



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48145 (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 ХЛОРОВМІСНИХ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

1

2

(21) u200909020

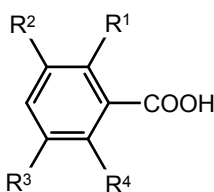
(22) 31.08.2009

(24) 10.03.2010

(46) 10.03.2010, Бюл.№ 5, 2010 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІВНА, ПРОКОПЧУК СЕРГІЙ ПАВЛОВИЧ

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

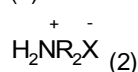
(57) 1. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлоровмісних арилкарбонічних кислот шляхом обробки водним розчином кислоти НХ (Х=Сl, NO₃, 1/2 SO₄), який відрізняється тим, що використовують розчин кислоти концентрації 5-96 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат : НХ = 1,0 : 1,1, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-90 °С, після чого охолоджують її, а утворений осад арилкарбонічної кислоти загальної формули (1):

$$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{COOH}$$

(1)

де R¹=R³=Сl, R²=NH₂, R⁴=H;
R¹=OCH₃, R²=R⁴=Сl, R³=H;
R¹=OCH₃, R²=R³=R⁴=Сl,

фільтрують та промивають холодною водою, а для виділення амонієвої солі загальної формули (2):



де R=СH₃, С₂H₅, Х=Сl, NO₃, 1/2 SO₄,

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 хлорамбен кислоту НХ (Х=Сl, NO₃, 1/2 SO₄) додають, контролюючи кислотність реакційної маси, до рН=7.

Корисна модель відноситься до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидів їх препаратів (ПП), зокрема діалкіламонієвих і амонієвих солей хлорвмісних арилкарбонічних кислот, у корисні речовини, які можуть використовуватись як хімічні реактиви у хімічній синтетичній практиці.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонічних кислот, який включає обробку водного розчину ПП амібен, банвел Д водним, водноспиртовим або спиртовим розчином лугу NaOH, КОН або M₂CO₃ (M²⁺=K, Na) та водними розчинами солей металів загальної формули MX₂ (M²⁺=Ni, Cu, Co, Zn; X=Сl, NO₃, 1/2SO₄, CH₃COO) з наступним виділенням солей складу MY₂·nH₂O (Y - аніон органічної кислоти, яка входить до складу пестицид-

ного препарату) [Патент України № 75667, М. кл. B09B 3/00, А62D 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 з отриманням кінцевих солей хлорвмісних арилкарбонічних кислот, що призводить до збільшення матеріальних та енергетичних витрат.

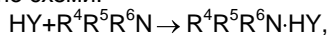
Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонічних кислот, який включає послідовну їх обробку водою або органічним розчинником, розчином кислоти НХ (Х=Сl, NO₃, 1/2SO₄, CH₃COO) концентрації 3,0-75% мас. з наступною обробкою гідроксокарбонатами металів aM(OH)₂·bMCO₃, або MCO₃, або M(OH)₂·cH₂O, або MO, одержані солі складу

(19) UA (11) 48145 (13) U

$MY_2 \cdot nH_2O$, виділенні її у твердому стані або у вигляді 20-80% мас. розчину ($M^{2+} = Ni, Co, Cu, Zn, Mn$; $Y = 2-R^1-3-R^2-4Cl-6R^3C_6H-O(CH_2)_mCOO$; 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 ; $R^1 = H, Cl, CH_3, CH_3O$; $R^2 = H, Cl, NH_2$; $R^3 = H, Cl$; $a = 1-5$; $b = 1-4$; $c = 1-6$; $d = 0-1$; $m = 1-3$; $n = 1-6$) [Патент України № 75669, М. кл. B09B 3/00, A62D 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 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.

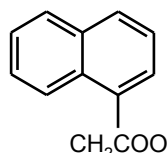
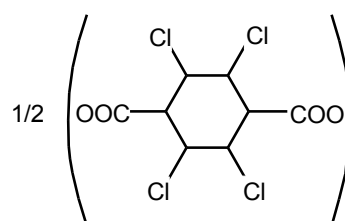
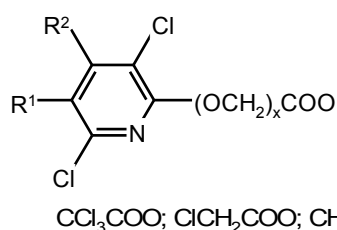
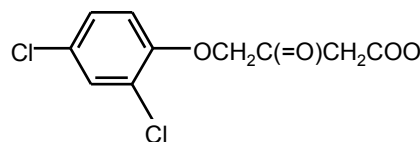
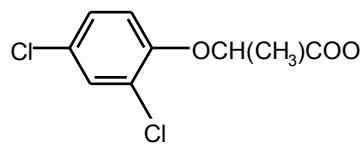
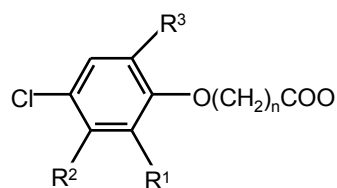
Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованої корисної моделі є спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів - похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А, В та С, причому до пестицидних 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 $Y =$



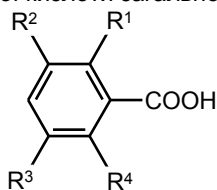
де $R^1 = H, Cl, CH_3, CH_3O$; $R^2 = H, Cl, NH_2$; $R^3 = H, Cl$; $n = 1-3$; $x = 0-1$ [Патент України №75930, М. кл. B09B 3/00. Опубл. 15.06.06, Бюл. № 6].

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 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 арилкарбонових кислот, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається утворення хлорвмісних арилкарбонових кислот як хімічних реактивів для хімічної синтетичної практи-

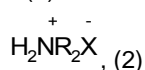
ки, що розширює галузь застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот додають розчин кислоти HX ($X=Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$) концентрації 5-96% мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат : $HX=1,0:1,1$, реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 50-90°C, після чого охолоджують її, а утворений осад арилкарбонової кислоти загальної формули (1):



де $R^1=R^3=Cl, R^2=NH_2, R^4=H; R^1-OCH_3, R^2=R^4=Cl, R^3=H; R^1=OCH_3, R^2=R^3=R^4=Cl$ фільтрують та промивають холодною водою.

Для виділення амонієвої солі загальної формули (2):



де $R=CH_3, C_2H_5, X=Cl, NO_3, \frac{1}{2}O_4$,

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 хлорамбен кислоту HX ($X=Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$) додають, контролюючи кислотність реакційної маси, до $pH=7$.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з прототипом є:

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

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату хлорамбен з отриманням 2,5-дихлор-3-амінобензойної кислоти.

100мл 15% мас. розчину непридатного до використання пестицидного препарату хлорамбен, який використовується у вигляді амонієвої солі 2,5-дихлор-3-амінобензойної кислоти, завантажу-

ють в реактор і невеликими порціями додають розчин сульфатної кислоти 50% мас, контролюючи кислотність реакційної маси універсальним індикаторним папірцем, до pH 7. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 90°C протягом 20 хвилин, а потім охолоджують її. Осад 2,5-дихлор-3-амінобензойної кислоти, який утворюється при цьому, відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта та промивають холодною водою (3x15мл). Отримують 13,2г технічної 2,5-дихлор-3-амінобензойної кислоти. Фізичні константи виділеної 2,5-дихлор-3-амінобензойної кислоти наведені в табл. 1.

Приклад 2. Переробка пестицидного препарату банвел Д з отриманням 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти.

75мл 48% мас. (в перерахунку на кислоту) розчину непридатного до використання пестицидного препарату банвел Д, який використовується у вигляді диметиламіної солі 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти, завантажують в реактор і невеликими порціями додають 39мл 18% мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 40°C протягом 15 хвилин, а потім охолоджують. Осад 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти, який утворюється при цьому, відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта та промивають холодною водою (3x15мл). Отримують 36,8г технічної 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти. Фізичні константи виділеної 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти наведені в табл. 1.

Для виділення іншого хімічного реагента переробки пестицидного препарату банвел Д - хлориду диметиламіну - 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 $HN(CH_3)_2 \cdot HCl$. Фізичні константи виділеної солі наведені в таблиці 2.

Приклад 3. Переробка пестицидного препарату банвел Т з отриманням 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти.

50мл 30 % мас. (в перерахунку на кислоту) розчину непридатного до використання пестицидного препарату банвел Т, який використовується у вигляді диметиламіної солі 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти, завантажують в реактор і невеликими порціями додають 8,7мл 63% мас. розчину нітратної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 60°C протягом 20 хвилин, а потім охолоджують її. Осад 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти, який утворюється при цьому, відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта та промивають холодною водою (3x15мл). Отримують 25,1г технічної 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти. Фізичні константи виділеної 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти наведені в табл. 1.

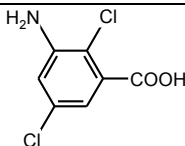
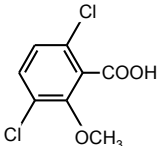
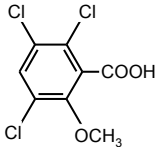
Для виділення іншого хімічного реагента переробки пестицидного препарату банвел Т - нітрату диметиламіну - фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80°C і потім фільтрують на фільтрі Шотта. При

наступному упарюванні, охолодженні та фільтруванні другого фільтрату виділяють амонієву сіль $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{HNO}_3$.

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

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики хлорвісних арилкарбонових кислот

Формула	Хімічна назва	Розчинник для перекристалізації	Т _{пл} , °С	Мол. маса	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Розраховано, % мас.	
					С	Н		С	Н
	2,5-Дихлор-3-амінобензойна кислота	Толуол, бензол, ксилол	200-201	206,03	40,56	2,40	$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NC}_2$	40,81	2,45
	3,6-Дихлор-2-метоксибензойна кислота	Толуол, бензол, ксилол	114-116	221,04	43,24	2,78	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$	43,47	2,74
	3,5,6-Трихлор-2-метоксибензойна кислота	Толуол, бензол, ксилол	39	255,48	37,27	1,94	$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$	37,61	1,97

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики хлориду диметиламіну

Формула	Розчинник для перекристалізації	Т _{пл} , °С	Мол. маса	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Розраховано, % мас.	
				С	Н		С	Н
$\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$	Вода	171	81,55	29,24	9,71	$\text{C}_2\text{H}_8\text{ClN}$	29,46	9,89