



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 96324

(13) C2

(51) МПК (2011.01)

B09B 3/00

A62D 3/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ АЛКІЛ(ДІАЛКІЛ)АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ ХЛОРВМІСНИХ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ**

1

2

(21) а200911718

(22) 16.11.2009

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІЇВНА, РЕЗНИЧЕНКО ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) UA 75667, C2, 15.05.2005

UA 75669, C2, 15.05.2006

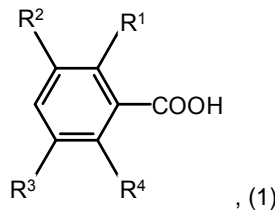
UA 75930, C2, 15.06.2006

UA 75668, C2, 15.06.2006

Гайдідей О.В. Комплексна переробка екологічно небезпечних хлорвмісних пестицидних препаратів: Автореф. дис... канд. техн. наук: 21.06.01/ Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т". — К., 2003. — 21с.//

<http://www.nbu.gov.ua/ard/2003/03govhpp.zip>

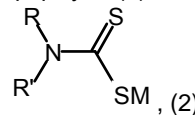
(57) Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі алкіл(діалкіл)амонієвих солей арилкарбонієвих кислот шляхом обробки водним розчином кислоти HX, де X⁻ означає Cl, NO₃, ½SO₄, який **відрізняється** тим, що використовують розчин кислоти концентрації 5-95 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат : HX=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 арилкарбонієвої кислоти загальної формули (1):



де

R¹ означає OCH₃, R² та R⁴ означають Cl, R³ означає H, або

R¹ означає OCH₃, R², R³, R⁴ означають Cl, фільтрують та промивають холодною водою, а до фільтрату додають 10-20 % мас. розчин лугу KOH або NaOH та розчин сірковуглецю в бензолі у мольному співвідношенні алкіл(діалкіл)амонієва сіль : луг : сірковуглець =1,1:(2,1÷2,5):1,0, витримують реакційну масу при нагріванні до 85°С до 45 хвилин, охолоджують її, а утворений осад лужної солі алкіл(діалкіл)-дитіокарбамінової кислоти загальної формули (2):



де

R означає CH₃, R' означає H,R, R' означають C_nH_{2n+1},M⁺ означає K або Na,

n = 1, 2

фільтрують та висушують на повітрі.

Винахід належить до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема алкіл(діалкіл)амонієвих солей хлорвмісних арилкарбонієвих кислот, які безпосередньо використовують як гербіцидні препарати в сільському господарстві, у корисні речовини, що можуть використовуватись як хімічні реактиви у хімічній синтетичній практиці.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонієвих кислот, який включає обробку водного розчину ПП амібен, банвел Д водним, водноспиртовим 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, ½SO₄, CH₃COO) з наступним виділенням солей складу MY₂·nH₂O (Y - аніон органічної кислоти, яка входить до складу пестицид-

(13) C2

(11) 96324

(19) UA

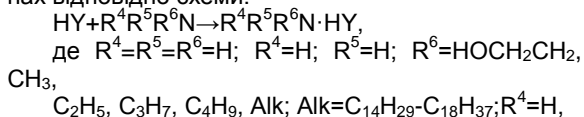
ного препарату) [Патент України №75667, С2, кл. В09В 3/00, А62D 3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. №5].

Недоліком даного способу є те, що при утилізації таких ПП додатково використовуються водно-спиртові або спиртові розчини солей загальної формули MX_2 , що здорожує технологію їх утилізації.

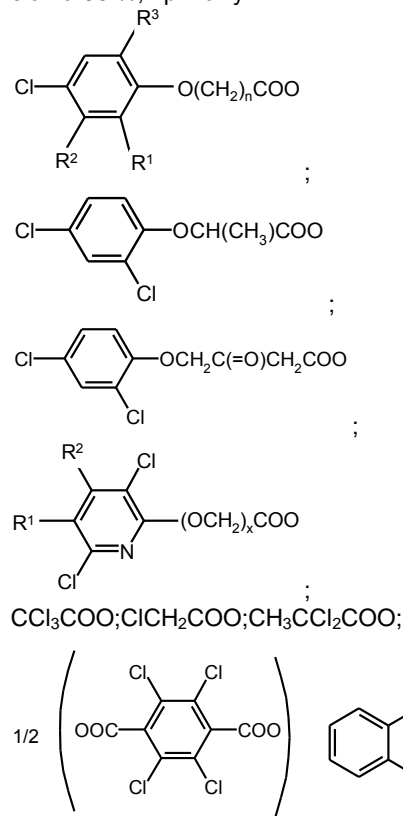
Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає послідовну їх обробку водою або органічним розчинником, розчином кислоти HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COO}$) концентрації 3,0-75 % мас. з наступною обробкою гідроксокарбонатами металів $\text{aM}(\text{OH})_2 \cdot \text{bMCO}_3$, або MCO_3 , або $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot \text{cH}_2\text{O}$, або MO , одержані солі складу $\text{MY}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, виділенні її у твердому стані або у вигляді 20-80 % мас. розчину ($\text{M}^{2+}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$; $\text{Y}=\text{2-R}^1\text{-3-R}^2\text{-4-Cl-6-R}^3\text{C}_6\text{H-O}(\text{CH}_2)_m\text{COO}$; $\text{2,4-ClC}_6\text{H}_3\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{COO}$; $\text{2,4-ClC}_6\text{H}_3\text{-OCH}_2\text{C}(\text{=O})\text{CH}_2\text{COO}$; $\text{2,5-Cl-3-R}^2\text{-4-R}^3\text{-пиридил-6-O}(\text{CH}_2)_d\text{COO}$; CCl_3COO ; ClCH_2COO ; $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$; $\text{R}^2=\text{H}, \text{Cl}, \text{NH}_2$; $\text{R}^3=\text{H}, \text{Cl}$; $\text{a}=1\div5$; $\text{b}=1\div4$; $\text{c}=1\div6$; $\text{d}=0\div1$; $\text{m}=1\div3$; $\text{n}=1\div6$) [Патент України №75669, С2, кл. В09В 3/00, А62D 3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. №5].

Недоліком даного способу є використання при утилізації пестицидних препаратів цього класу органічних розчинників та гідроксокарбонатів металів $\text{aM}(\text{OH})_2 \cdot \text{bMCO}_3$, або солей MCO_3 , або $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot \text{cH}_2\text{O}$, або MO ($\text{M}^{2+}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$), що здорожує технологію утилізації. Крім того, недоліком є те, що запропонований спосіб переробки пестицидних препаратів не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот, а також лужних солей алкіл(діалкіл)дитіокарбамінової кислоти в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого винаходу 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 HX ($\text{HX}=\text{HCl}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4, \text{HNO}_3$) з одержанням хлорацетатів. Пестицидні препарати попередньо обробляють водою або органічним розчинником та фільтрують, на фільтрат діють розчином кислоти HX 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:



$\text{R}^5=\text{R}^6=\text{HOCH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$, 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 $\text{Y}=\text{$



$\text{R}^1=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$; $\text{R}^2=\text{H}, \text{Cl}, \text{NH}_2$; $\text{R}^3=\text{H}, \text{Cl}$; $\text{n}=1-3$; $\text{x}=0-1$

[Патент України №75930, С2, кл. В09В 3/00. Опубл. 15.06.06, Бюл. №6].

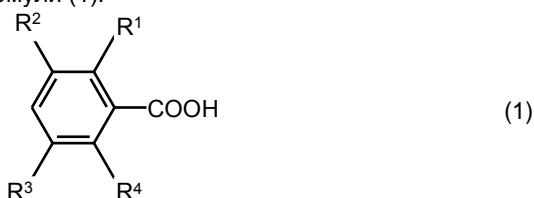
Недоліком даного способу є використання при утилізації пестицидних препаратів цього класу спиртово-водних або спиртових розчинів та амінів загальної формули:

$\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N}$, де $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{R}^6=\text{H}$; $\text{R}^4=\text{H}$; $\text{R}^5=\text{H}$; $\text{R}^6=\text{HOCH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{Alk}$; $\text{Alk}=\text{C}_{14}\text{H}_{29}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$; $\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{R}^6=\text{HOCH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$,

що здорожує технологію їх утилізації. Крім того, недоліком є те, що даний спосіб не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот, а також солей алкіл(діалкіл)дитіокарбамінової кислоти в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці.

В основу винаходу поставлена задача створення такого способу переробки пестицидних препаратів на основі алкіл(діалкіл)амонієвих солей хлорвмісних арилкарбонових кислот, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається утворення хлорвмісних арилкарбонових кислот та солей алкіл(діалкіл)дитіокарбамінової кислоти 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 алкіл(діалкіл)амонієвих солей арилкарбонових кислот шляхом обробки водним розчином 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 40-90 °С, після чого охолоджують її, а утворений осад арилкарбонової кислоти загальної формули (1):



де $R^1=OCH_3$, $R^2=R^4=Cl$, $R^3=H$; $R^1=OCH_3$, $R^2=R^3=R^4=Cl$,

фільтрують та промивають холодною водою, а до фільтрату додають 10-20 % мас. розчин лугу (KOH, NaOH) та розчин сірковуглецю в бензолі у мольному співвідношенні алкіл(діалкіл)амонієва сіль: луг: сірковуглець = 1,1:(2,1+2,5):1,0, витримують реакційну масу при нагріванні до 85 °С до 45 хвилин, охолоджують її, а утворений осад лужної солі алкіл(діалкіл)дитіокарбамінової кислоти загальної формули (2):



де $R=CH_3$; $R'=H$; $R=R'=C_nH_{2n+1}$; $M^+=K, Na$; $n=1, 2$

фільтрують та висушують на повітрі.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з прототипом є:

- можливість переробки пестицидних препаратів на основі алкіл(діалкіл)амонієвих солей хлорвмісних арилкарбонових кислот, що дає можливість отримати хлорвмісні арилкарбонові кислоти та лужні солі алкіл(діалкіл)дитіокарбамінової кислоти як хімічні реактиви для хімічної синтетичної практики;

- можливість переробки пестицидних препаратів на основі алкіл(діалкіл)амонієвих солей 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 алкіл(діалкіл)амонієвих солей хлорвмісних арилкарбонових кислот без додаткового використання відносно дорогих алкіл(діалкіл)заміщених амінів як хімічних реагентів, які застосовують в прототипі для отримання органічних солей складу $R^4R^5R^6N\cdot HY$, що є значно менш перспективним за солі $RRNC(=S)SM$, що отримують автори та використовують останні як інгібітори корозії, присадні матеріали до мастил, олив тощо.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату на основі диметиламонієвої солі 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти.

150 мл 48 % мас. (в перерахунку на кислоту) розчину непридатного до використання пестицидного препарату на основі диметиламонієвої солі 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти завантажують в реактор і невеликими порціями додають 41 мл 32 % мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 50 °С 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 (2×10 мл). Отримують 74 г технічної 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти. Фізичні константи виділеної 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти наведені в табл. 1.

Для отримання диметилдитіокарбамату натрію до фільтрату при інтенсивному перемішуванні додають 145 мл 20 % мас. розчин NaOH та 50 мл 50 % мас. розчин сірковуглецю в бензолі, витримують реакційну масу при нагріванні до 85 °С протягом 30 хвилин. При охолодженні реакційної маси утворюється осад диметилдитіокарбамату натрію, який фільтрують, промивають холодною водою (2×10 мл) та висушують на повітрі. Отримують 40 г диметилдитіокарбамату натрію. Фізичні константи виділеної солі наведені в таблиці 2.

Приклад 2. Переробка пестицидного препарату на основі діетиламонієвої солі 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти.

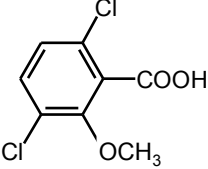
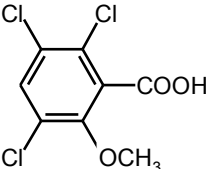
150 мл 30 % мас. (в перерахунку на кислоту) розчину непридатного до використання пестицидного препарату на основі діетиламонієвої солі 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти завантажують в реактор і невеликими порціями додають 27 мл 63 % мас. розчину нітратної кислоти. Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 90 °С протягом 30 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 (3×15 мл). Отримують 74,6 г технічної 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти. Фізичні константи виділеної 3,5,6-трихлор-2-метоксибензойної кислоти наведені в табл. 1.

Для отримання діетилдитіокарбамату натрію до фільтрату при інтенсивному перемішуванні додають 150 мл 20 % мас. розчину NaOH та 50 мл 50 % мас. розчину сірковуглецю в бензолі, витримують реакційну масу при нагріванні до 90 °С протягом 25 хвилин. При охолодженні реакційної маси утворюється осад діетилдитіокарбамату натрію, який фільтрують, промивають холодною водою (2×10 мл) та висушують на повітрі. Отримують 48 г діетилдитіокарбамату натрію. Фізичні константи виділеної солі наведені в табл. 2.

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

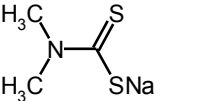
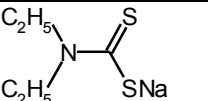
Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики хлорвмісних арилкарбонових кислот

Формула	Хімічна назва	Розчинник для перекристалізації	T _{пл.} , °C	Мол. маса	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Розраховано, % мас.	
					С	Н		С	Н
	3,6-Дихлор-2-метоксибензойна кислота	Толуол, бензол, ксилол	114-116	221,04	43,28	2,68	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	43,47	2,74
	3,5,6-Трихлор-2-метоксибензойна кислота	Толуол, бензол, ксилол	139	255,48	37,78	1,92	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	37,61	1,97

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики алкїлдитіокарбаматів натрію

Формула	Хімічна назва	Розчинник для перекристалізації	T _{пл.} , °C	Мол. маса	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Розраховано, % мас.	
					С	Н		С	Н
	Диметилдитіокарбамат натрію	Вода	120-122	143,2	24,98	4,15	C ₃ H ₆ NS ₂ Na	25,16	4,22
	Діетилдитіокарбамат натрію	Вода	95	171,25	34,85	5,96	C ₅ H ₁₀ NS ₂ Na	35,07	5,89