



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 75669

(13) C2

(51) МПК (2006)

B09B 3/00

A62D 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) 2004010064

(22) 08.01.2004

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Ранський Анатолій Петрович, Панасюк Олександр Григорович, Герасименко Михайло Володимирович, Щєбітченко Людмила Никифорівна

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) US 20010025110, A1, 27.09.2001

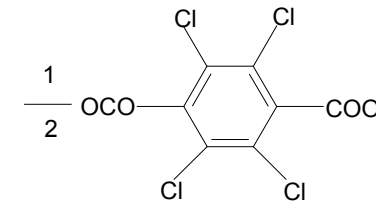
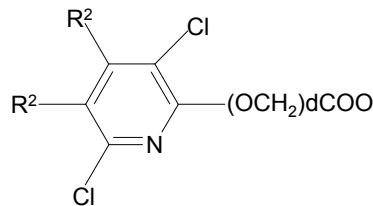
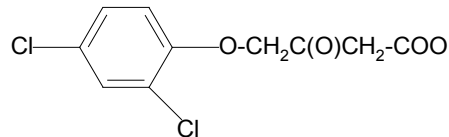
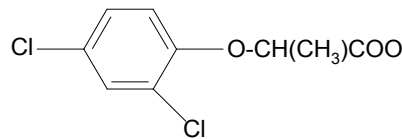
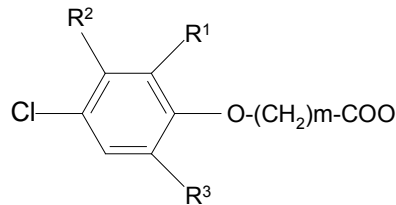
US 6399850, B1, 04.06.2002

US 5678243, A, 14.10.1997

US 6284940, B1, 04.10.2001

RU 2122539, C1, 27.11.1998

(57) Спосіб переробки пестицидних препаратів (ПП) на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, що включає обробку водного розчину пестицидів хімічним реагентом з подальшим одержанням хлорвмісних карбоксилатів, який відрізняється тим, що реагентній переробці підлягають ПП-похідні арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А та В, причому до ПП групи А належить: трихлорацетат натрію, трихлорацетат амонію, далапон, монохлорацетат натрію або кальцію, дазон; до ПП групи В належить: 2,4-Д, 2,4-ДМ, тордон, 2-М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП, хлорфенак, дихлорпроп, 4-ХФУК, амібен, банвел-Д, гарлон і полягає в послідовній обробці водою або органічним розчинником, розчином кислоти НХ концентрації 3,0-75%, де Х<sup>-</sup> = С1, 1/2SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO, з наступною обробкою: гідроксикарбонатами металів аМ(OH)<sub>2</sub>бMCO<sub>3</sub>, або MCO<sub>3</sub>, або M(OH)<sub>2</sub>, або M(OH)<sub>2</sub>сH<sub>2</sub>O, або MO; одержані солі складу MY<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O виділяють у твердому стані або у вигляді 20-80% розчину, де M<sup>2+</sup> = Ni, Cu, Co, Zn, Mn; Y =



CH<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>COO,

де R<sup>1</sup>=H, Cl, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O; R<sup>2</sup>=H, Cl, NH<sub>2</sub>; R<sup>3</sup>=H, Cl; a=1-5; b=1-4; c=1-6; d=0-1; m=1-3; n=1-6.

(13) C2

(11) 75669

(19) UA

Винахід відноситься до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема, хлорвмісних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот та їх похідних, у корисні речовини 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 знешкодження хлорвмісних вуглеводнів чи їх сумішей, що включає перетворення на каталізаторі, причому реакцію розкладання вихідного хлорвміщуючого вуглеводню чи суміші хлорвміщуючих вуглеводнів на вуглець, хлористий водень та водень проводять при температурі 400-600°C на каталізаторах, що містять метали підгрупи заліза. [Патент РФ №2093228 МКИ6 А 62 D 3/00 Способ уничтожения хлорсодержащих углеводородов / Часныкин В.В. и др. опубл. 20.10.97].

Недоліками способу є значні енерговитрати при проведенні процесу, необхідність вторинної утилізації токсичних продуктів розкладу (зокрема НС1), і, нарешті, можливість утворення при даних умовах хлорзаміщених конденсованих поліциклічних сполук діоксини включно.

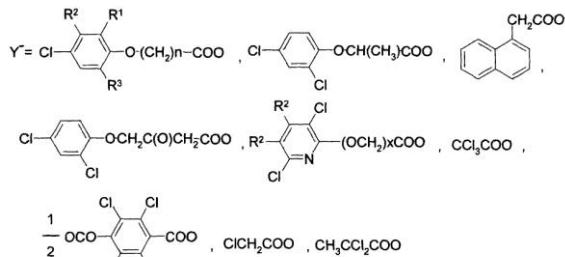
Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до запропонованого винаходу є спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти, який полягає в обробці 40% водного розчину пестицидів гідроксокарбонатом міді (II) при температурі 25-50°C протягом 35-60 хв. з подальшим отриманням трихлорацетату міді (II). [Пат. №25367 Україна МПК 6 В09В3/00 Способ 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 методу утилізації.

Завдання винаходу - розробка технології утилізації непридатних до використання та забронених для застосування ПП, які містять галогензаміщені арилокси-, арил- та алкілкарбонові кислоти та їх похідні, шляхом їх реагентної переробки в солі перехідних металів вищезначених кислот з подальшим їх використанням.

Поставлене завдання вирішується тим, що у відповідному способі реагентної переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти, який включає обробку водного розчину пестицидів хімічним реагентом основного характеру з отриманням

манням солей деяких перехідних металів, згідно винаходу, реагентної переробці підлягають ПП груп А та В, причому ПП групи А відносяться до ряду: „2,4-Д” - „2М-4Х” - „2М-4ХМ” - „2М-4ХП” - хлорфенак (фенак) - дихлорпроп -ану - „4ХФУК” - амібен - банвел-Д - „2,4-ДМ” - тордон (піклорам) - трихлороцтова кислота - „гарлон (дауко-233)” [Справочник по пестицидам (гигиена, применение и токсикология) / Под ред. проф. А.В. Павлова. Изд. 3-е. Киев: Урожай, 1986 г. - 432 с; Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. Химические средства защиты растений. Справочник. М: Химия, 1980. - 287 с.]; ПП групи В відносяться до ряду: „2,4-ДБЕ” - фенагон - „2,4-Д октиловий ефір (2,4-Д амілові ефіри)” - дактал [Справочник по пестицидам (гигиена, применение и токсикология) / Под ред. проф. А.В. Павлова. Изд. 3-е. Киев: Урожай, 1986 г. -432 с; Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. Химические средства защиты растений. Справочник. М: Химия, 1980. - 287 с], переробку проводять в дві стадії і в якості реагенту застосовують водний, водно-спиртовий або спиртовий розчин лугу NaOH або КОН концентрацією 5÷50% або  $M_2CO_3$  ( $M'=Na, K$ ) та розчини солей металів загальної формули  $MX_2$  з концентрацією 5÷60% ( $M^{2+}=Ni, Cu, Co, Zn; X^-=Cl, \frac{1}{2}SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-$ ) з наступним виділенням солей складу  $MY_2 \cdot nH_2O$  в твердому стані або у вигляді 30÷80% розчинів, причому:



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

Причому обробку ПП групи В лужним розчином проводять при  $t=40\div 100^\circ C$  протягом 0,5÷4 год. з наступною обробкою реакційної маси розчинами солей  $MX_2$ .

Наводимо конкретні приклади виконання винаходу.

Приклад 1. Переробка пестициду "2,4-ДМ" з отриманням  $\gamma$ -(2,4-дихлорфенокси)бутирату міді(II).

Переробці підлягає 29,3г 85% технічного пестицидного препарату „2,4-ДМ”, який додають при перемішуванні до 4 г NaOH у 40 мл води. Реакційну масу нагрівають до 40÷50°C та перемішують 20 хв., після чого охолоджують до кімнатної температури, фільтрують від нерозчинного залишку, промивають невеликою кількістю холодної води. Об'єднані фільтрати додають при перемішуванні до розчину 12,5 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в 50мл теплої води. Реакційну масу витримують 10 хв. Осад, що випав, відфільтровують, промивають холодною водою (3x15 мл), висушують на повітрі.

Вихід технічного  $\gamma$ -(2,4-дихлорфенокси)бутирату міді(І) 25,8 г (92%, рахуючи на діючу речовину).

Приклад 2. Переробка пестициду "2,4-ДБЕ" з отриманням 2,4-дихлорфеноксіацетату міді(ІІ).

Переробці підлягає 11,1 г 93%-ного пестициду "2,4-ДБЕ", який додають до розчину 2,1 г КОН в 20 мл води. Реакційну масу кип'яють із зворотним холодильником протягом 1 години, після чого охолоджують до кімнатної температури. Реакційна маса розпадається на 2 шари, верхній з яких - н-бутанол - відділяють. Нижній шар додають при перемішуванні до розчину 4,7 г мідного купоросу в 25 мл води. Осад, що утворився, через 10 хв. відфільтровують, промивають водою (3x10 мл), висушують на повітрі. Вихід 2,4-дихлорфеноксіацетату міді(ІІ) 8,9г (94%).

Приклад 3. Переробка непридатного пестициду "Дагтал" з отриманням 2,3,5,6-тетрахлортерефталату міді(ІІ).

Переробці підлягає 66,5г технічного 50%-го пестициду "дактал", який завантажують в реактор, обладнаний зворотним холодильником, мішалкою, поміщений в баню з теплоносієм. Потім в реактор заливають 72 мл 10% розчину NaOH в метанолі, перемішують, додають ще 50мл метанолу. Реакційну суміш перемішують при нагріванні до  $t=40\div 50^{\circ}\text{C}$  протягом 1,5 год впарюють під вакуумом на роторному вакуумному впарювачеві. Залишок суспендують в 200 мл води, нагрівають до  $90\div 100^{\circ}\text{C}$ , витримують 10-15 хв, нерозчинний осад відфільтровують, фільтрат додають до розчину 25,0 г  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 80мл теплої води, перемішують 5 хв. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою (3x10 мл), висушують. Отримують 36,0г технічного 2,3,5,6-тетрахлортерефталату міді(ІІ).

Приклад 4. Переробка непридатного пестициду -трихлороцтової кислоти - з отриманням трихлорацетату нікелю.

Переробці підлягає 30г 55%-го розчину технічної непридатної трихлороцтової кислоти, яку завантажують в колбу із зворотним холодильником. Потім при перемішуванні та зовнішньому охолодженні додають 50мл 95%-етанолу, перемішують, додають 40г 10% розчину NaOH в етанолі. До розчину солі додають при перемішуванні 14,5 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 70мл 95%-етанолу, суміш перемішують протягом 10 хв, охолоджують, витримують протягом 20 хв при кімнатній температурі. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають холодним етанолом (3x30мл). Об'єднані фільтрати впарюють в вакуумі при  $t<40^{\circ}\text{C}$  на роторному впарювачеві, відділяючи більшу частину етанолу. Залишок -32,0 г 60%-розчину  $\text{Ne}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$  в водному етанолі.

Приклад 5. Переробка непридатного пестициду "амібен" з отриманням 2,5-дихлор-3-амінобензоату цинку.

Переробці підлягає 82,0г 25%-го технічного непридатного пестициду "амібен", який завантажують в колбу із зворотним холодильником, потім доливають 200 г 2,8%-розчину КОН. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 1 год, нерозчинний осад відфільтровують. Фільтрат додають до розчину 10,0г  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot$

$\text{H}_2\text{O}$  в 50мл води. Через 10 хв осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою (3x10мл), висушують на повітрі. Вихід технічного 2,5-дихлор-3-амінобензоату цинку 21,6г.

Приклад 6. Переробка непридатного пестициду "Банвел-Д" з отриманням 2,5-дихлор-6-метоксибензоату нікелю(ІІ).

Переробці підлягає 46,0г 48%-го технічного непридатного пестициду "Банвел-Д", який завантажують в колбу із зворотним холодильником, додають 70г 10%-розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в воді. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хв, нерозчинний осад відфільтровують, промивають водою. Об'єднані фільтрати додають до розчину 14,6г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 50мл води, перемішують 5хв. Осад, що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід технічного 2,5-дихлор-6-метоксибензоату нікелю(ІІ) 23,4г.

Приклад 7. Переробка непридатного пестициду "2М-4ХМ" з отриманням  $\gamma$ -(4-хлор-2-метилфенокси)бутирату кобальту(ІІ).

Переробці підлягає 29,0г 80%-технічного пестициду "2М-4ХМ", який завантажують в реактор, обладнаний холодильником, механічною мішалкою; потім додають 200г 28%-розчину КОН в 95%-етанолі. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 0,5год. Нерозчинний осад відфільтровують, промивають холодним спиртом. Об'єднані фільтрати додають до розчину 11,9г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 50мл етанолу. Через 5хв осад, що випав, відфільтровують, промивають водою (4x20мл), висушують на повітрі. Вихід технічного  $\gamma$ -(4-хлор-2-метилфенокси)бутирату кобальту(ІІ) 25,0г.

Приклад 8. Переробка непридатного пестициду "2,4-Д" з отриманням 2,4-дихлорфеноксіацетату міді(ІІ).

Переробці підлягає 44,0г технічного 50%-пестициду "2,4-Д," який завантажують в реактор із мішалкою та краплинною лійкою, додають 100г 5,4%-розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по краплям протягом 15хв при інтенсивному перемішуванні. Потім витримують суміш при перемішуванні ще 15хв, нерозчинний осад відфільтровують, промивають водою на фільтрі. Об'єднані фільтрати додають при перемішуванні до розчину 8,6г  $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 50мл води. Через 10 хв осад відфільтровують, промивають водою на фільтрі(3x30мл), висушують на повітрі. Вихід технічного 2,4-дихлорфеноксіацетату міді(ІІ) 24,0г.

Приклад 9. Переробка непридатного пестициду "2,4-Д октиловий ефір" з отриманням 2,4-дихлорфеноксіацетату міді(ІІ).

Переробці підлягає 28,0г технічного 24%-пестициду "2,4-Д октиловий ефір", який завантажують в реактор, устаткований зворотним холодильником та механічною мешалкою, потім заливають 80г 10%-розчину NaOH. Реакційну суміш нагрівають до кипіння та витримують при даній температурі протягом 3,0год, охолоджують. Осад відфільтровують, промивають водою. Об'єднані фільтрати розділяють на 2 фази, верхню фазу відділяють. Нижню фазу додають до розчину 2г  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$  в 20мл води. Через 10хв осад

відфільтровують, ретельно промивають водою, висушують. Отримують 4,4г технічного 2,4-дихлорфеноксиацетату міді(II).

Наведені вище приклади виконання винаходу свідчать про можливість переробки непридатних до використання та заборонених до застосування ПП, які містять похідні арил-, арилокси-, алкілкарбонових кислот виключаючи розкладення діючих речовин. Запропонована реагентна переробка виключає термодеструкцію значних

кількостей діючих речовин ПП з утворенням токсичних продуктів розкладу. Останні можуть бути перетворені в солі перехідних металів, які можуть бути застосовані як термостабілізатори полімерних матеріалів, антифрикційні або протизносні присадки до мастил або олів [Полищук А.П., Тимофеева Т.В. Жидкокристаллические металлсодержащие фазы // Успехи химии. - 1993. - Т. 62 (4). - С. 319-350].