



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48144 (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 АЛКІЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

1

2

(21) u200909019

(22) 31.08.2009

(24) 10.03.2010

(46) 10.03.2010, Бюл.№ 5, 2010 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІЇВНА, ЄВСЄЄВА МАРІЯ ВАСИЛІВНА

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбоних кислот шляхом обробки водним розчином кислоти НХ ($X = Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$), який **відрізняється** тим, що використовують розчин кислоти концентрації 5-

96% мас. в мольному співвідношенні пестицидний препарат : НХ = 1,0 : 1,1, а реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-50°C, після чого охолоджують її і розділяють на ділительній лійці, відбирають нижній шар хлорвмісної алкілкарбоних кислоти загальної формули (1):

R-COON, де R = CCl₃, ClCH₂, CH₃CCl₂, (1)

а для виділення хлорвмісних алкілкарбоних кислот формули (1) у твердому стані, R = CCl₃, ClCH₂ виділяють із концентрованих водних розчинів повільним упарюванням води та наступним фільтруванням осадів, що утворюються при цьому, за допомогою фільтра Шотта.

Корисна модель відноситься до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема похідних хлорвмісних алкілкарбоних кислот, як правило, натрієвих, калієвих або амонієвих солей, у корисні речовини, які можуть використовуватись як хімічні реактиви у хімічній синтетичній практиці.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил - та алкілкарбоних кислот, який включає обробку водного розчину ПП ТХАН, хлороцтової кислоти та далапону водним, водно-спиртовим або спиртовим розчином лугу NaOH, KOH або M₂CO₃ (M⁺=K, Na) та водними розчинами солей металів загальної формули MX₂ (M²⁺=Ni, Cu, Co, Zn; X=Cl, NO₃, $\frac{1}{2}SO_4$, CH₃COO) з наступним виділенням солей складу MY₂·nH₂O (Y - аніон органічної кислоти, яка входить до складу пестицидного препарату) [Патент України №75667, М. кл. В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. №5].

Недоліком даного способу є те, що при утилізації таких ПП використовуються водно-спиртові або спиртові розчини, що здорожує технологію утилізації. Іншим недоліком є двостадійність запропонованої раніше технології утилізації отримання кінцевих солей хлорвмісних алкілкарбоних кислот, що призводить до збільшення матеріальних та енергетичних витрат. Реакцію по

другій стадії проводили при обов'язковому нагріванні реакційної маси до температури 40-100°C протягом 0,5-4,0 годин, що вказує на значно нижчу технологічність такого процесу.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбоних кислот, який включає послідовну їх обробку водою або органічним розчинником, розчином кислоти НХ (X=Cl, NO₃, $\frac{1}{2}SO_4$, CH₃COO) концентрації 3,0-75% мас. з наступною обробкою гідроксокарбонатами металів aM(OH)₂·bMCO₃, або MCO₃, або M(OH)₂·cH₂O, або MO, одержані солей складу MY₂·nH₂O, виділенні їх у твердому стані або у вигляді 20-80% мас. розчину (M²⁺=Ni, Co, Cu, Zn, Mn; Y=2-R¹-3-R²-4-Cl-6R³C₆H-O(CH₂)_mCOO; 2,4-ClC₆H₃-OCH(CH₃)COO; 2,4-ClC₆H₃-OCH₂C(=O)CH₂COO; 2,5-Cl-3-R²-4-R³-пиридил-6-(OCH₂)₆COO; CCl₃COO; ClCH₂COO; CH₃CCl₂COO; R¹=H, Cl, CH₃, CH₃O; R²=H, Cl, NH₂; R³=H, Cl; a=1÷5; b=1÷4; c=1÷6; d=0÷1; m=1÷3; n=1÷6) [Патент України №75669, М. кл. В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. 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 збі-

(13) U

(11) 48144

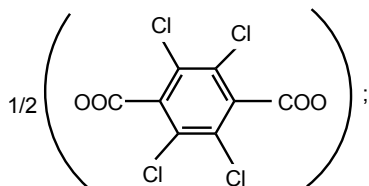
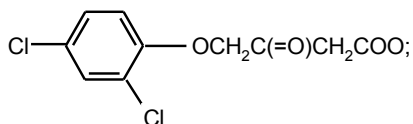
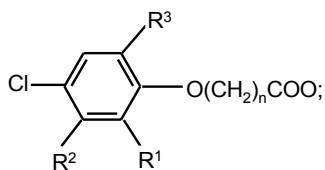
(19) UA

льшення 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.

Відомий спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти, зокрема натрієвих та амонієвих солей, який включає їх термічну обробку при температурі 25-50°C протягом 35-60 хвилин шляхом послідовної обробки 40% мас. водним розчином гідрокарбонату міді (II) та послідувочого виділення мідної (II) солі трихлороцтової кислоти [Патент України №25367, М. кл. В 09 В 3/00. Опубл. 25.12.98, Бюл. №6].

Недоліком способу є те, що в результаті утилізації отримують лише трихлорацетат міді (II), тобто "обмеженість" застосування способу утилізації, так як неможливе використання хлорвмісних карбонових кислот як хімічних реактивів для хімічної синтетичної практики.

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,



де $\text{R}^1=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$; $\text{R}^2=\text{H}, \text{Cl}, \text{NH}_2$; $\text{R}^3=\text{H}, \text{Cl}$;

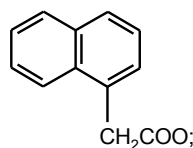
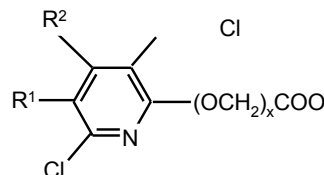
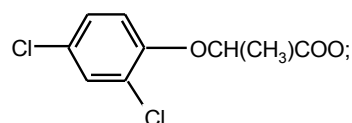
$n=1-3$; $x=0-1$

[Патент України №75930, М. кл. В 09 В 3/00. 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

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 ($\text{HX}=\text{HCl}, 1/2\text{H}_2\text{SO}_4, 1/3\text{H}_3\text{PO}_4, \text{HNO}_3$) 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 $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N}$, процес проводять у водному, спиртово-водному та спиртовому розчинах відповідно схеми:

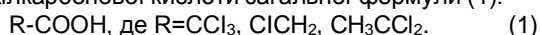
$\text{HY} + \text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N} \rightarrow \text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N} \cdot \text{HY}$,
де $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{R}^6=\text{H}$; $\text{R}^4=\text{H}$; $\text{R}^5=\text{H}$; $\text{R}^6=\text{HOCH}_2\text{CH}_2$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , Alk; Alk= $\text{C}_{14}\text{H}_{29}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$;
 $\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{R}^6=\text{HOCH}_2\text{CH}_2$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 ,
а одержані солі складу $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N} \cdot \text{HY}$ виділяють у твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10-90%, причому $\text{Y} =$



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 алкілкарбонових кислот, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається утворення хлорвмісних алкілкарбонових 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 алкілкарбонових кислот додають розчин кислоти HX ($X^- = Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$) 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 40-50°C, після чого охолоджують її і розділяють на ділильній воронці, відбирають нижній шар хлорвмісної алкілкарбонової кислоти загальної формули (1):



Хлорвмісні алкілкарбонові кислоти формули (1) у твердому стані, $R = CCl_3, ClCH_2$ виділяють із концентрованих водних розчинів повільним упарюванням води та наступним фільтруванням осадів, що утворюється при цьому, за допомогою фільтра Шотта.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з прототипом є:

- можливість переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот, що дає можливість отримати хлорвмісні алкілкарбонові кислоти як хімічні реактиви для хімічної синтетичної практики;

- можливість переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот без додаткового використання спиртів (етилового, пропілового та ізопропілового), що дає можливість скоротити матеріальні витрати і зробити запропонований спосіб більш технологічним;

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

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату ТХАН з отриманням трихлороцтової кислоти.

Переробці підлягає 10,3г непридатного до використання пестицидного препарату ТХАН з вмістом діючої речовини 81% мас, який завантажують в реактор, розчиняють у 5,6мл води при перемішуванні та нагріванні до 50°C. Отриманий розчин фільтрують від нерозчинного залишку. Фільтрат переносять у реактор і невеликими порціями при перемішуванні та витримуванні температури в межах 40-50°C додають 4,9мл 32% мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні протягом 15 хвилин, а потім охолоджують її до 20-25°C без перемішування. Утворюються два шари, нижній з яких є концентрованим водним розчином трихлороцтової кисло-

ти, який відділяють за допомогою ділильної воронки. Отримують розчин, який містить 6,4г технічної трихлороцтової кислоти (вихід 87% мас. в перерахунку на діючу речовину). При необхідності воду упарюють і виділяють трихлороцтову кислоту в твердому стані. Фізичні константи виділеної трихлороцтової кислоти наведені в таблиці 1.

Приклад 2. Переробка пестицидного препарату монохлорацетату натрію з отриманням монохлороцтової кислоти.

Переробці підлягає 11,7г непридатного до використання пестицидного препарату монохлорацетату натрію з вмістом діючої речовини 90% мас, який завантажують в реактор, розчиняють у 12,8мл води при перемішуванні та нагріванні до 50°C. Отриманий розчин фільтрують від нерозчинного залишку. Фільтрат переносять у реактор і невеликими порціями при перемішуванні та витримуванні температури в межах 40-50°C додають 2,5мл 96% мас. розчину сульфатної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні протягом 30 хвилин, а потім охолоджують її до 20-25°C без перемішування. Утворюються два шари, нижній з яких є концентрованим водним розчином монохлороцтової кислоти, який відділяють за допомогою ділильної воронки. Отримують розчин, який містить 7,8г технічної монохлороцтової кислоти (вихід 92% мас. в перерахунку на діючу речовину). При необхідності воду упарюють і виділяють монохлороцтову кислоту в твердому стані. Фізичні константи виділеної монохлороцтової кислоти наведені в таблиці 1.

Приклад 3. Переробка пестицидного препарату далапон з отриманням α, α -дихлорпропіонової кислоти.

Переробці підлягає 9,3г непридатного до використання пестицидного препарату далапон з вмістом діючої речовини 80% мас, який завантажують в реактор, розчиняють у 6,7мл води при перемішуванні та нагріванні до 50°C. Отриманий розчин фільтрують від нерозчинного залишку. Фільтрат переносять у реактор і невеликими порціями при перемішуванні та витримуванні температури в межах 40-50°C додають 14мл 20% мас. розчину нітратної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні протягом 30 хвилин, а потім охолоджують її до 20-25°C без перемішування. Утворюються два шари, нижній з яких є концентрованим водним розчином α, α -дихлорпропіонової кислоти, який відділяють за допомогою ділильної воронки. Отримують розчин, який містить 5,8г технічної α, α -дихлорпропіонової кислоти (вихід 90% мас. в перерахунку на діючу речовину). Фізичні константи виділеної α, α -дихлорпропіонової кислоти наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики хлорвмісних алкілкарбонових кислот

Формула	Тпл/Ткип, °С	Агрегатний стан сполуки	Мол. ма- са	Знайдено, % мас.		Брутто- формула	Розраховано, % мас.	
				С	Н		С	Н
CCl_3COOH	50,0*/-	білі кристали	163,4	14,61	0,61	$\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3$	14,70	0,62
ClCH_2COOH	63,0/-	білі кристали	94,5	25,33	3,20	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$	25,42	3,18
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$	-/91,0**	безбарвна рі- дина	142,98	25,30	2,80	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$	25,20	2,82

Примітки: * температура плавлення β -форми 49,6°С, тоді як α -форми 58°С; ** температура кипіння при 14мм. рт. ст.