



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **75668** (13) **C2**
(51) **МПК (2006)**
В09В 3/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ЗАМІЩЕНИХ СИМ-ТРИАЗИНІВ**

1

2

(21) 2004010063

(22) 08.01.2004

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Ранський Анатолій Петрович, Панасюк Олександр Григорович, Бурмістр Михайло Васильович, Лук'яненко Володимир Васильович, Сандомирський Олександр Вікторович

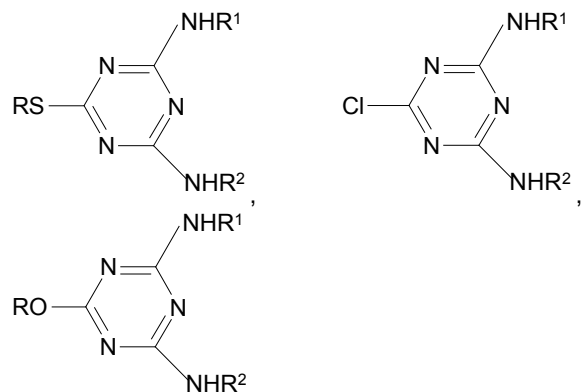
(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) RU, 2163158, C1, 20.02.2001

RU, 2173194, C2, 10.09.2001

SU, 1768875, A1, 15.10.1992

(57) 1. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів, який включає їх реагентну переробку, який **відрізняється** тим, що обробляють пестицидні препарати групи А: ігран, атразин, котофор, тербутилазин, пропазин, прометрин, тербуметон, семерон, політриазин, симазин, кампарол, аквагон, агелон, геразан, ситрин та групи В: нітразин, примекстра водним розчином кислоти НХ концентрацією 5-40% при температурі 20-100 °С протягом 0,5 - 5 год., водою, фільтрують нерозчинний залишок з отриманим заміщених сим-триазинів загальних формул:



та/або їх сумішей,
де R = CH₃, C₂H₅; R¹, R² = H, CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH,
(CH₃)₃C,

причому препарати групи В обробляють органічним розчинником Z після попередньої обробки їх водним розчином кислоти НХ та водою, і де розчинником Z є: ароматичні вуглеводні R³R⁴C₆H₄, ДМФА, ДМСО, AlkOH, бензини;
де R³, R⁴ = H, CH₃, C₂H₅; Alk = C_nH_{2n+1} (n=1÷4);
НХ = CH₃COOH, HCOOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що пестицидні препарати груп А та В після послідовної обробки водним розчином кислоти НХ та водою підлягають, за необхідності, перекристалізації з органічного розчинника Z.

Винахід відноситься до способів переробки токсичних речовин, наприклад, непридатних до використання пестицидів, а саме - 2,4,6-заміщених сим-триазинів, останні можуть повторно використовуватися як добавки до вуглеводневих матеріалів (присадні матеріали до мінеральних олів, ультраприскорювачі вулканізації гуми тощо).

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів (ПП) введенням їх у скляну шихту з подальшою обробкою при температурі 1000-1500 °С протягом 1-8 год. [А.С. СССР №1768875

МКИ5 F23G7/00 Спосіб уничтоження токсичных веществ / Б.И. Но, Ю.Л. Зотов, А.А. Озеров, Е.В. Шишкин; №4921290/33(22) от 21.01.91, опубл. 15.10.92, БИ №38 1992].

Недоліком способу є низький ступінь знешкодження ПП, обумовлений тим, що на першій стадії термообробці шихти, яка містить непридатні для використання хлор-, сірко-, фосфор- та азотвмісні пестициди, утворюються леткі високотоксичні продукти розкладу (сірчистий газ, сірковуглець, хлористий водень). При цьому сам

(13) C2**(11) 75668****(19) UA**

спосіб фактично відноситься до найбільш поширеного методу знешкодження високотоксичних речовин - термічному розкладанню або спалюванню. Також потрібне подальше знешкодження вторинних розчинів, як продуктів нейтралізації токсичних летких речовин.

Відомий спосіб знешкодження хлорвмісних вуглеводнів (зокрема, хлорзаміщених гетероциклічних сполук) 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 А62D3/00 Спосіб уничтоження 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 HCl), і, нарешті, можливість утворення при даних умовах хлорзаміщених конденсованих поліциклічних сполук діоксини включно.

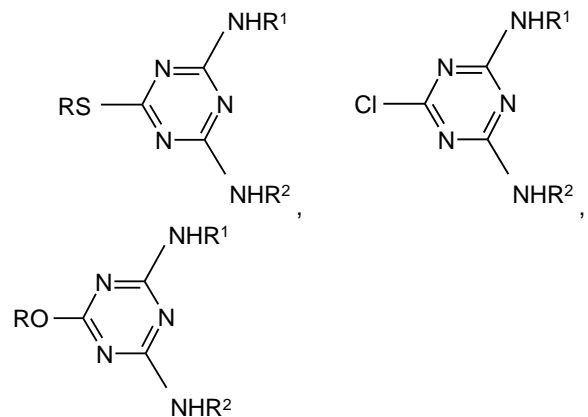
Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до запропонованого винаходу є спосіб розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих (токсичних) сполук, шляхом додавання хімічного реагенту (карбонату, бікарбонату, чи гідроксиду лужного чи лужноземельного металу) до забруднюючих (токсичних) речовин, причому реагент додають у виді водного розчину чи у виді суспензії в органічному розчиннику, що має температуру кипіння 200-500°C, у формі твердої суспензії чи з наступним нагріванням отриманої при цьому суміші, причому розкладанню підлягають сполуки, що є донорами водню; нагрівання останніх ведуть при температурі і протягом часу, необхідного для їх зневоднювання; здійснюють додаткове нагрівання забруднених сполук при 200-400°C протягом часу, достатнього для того, щоб викликати утворення в них вільного іону водню і провести розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих сполук; додають до сполук у випадку необхідності кислоту для забезпечення значення рН середовища від 7 до 9 [Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.Г., Ранський А.П. та ін. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів. / Вінниця: „УНІВЕРСУМ-Вінниця”, 2003. - 254 с.].

Недоліком способу є, по-перше, великі енерговитрати на деструкцію токсичних сполук, по-друге, те, що передбачається розкладання діючих речовин замість їх виділення та можливого корисного застосування.

Завдання винаходу - реагентна переробка непридатних до використання та заборонених до застосування пестицидних препаратів, що містять як діючі речовини заміщені сим-триазини з метою подальшого їх повторного корисного застосування.

Поставлене завдання вирішується тим, що у відомому способі реагентної переробки токсичних речовин, який включає їх реагентну переробку, згідно винаходу, відрізняється тим, що обробці підлягають ПП групи А та В дією водного розчину

кислоти НХ концентрації 5-40% при температурі 20-100°C протягом 0,5-5 год., води, фільтрації нерозчинного залишку та, за необхідності, перекристалізації з органічного розчинника Z з отриманням заміщених сим-триазинів загальних формул:



та/або їх сумішей,
де R=CH₃, C₂H₅; R¹, R²=H, CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C.

причому пестицидні препарати групи А являють собою наступні промислові препарати: „ігран (тербутрін), атразин (зеазин, зеапос), котофор, тербутилазин, пропазин, прометрин, тербутометон, семеро, полі триазин, симазин, кампарол, аквагон, агелон, геразан (люметон, метопротрін), ситрін” [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.]; пестицидні препарати групи В відносяться до ряду: „нітазин, примекстра” та підлягають обробці органічним розчинником Z після попередньої обробки їх розчином НХ та водою, а органічні розчинники класу Z відносяться до ряду: ароматичні вуглеводні R³R⁴C₆H₄, ДМФА, ДМСО, AlkOH, бензини;

де R³, R⁴=H, CH₃, C₂H₅; Alk= C_nH_{2n+1} (n = 1 - 4); НХ = CH₃COOH, HCOOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃.

Крім того, пестицидні препарати груп А та В після послідовної обробки розчином кислоти НХ та водою підлягають, за необхідності, перекристалізації з органічного розчинника Z.

Приклад 1. Переробка непридатного ПП „Зеазин-50” з отриманням 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазину.

Переробці підлягає 25,0 г непридатного ПП „Зеазин-50”, який завантажували у реактор, устаткований зворотнім холодильником та механічною мішалкою, потім заливали 200 мл води та 19 мл 34% HCl. Реакційну масу перемішували при кімнатній температурі 20 хв, потім нагрівали до 70°C та витримували ще 40 хв. Потім реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, нерозчинний осад відфільтровували, промивали багаторазово гарячою та холодною водою, сушили при температурі 80÷100°C, перекристалізовували з толуола. Вихід 9,5 г. Впарюванням толуольних маточних розчинів під вакуумом на ротторному впарювачеві виділили ще 2,1 г забрудненої речо-

вини.

Тпл= 172÷174°C.

Приклад 2. Переробка непридатного ПП „Атразин” з отриманням 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазину.

Переробці підлягає 100 г технічного ПП „Атразин”.

У реактор, устаткований механічною мішалкою та зворотнім холодильником, завантажують вищеозначений ПП, заливають 200 мл води, 16,5 мл 34% HCl, нагрівають до 80 °C та перемішують при даній температурі протягом 40 хв. Реакційну масу охолоджують, осад відфільтровують, промивають гарячою (2x100 мл) та холодною (2 x 100 мл) водою, висушують при 70 °C до постійної маси. Вихід технічного 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-5-триазину 74 г. ТПЛ=169÷172°C.

Приклад 3. Переробка непридатного ПП „Симазин” з отриманням 2-хлор-4,6-біс-(етиламіно)-сим-триазину.

Переробці підлягає 50 г технічного ПП „Симазин”.

У реактор, устаткований механічною мішалкою та зворотнім холодильником, завантажують вищеозначений ПП, заливають 120 мл води, 13,0 мл 99% CH₃COOH, нагрівають до 90°C та перемішують при даній температурі протягом 2 год. Реакційну масу охолоджують, осад відфільтровують, промивають гарячою (3x50 мл) та холодною водою, висушують при 80 °C, перекристалізують з толуолу. Вихід технічного 2-хлор-4,6-біс-(етиламіно)-сгш-триазину 32 г. Переробкою толуольних маточників виділяють ще 4,5 г технічної речовини.

Приклад 4. Переробка непридатного 1111 „Нітазин” з отриманням 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазину.

Переробці підлягає 100 г технічного ПП „Нітазин”.

У реактор, устаткований механічною мішалкою та зворотнім холодильником, завантажують вищеозначений ПП, заливають 150 мл води, 50,0 мл 56% HNO₃, нагрівають до 40°C та перемішують при даній температурі протягом 30 хв, потім охолоджують, нерозчинний осад відфільтровують, промивають на фільтрі теплою (3x30 мл) водою, висушують при 80°C до постійної маси. Речовину знову завантажують у реактор, додають 150 мл етанолу, нагрівають до температури 50 - 60°C та витримують протягом 0,5 год, охолоджують,

фільтрують, висушують на повітрі. Вихід технічного 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сгш-триазину 14,5 г.

Переробкою спиртових фільтратів отримують 52,0 г технічного N-ізопропіламіліду монохлороцтової кислоти.

Приклад 5. Переробка непридатного 1111 „Примекстра” з отриманням 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазину.

Переробці підлягає 100 г технічного ПП „Примекстра”. У реактор, устаткований механічною мішалкою та зворотнім холодильником, завантажують вищеозначений ПП, заливають 470,0 мл 10% CH₃COOH.

Реакційну масу нагрівають до 80 - 90°C та перемішують при даній температурі протягом 5,0 год, потім охолоджують, нерозчинний осад відфільтровують, промивають гарячою (3x50 мл) водою, висушують при 80°C до постійної маси. Речовину знову завантажують у реактор, додають 100 мл 2-пропанолу, нагрівають до кипіння та витримують протягом 20 хв, охолоджують, фільтрують, промивають 2-пропанолом (2x20 мл) висушують на повітрі. Вихід технічного 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазину 15,8 г.

Дану речовину перекристалізують з толуолу, отримують 13,5 г чистої речовини. Тпл=173÷175 °C.

Переробкою спиртових фільтратів виділяють 31,5 г технічного N-(1-метил-2-метоксиетил)-2-метил-6-етиланіліду монохлороцтової кислоти.

Наведені вище приклади виконання винаходу свідчать про можливість переробки непридатних до використання та заборонених до застосування ПП на основі похідних s-триазинів з виділенням діючих речовин, які можуть знайти застосування як стабілізатори полімерів та вуглеводневих матеріалів, протизносні, антикорозійні антиокислювальні присадки до мастил, олиїв, палив. Див., наприклад [Келарев В.Й., Караханов Р.А., Скрыпчан В.Р. Противоизносные присадки к смазочным маслам на основе производных симм-триазинов // Химия и технология топлив и масел. - 1990 - №5 - С. 32-39 ; Голубева И.А., Малова О.В., Вишнякова Т.П., Келарев В.И., Лунин А.Ф. Ингибирующее действие производных симм-тиазина при окислении ракетного топлива // Нефтехимия - 1985. - Т.25, №6, С.821-825.]