентної переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот без додаткового використання відносно дорогих діалкілзаміщених амінів як хімічних реагентів для отримання органічних солей складу  $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N}\cdot\text{HY}$ , що здешевлює запропонований спосіб переробки.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1.

Переробка пестицидного препарату лонтрел з отриманням 3,6-дихлорпіридин-2-карбонової кислоти.

100мл 25% мас. розчину (в перерахунку на кислоту) пестицидного препарату лонтрел, який використовується у вигляді етиламінної солі 3,6-дихлорпіридин-2-карбонової кислоти, завантажують в реактор і невеликими порціями додають

12,5мл 36% мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 40°C протягом 30 хвилин, а потім охолоджують її. Осад 3,6-дихлорпіридин-2-карбонової кислоти, який утворюється при цьому, відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта та промивають холодною водою (3×15мл).

Вихід технічної 3,6-дихлорпіридин-2-карбонової кислоти - 89%. Фізичні константи виділеної 3,6-дихлорпіридин-2-карбонової кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення іншого хімічного реагента переробки пестицидного препарату лонтрел - хлориду етиламіну - фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80°C і потім фільтрують на фільтрі Шотта. При наступному упарюванні, охолодженні та фільтруванні другого фільтрату виділяють амонієву сіль  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ . Фізичні константи виділеної солі наведені в таблиці 2.

Приклад 2.

Переробка пестицидного препарату тордон з отриманням 4-аміно-3,5,6-трихлорпіридин-2-карбонової кислоти.

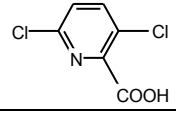
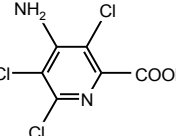
100мл 20% мас. розчину пестицидного препарату тордон, який використовується у вигляді калієвої солі 4-аміно-3,5,6-трихлорпіридин-2-карбонової кислоти, завантажують в реактор і невеликими порціями додають розчин сульфатної кислоти 50% мас, контролюючи кислотність реакційної маси універсальним індикаторним папірцем, до  $\text{pH}$  7. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 80 °C протягом 15 хвилин. При охолодженні реакційної маси утворюється осад 4-аміно-3,5,6-трихлорпіридин-2-карбонової кислоти, який відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта та промивають холодною водою.

Вихід технічної 4-аміно-3,5,6-трихлорпіридин-2-карбонової кислоти - 91%. Фізичні константи виділеної 4-аміно-3,5,6-трихлорпіридин-2-карбонової кислоти наведені в таблиці 1.

Для отримання піридилкарбонових кислот та органічних амонієвих солей марки «ч» їх перекристалізують із розчинників, що наведені в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики хлорвмісних піридилкарбонових кислот

Формула	Хімічна назва	Розчинник для перекристалізації	$T_{\text{пл.}}$ , °C	Мол. маса	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Вираховано, % мас.	
					С	Н		С	Н
	3,6-Дихлорпіридин-2-карбонова кислота	Толуол, ксилол	151-152	192,1	37,75	1,50	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$	37,51	1,57
	4-Аміно-3,5,6-трихлорпіридин-2-карбонова кислота	Толуол, ксилол	>190 розкл.	241,5	29,68	1,21	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$	29,84	1,25

Таблиця 2

## Фізико-хімічні характеристики хлориду етиламіну

Формула	Розчинник для перекристалізації	T <sub>пл.</sub> , °C	Мол. маса	Знайдено, % мас.		Брутто- формула	Розраховано, % мас.	
				С	Н		С	Н
H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·HCl	Вода	108	81,55	29,28	9,65	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ClN	29,46	9,89