



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **75930** (13) **C2**  
(51) **МПК (2006)**  
**B09B 3/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

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

1

2

(21) 2004010065

(22) 08.01.2004

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Ранський Анатолій Петрович, Панасюк Олександр Григорович

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) SU 1790459, A3, 23.01.1993

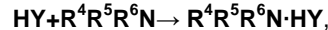
US 4925999, A, 15.05.1990

US 2001/0025110, A1, 27.09.2001

WO 9718858, A1, 29.05.1997

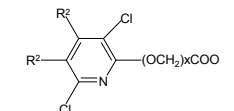
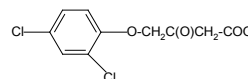
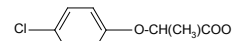
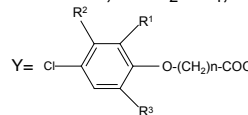
(57) Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів хімічним реагентом з одержанням хлорацетатів, який **відрізняється** тим, що реагентні переробці підлягають пестицидні препарати - похідні арилокси-, арил- та 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-На-сіль, 4-ХФУК-На-сіль, банвел-Д-На-сіль, які 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:

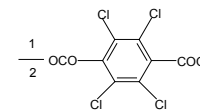


де  $R^4=R^5=R^6=H$ ;  $R^4=H$ ,  $R^5=H$ ,  $R^6=HOCH_2CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ , Alk; Alk =  $C_{14}H_{29}$ - $C_{18}H_{37}$ ;  $R^4=H$ ,  $R^5=R^6=HOCH_2CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ;  $R^4=R^5=R^6=HOCH_2CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ , а одержані солі складу  $R^4R^5R^6N \cdot HY$  виділяють в твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10-90 %, причому

$HX = HCl$ ,  $1/2H_2SO_4$ ,  $1/3H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ;



$CCl_3COO$



$ClCH_2COO$ ,  $CH_3CCl_2COO$ ,

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

Винахід відноситься до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів, зокрема, хлорвмісних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот та їх похідних, у корисні речовин, які можуть знайти застосування, як добавки до мастил та олів, інгібітори корозії тощо.

Відомий спосіб знезаражування високотоксичних речовин, включаючи пестициди, який полягає в їх термічному розкладі в масі глини [А.С. СССР №1790459 МКИ6 В09В3/00, опубл. 23.01.93, Бюл. №3].

Недоліком способу є енергоємність останнього, а також утворення при термічній обробці таких пестицидів високотоксичних сполук, включаючи і діоксини.

Відомий спосіб рідкофазного знешкодження пестицидів фенокисьного ряду, який полягає у знешкодженні непридатних пестицидів, зокрема 2М-4ХМ, 2М-4Х та суміш 2М-4Х і 2,4-Д, за рахунок анодного окислення (густина струму  $i_a \leq 1A/cm^2$ ) при температурі розчину від 40°C до кипіння при інтенсивному перемішуванні з отриманням продукту

(13) **C2**

(11) **75930**

(19) **UA**

ктів окисної деструкції пестицидів. [Патент РФ №2163158 МКИ7 А62D3/00 Способ жидкофазного уничтожения пестицидов фенокисильного ряда / Ивасенко В.Л., Кукурина О.С., опубл. 20.02.01].

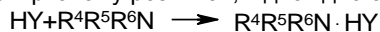
Недоліками способу є значні енерговитрати та тривалість електрохімічного процесу окислення, необхідність додаткової переробки значних кількостей сірчанокислих продуктів реакції, а також те, що автори способу не виділяють діючу речовину, а розкладають її.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до запропонованого винаходу є спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти, який полягає в обробці 40% водного розчину пестицидів гідроксокарбонатом міді (II) при температурі 25-50°C протягом 35-60хв. з подальшим отриманням трихлорацетату міді (II). [Пат. №25367 Україна МПК в B09B3/00 Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / Райський А.П., Сухий М.П., Гайдідей О.В., заявл. 23.01.96., №96010263, опубл. 30.10.98].

Недоліком способу є те, що він застосований тільки для утилізації пестицидів - похідних трихлороцтової кислоти, а також те, що в результаті утилізації отримують лише трихлорацетат міді (II), тобто "обмеженість" застосування способу утилізації.

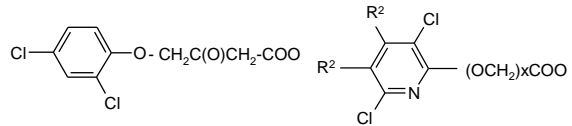
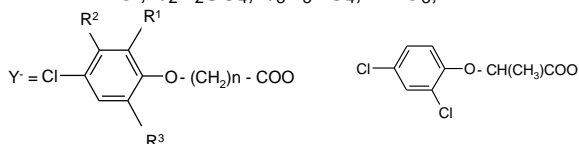
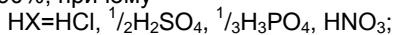
Завдання винаходу - розробка технології утилізації непридатних до використання пестицидних препаратів, які містять галогензаміщені арилокси-, арил- та алкілкарбонові кислоти та їх похідні, шляхом їх реагентної переробки в деякі солі вищезначених кислот з подальшим корисним застосуванням отриманих солей.

Поставлене завдання вирішується тим, що у відповідному способі реагентної переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти, який містить обробку водного розчину пестицидів хімічним реагентом з подальшим отриманням трихлорацетатів, згідно винаходу, реагентної переробці підлягають пестицидні препарати - похідні арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А, В та С, які попередньо обробляють водою або органічним розчинником та фільтрують, на фільтрат діють розчином кислоти НХ з концентрацією 5-80% з наступним виділенням цільових речовин, які нейтралізують амінами загальної формули  $R^4R^5R^6N$ . Процес проводять у водному, спиртово-водному та спиртовому розчинах, відповідно схеми:

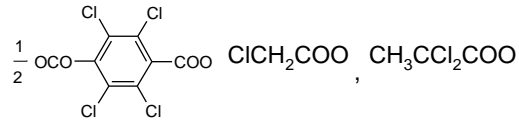


де  $R^4=R^5=R^6=H$ ;  $R^4=H$ ,  $R^5=H$ ,  $R^6=HOCH_2CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ,  $Alk$ ;  $Alk=C_{14}H_{29}-C_{18}H_{37}$ ;  $R^4=H$ ,  $R^5=R^6=HOCH_2CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ;  $R^4=R^5=R^6=HOCH_2CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$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

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



$CCl_3COO$



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

Наводимо конкретні приклади виконання винаходу.

#### Приклад 1

Утилізація 2-М-4Х з отриманням 2-метил-4-хлорфеноксиацетату 2-оксиетиламонію.

Переробці підлягає 27,8г 78% технічного пестицидного препарату „2-М-4Х”, який додають при перемішуванні до розчину 7,5мл 80% моноетаноламіну в 25мл води. Реакційну масу нагрівають до 40°C, перемішують 20хв. Нерозчинний залишок відфільтровують. Фільтрат впарюють до маси в'язкого залишку 37г, що становить -70%, водний розчин технічного 2-метил-4-хлорфеноксиацетату 2-оксиетиламонію.

#### Приклад 2

Переробка пестицидного препарату „банвел-Д” з отриманням суміші 2-метокси-3,6-дихлорбензоатів ізомерів гексадециламонію.

Переробці підлягає 29,5г  $\approx 75\%$  технічного пестицидного препарату „банвел-Д”, який додають в реактор з мішалкою, зворотнім холодильником, краплинною лійкою. Потім доливають 60мл 98% етанолу, при перемішуванні прикапують 30г 80% метанольного розчину ізомерних алкіламінів загальної формули  $C_{16}H_{33}NH_2$ . Реакційну масу перемішують 10хв. та нагрівають до кипіння із зворотнім холодильником протягом 10хв., фільтрують, фільтрат охолоджують до кімнатної температури та, за необхідності, знову фільтрують. Фільтрат частково впарюють на роторному впарювачеві, залишок охолоджують, отримуючи 61г 88%-ного розчину технічних 2-метокси-3,6-дихлорбензоатів ізомерів гексадециламонію.

#### Приклад 3

Переробка непридатного пестициду ТХАН з отриманням трихлорацетатів суміші амінів.

Переробці підлягає 21,8г технічного непридатного 85%-го пестициду ТХАН, який завантажують в реактор, устаткований механічною мішалкою, краплинною лійкою. Додають 15мл води, нагрівають до 30-40°C, перемішують, фільтрують від невеликої кількості осаду. Фільтрат при перемішуванні додають до 7мл 50%-розчину  $H_2SO_4$ . Реакційну масу витримують без перемішування протягом 15хв. Утворюється два шари, нижній з них відділяють, фільтрують від твердого осаду, віджимають. Фільтрат додають до 26,1г 80%-розчину суміші ізомерних амінів фракції  $C_{15}H_{31}NH_2-C_{17}H_{35}NH_2$  в метанолі. Отримують 51,0г 69%-водно-метанольного розчину суміші трихлорацетатів амінів.

#### Приклад 4

Переробка непридатного пестициду ТХАН з

отриманням трихлорацетатів суміші ізомерних амінів.

Переробці підлягає 21,8 г технічного непридатного 85%-го пестициду ТХАН, який завантажують в реактор, устаткований механічною мішалкою, краплинною лійкою, потім додають 10мл води, перемішують при  $t=40-50^{\circ}\text{C}$  до повного розчинення твердої фази, фільтрують при необхідності. Потім доливають при перемішуванні 8,5мл 36,5%-HCl. Реакційну суміш витримують без перемішування протягом 20хв. Утворюється два шари, нижній шар відділяють, фільтрують. Отримують 53,0г 70%-водно-метанольного розчину суміші солей  $\text{CCl}_3\text{COOH}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$  та  $\text{CCl}_3\text{COOH}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ .

#### Приклад 5

Переробка непридатного пестициду - монохлорацетату натрію - з отриманням монохлорацетату 2-оксиетиламонію

Переробці підлягає 13г 90%-го технічного непридатного пестициду (монохлорацетату натрію), який завантажують в колбу з мішалкою, додають 15 мл води, перемішують при  $t=30^{\circ}\text{C}$  10хв. Потім додають 7,2мл 49%-розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемішують, охолоджують до  $t=0-5^{\circ}\text{C}$ , витримують 20хв. Осад, що утворився відфільтровують, промивають на фільтрі льодяною водою ( $2\times 10\text{мл}$ ). Потім до фільтрату додають 7,2г 80%-розчину моноетаноламіну, перемішують. Отриманий розчин впарюють частково під вакуумом, залишок - 19,5г 75%-розчину  $\text{C}_1\text{H}_2\text{COOH}\cdot\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

#### Приклад 6

Переробка непридатного пестициду "4-ХФУК-На-сіль" з отриманням 4-хлорфеноксиацетату 2-оксиетиламонію.

Переробці підлягає 41,7г 50%-го непридатного пестициду "4-ХФУК-На-сіль", який завантажують в колбу із механічною мішалкою, додають 100мл води, нагрівають до  $t=50-60^{\circ}\text{C}$ , перемішують протягом 20хв, осад відфільтровують, промивають на фільтрі водою. Об'єднані фільтрати додають до 7,2мл 63%-розчину  $\text{HNO}_3$  при перемішуванні, витримують 10хв при кімнатній температурі. Осад, що випав, відфільтровують, промивають холодною водою, завантажують в колбу, додають 63 мл 95%-етанолу, потім - 7,5г 75%-водного моноетаноламіну,

перемішують при до  $t=40-50^{\circ}\text{C}$  10хв. Отримують 75г 30,5%-розчину 4-хлорфеноксиацетату 2-оксиетиламонію в етанолі.

#### Приклад 7

Переробка непридатного пестициду "Банвел-Д-На-сіль" з отриманням 3,6-дихлор-2-метоксибензоату трис(2-оксиетил)амонію.

Переробці підлягає 40,5г 60%-го непридатного пестициду "Банвел-Д-На-сіль", який завантажують в колбу із механічною мішалкою, додають 100мл води, перемішують при  $t=40-50^{\circ}\text{C}$  протягом 20хв, осад відфільтровують, промивають водою. Об'єднані фільтрати додають при перемішуванні до 10г 33%-розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , витримують 15хв при кімнатній температурі. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають холодною водою, переносять в колбу, додають 100мл 97%-го 2-пропанолу, потім додають 16г 90%-го триетаноламіну, перемішують при нагріванні до  $40-50^{\circ}\text{C}$  протягом 15хв. Розчин

випарюють під вакуумом на роторному впарювачеві, залишок - напівтверда маса - 37,4г 95%-го 3,6-дихлор-2-метоксибензоату трис(2-оксиетил)амонію.

#### Приклад 8

Переробка непридатного пестициду - монохлорацетату кальцію - з отриманням монохлорацетату трис(2-оксиетил)амонію.

Переробці підлягає 25,5г 90%-го технічного пестициду (монохлорацетату кальцію), який завантажують в колбу із механічною мішалкою, додають 100мл води, перемішують 5хв, за необхідністю фільтрують. Фільтрат додають при перемішуванні до 94,0мл 9,8%-розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , витримують 30хв. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають холодною водою ( $3\times 20\text{мл}$ ). Об'єднані фільтрати додають до 31,5г 80%-го триетаноламіну. Через 5хв розчин випарюють як можна повніше, отримують густу масу (45г ) 91%-го технічного монохлорацетату трис(2-оксиетил)амонію.

#### Приклад 9

Переробка непридатного пестициду "дихлорпроп На-сіль" з отриманням 2,4-дихлорфенокси-апропіонату диметиламонію.

Переробці підлягає 86,0г 30%-го технічного непридатного пестициду "дихлорпроп На-сіль", який завантажують в колбу із механічною мішалкою та зворотним холодильником, додають 150мл води, перемішують 15хв, нерозчинний осад відфільтровують, промивають його на фільтрі водою. Об'єднані фільтрати додають до 9,8мл 32%-розчину HCl, перемішують, витримують 15хв при кімнатній температурі. Осад, що випав, відфільтровують, промивають холодною водою ( $3\times 10\text{мл}$ ), переносять в реактор, додають 60мл 90%-етанолу, прикапують 16г 27%-розчину  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , перемішують 5хв. Реакційну масу впарюють на роторному вакуумному впарювачеві. Залишок висушують, отримують 28,3г 94%-го технічного 2,4-дихлорфенокси-апропіонату диметиламонію.

#### Приклад 10

Переробка непридатного пестициду "дихлорпроп На-сіль" з отриманням 2,4-дихлорфенокси-апропіонату диметиламонію.

Переробці підлягає 43,0г 30%-го технічного непридатного пестициду "дихлорпроп На-сіль", який завантажують в реактор із механічною мішалкою, зворотним холодильником, додають 250мл 95%-етанолу, нагрівають до кипіння та витримують при кипінні та перемішуванні протягом 20хв, фільтрують від нерозчинних домішок, промивають осад етанолом. Об'єднані фільтрати додають до 4,9г 32%-розчину HCl, охолоджують, витримують при кімнатній температурі 30хв. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають на фільтрі етанолом. Об'єднані фільтрати прикапують до 8г 27%-розчину  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . Реакційну масу впарюють на роторному вакуумному впарювачеві частково, залишок - 66,0г 20%-розчину технічного 2,4-дихлорфенокси-апропіонату диметиламонію в етанолі.

#### Приклад 11

Переробка непридатного пестициду "Банвел-Д-На-сіль" з отриманням 3,6-дихлор-2-метоксибензоату трис(2-оксиетил)амонію.

Переробці підлягає 20,2г 60%-го непридатного

пестициду "Банвел-Д-На-сіль", який завантажують в реактор із механічною мішалкою, зворотним холодильником, додають 150мл 2-пропанолу, нагрівають та витримують при кипінні протягом 25хв, фільтрують. Фільтрат додають при перемішуванні до 4,2мл 33%-розчину  $H_3PO_4$ , витримують при кімнатній температурі протягом 20хв. Осад, що випав, фільтрують, промивають 2-пропанолом (2×5мл). Об'єднані фільтрати додають до 9,6г 75%-триетаноламіну, перемішують при  $t=30-40^{\circ}C$  10хв, впарюють на роторному вакуумному впарювачеві, отримують 20,5г 90%-го технічного 3,6-дихлор-2-метоксибензоату трис(2-оксиетил)амонію.

Наведені вище приклади виконання винаходу

свідчать про можливість переробки непридатних до використання та заборонених до застосування ПП які містять похідні арил-, арилокси- та алкілкарбонових кислот. Запропонована реагентна переробка виключає деструкцію значних кількостей діючих речовин ПП з утворенням токсичних продуктів розкладу. Діючі речовини, отримані з ПП, у вигляді солей з аліфатичними первинними, вторинними та третинними амінами можуть знайти застосування як протикорозійні, протизносні, антифрикційні добавки до вуглеводневих матеріалів. Див., зокрема [А.М.Кулиев. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1985. -312с.]