



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **75667** (13) **C2**
 (51) **МПК (2006)**
B09B 3/00
A62D 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ АРИЛОКСИ-, АРИЛ- ТА АЛКІЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

1

2

(21) 2004010057

(22) 08.01.2004

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Ранський Анатолій Петрович, Панасюк Олександр Григорович

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) SU 1768875, A1, 21.01.1991

RU 94027116, A1, 18.07.2002

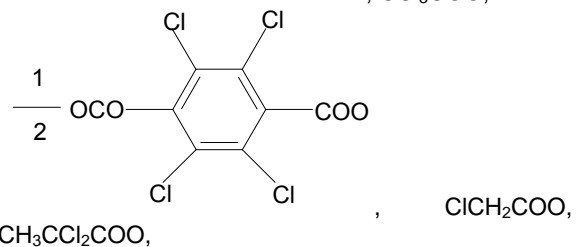
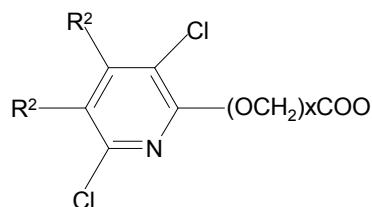
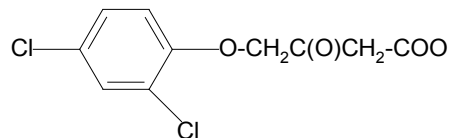
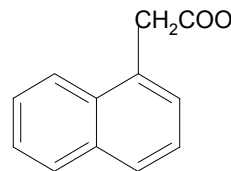
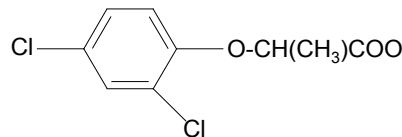
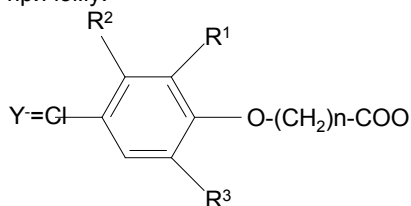
US 2001/0025110, A1, 27.09.2001

(57) Спосіб переробки пестицидних препаратів (ПП) на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів хімічним реагентом основного характеру з подальшим одержанням солей перехідних металів, який **відрізняється** тим, що реагентній переробці підлягають ПП груп А та В, причому до ПП групи А відносяться: 2,4-Д, 2М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП, хлорфенак (фенак), ди-хлорпроп, 4ХФУК, амібен, банвел-Д, 2,4-ДМ, тордон (піклорам), трихлороцтова кислота, гарлон (дауко-233), до ПП групи В відносяться: 2,4-ДБЕ, фенагон, 2,4-Д октиловий ефір (2,4-Д амілові ефіри), дактал, переробку проводять в дві стадії і як реагенти застосовують:

водний, водно-спиртовий або спиртовий розчин луку NaOH або KOH з концентрацією 5-50%, або M_2CO_3 ($M=Na, K$) та

розчини солей металів загальної формули MX_2 з концентрацією 5-60% ($M^{2+}=Ni, Cu, Co, Zn$; $X^-=C1, 1/2SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-$)

з наступним виділенням солей складу $MY_2 \cdot nH_2O$ в твердому стані або у вигляді 30-80% розчинів, причому:



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

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що обробку ПП групи В лужним розчином проводять при $t = 40-100$ °C протягом 0,5-4 год. з наступною обробкою реакційної маси розчинами солей MX_2 .

(13) **C2**

(11) **75667**

(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 олив, інгібітори корозії тощо.

Відомий спосіб утилізації високотоксичних речовин введенням їх у скляну шихту з подальшою обробкою при температурі 1000-1500°C протягом 1-8 год. [А.С. СССР №1768875 МКИ5 F23G7/00 Способ уничтожения 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 відомого способу є те, що при вискій температурі подібні сірко-та хлорвмісні пестициди розкладаються з утворенням високотоксичних речовин - сірководню, сірковуглецю, хлористого водню та інших, що потребує їх додаткової абсорбції, що ускладнює технологію їх утилізації. Іншим недоліком способу є висока енергоємність процесу.

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 $i_a \leq 1 \text{ A/cm}^2$) при температурі розчину від 40°C до кипіння при інтенсивному перемішуванні з отриманням продуктів окисної деструкції пестицидів. [Патент РФ №2163158 МКИ7 А62D3/00 Способ жидкофазного уничтожения пестицидов фенокисьного 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 сірчаноокислих 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 35-60 хв. з подальшим отриманням трихлорацетату міді (II). [Пат. №25367 Україна МПК в В09В3/00 Способ переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / Ранський 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.

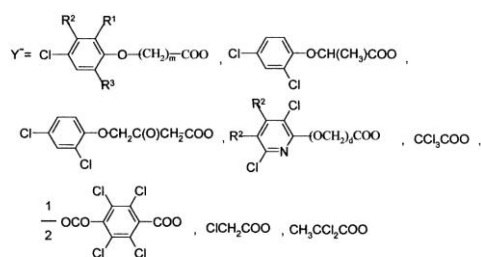
Завдання винаходу - розробка технології утилізації непридатних до використання та заборонених для застосування ПП, які містять галогензаміщені арилокси-, арил- та

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 відомому способі реагентної переробки пестицидів на основі хлорзаміщених карбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів хімічним реагентом з подальшим отриманням хлорзаміщених карбоксилатів міді (II), згідно винаходу, реагентній переробці підлягають ПП - похідні арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А та В, причому ПП групи А відносяться до ряду: "ТХАН (трихлорацетат натрію) - трихлорацетат амонію - далапон (пропінат) - монохлорацетат натрію (або кальцію) -дазон" [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-Д" - "2,4-ДМ" - тордон (пиклорам) - "2-М-4Х" - "2М-4ХМ" - "2М-4ХІГ - хлорфенак (фе-нак) - дихлорпроп - ану - "4-ХФУК" - амібен - банвел-Д - гарлон (дауко-233, трихлорпір)» [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.];

реагентна переробка полягає у послідовній обробці водою або органічним розчинником, розчином кислоти НХ концентрації 3,0+75,0%, з подальшою обробкою діючих речовин 1111 у вигляді кислот наступними сполуками: гідроксокарбонатами металів $aM(OH)_2 \cdot bMCO_3$, MCO_3 , $M(OH)_2$, $M(OH)_2 \cdot cH_2O$, MO ; процес проводять в водному, спиртово-водному або спиртовому середовищі, а отримані солі складу $MY_2 \cdot nH_2O$ виділяють у твердому стані або у вигляді 2(Н80% розчинів,

де $M^{2+} = Ni, Cu, Co, Zn, Mn$; $X^- = Cl, \frac{1}{2}SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-$



де $R^1=H, Cl, CH_3, CH_3O$; $R^2=H, Cl, NH_2$; $R^3=H, Cl$; $a=1+5$; $b=1+4$; $c=1+6$; $d=0+1$; $m=1+3$; $n=1+6$.

Наводимо конкретні приклади виконання винаходу.

Приклад 1. Переробка пестициду ТХАН з отриманням трихлороцтовокислої міді (II).

Переробці підлягає 100 г 90,4%-ного пестициду ТХАН, який розчиняють у 37 мл гарячої води. До отриманого розчину при 40-50°C та перемішуванні доливають 48мл 32%-ного розчину НСІ. Через кілька хвилин емульсія, що утворилась,

розділяється на 2 шари - верхній та нижній, причому випадає осад NaCl. Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури, осад NaCl відфільтровують, промивають 5мл льодяної води. Об'єднані фільтрати знову розділяються на 2 шари. Через 30 хв. нижній шар, що містить концентрований розчин CCl_3COOH , відділяють. До нього додають 27,5 г малахіту при перемішуванні протягом 15 хв. Реакційну масу витримують до закінчення виділення CO_2 , потім впарюють під вакуумом при температурі $\sim 40^\circ\text{C}$, отримують 108,8 г (90%) солі складу $\text{Si}(\text{C Cl}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 2. Переробка пестициду монохлорацетату натрію з отриманням монохлорацетату міді(II).

Переробці підлягає 13 г $\sim 90\%$ -ного технічного натрію монохлорацетату, який розчиняють у 16 мл гарячої води. До розчину додають 9,1 мл 34% HCl при перемішуванні, реакційну масу охолоджують до та розводять 40 мл 95% етанолу. Осад NaCl, що випав, відфільтровують, промивають етанолом (2x5 мл). Об'єднані фільтрати нейтралізують 4,9 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Отриманий розчин впарюють на роторному впарювачеві, відганяючи етанол. Залишок висушують, отримують 13,4 г $\text{Si}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Приклад 3. Переробка пестициду 2-М,4-Х з отриманням 2-метил-4-хлорфеноксиацетату міді (II).

Переробці підлягає 25,0 г технічного 80%-пестициду "2-М,4-Х", який завантажують в колбу із механічною мішалкою, потім додають 1,0 л води, нагрівають до кипіння, витримують при кипінні та перемішуванні до розчинення основної кількості осаду. Розчин фільтрують гарячим, фільтрат при $\sim 80^\circ\text{C}$ обробляють 5,0 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Реакційну масу витримують при даній температурі при перемішуванні протягом 1,5 год, охолоджують, осад відфільтровують, висушують. Отримують 22,5 г 2-метил-4-хлорфеноксиацетату міді (II).

Приклад 4. Переробка пестициду 2-М,4-Х з отриманням 2-метил-4-хлорфеноксиацетату міді(II).

Переробці підлягає 12,5 г технічного 80%-пестициду "2-М,4-Х", який завантажують в колбу із механічною мішалкою та зворотним холодильником, доливають 100 мл 95%-етанолу, нагрівають до $t=40-50^\circ\text{C}$, перемішують протягом 15 хв, нерозчинні домішки відфільтровують. Спиртовий фільтрат додають до 2,5 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$, реакційну масу нагрівають до 70°C , перемішують при даній температурі протягом 100 хв, охолоджують. Осад відфільтровують, висушують. Вихід 2-метил-4-хлорфеноксиацетату міді(II) 11,3 г.

Приклад 5. Переробка монохлорацетату кальцію з отриманням монохлорацетату міді(II)

Переробці підлягає 25,2 г 90%-пестициду монохлорацетату кальцію, який розчиняють в 100 мл води, нерозчинні залишки відфільтровують. Фільтрат обробляють 92 мл 10%-розчину H_2SO_4 . Реакційну масу витримують при кімнатній температурі 30 хв до повного осадження осаду, який відфільтровують, ретельно промивають водою. Об'єднані фільтрати додають до 11,0 г малахіту $\text{Si}(\text{OH})\text{SiCO}_3$. Реакційну масу витримують при $t=25^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Невелику кількість осаду відфільтровують, фільтрат впарюють, отримують 25,3 г монохлорацетату міді (II) $\text{Si}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Приклад 6. Переробка пестициду ТХАН з отриманням трихлорацетату нікелю.

Переробці підлягає 20,6 г технічного 90%-го пестициду ТХАН, який завантажують в реактор, устаткований зворотним холодильником та механічною мішалкою, додають 300 мл 98%-метанолу, нагрівають до $t=50-60^\circ\text{C}$, витримують до повного розчинення солі. Отриманий розчин додають до 8,4 мл 56%-розчину HNO_3 , охолоджують, витримують протягом 1 год. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають холодним метанолом, фільтрат обробляють 3,7г NiO. Реакційну масу витримують при $t=40^\circ\text{C}$ протягом 80 хв, нерозчинний залишок відфільтровують. Фільтрат впарюють під вакуумом на роторному впарювачеві при $t < 40^\circ\text{C}$. Отримують 23,2 г трихлорацетату нікелю складу $\text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 7. Переробка пестициду "Банвел-Д" з отриманням 2,4-дихлор-5-метоксибензоату кобальту(II).

Переробці підлягає 18,4г 48%-технічного пестициду "Банвел-Д", який завантажують в реактор, устаткований зворотним холодильником та механічною мішалкою, потім додають 100мл 95%-етанолу, нагрівають до $t=40-50^\circ\text{C}$ та витримують при перемішуванні протягом 20 хв. Нерозчинний залишок відфільтровують, фільтрат обробляють 2,4 г CoCO_3 . Реакційну суміш нагрівають до $t=75^\circ\text{C}$ та витримують при даній температурі та перемішуванні протягом 100 хв, охолоджують. Осад, що утворився, відфільтровують, висушують. Вихід технічного 2,4-дихлор-5-метоксибензоату кобальту(II) становить 9,6 г.

Приклад 8. Переробка непридатного пестициду "далапон" з отриманням 2,2-дихлорпропіонату цинку.

Переробці підлягає 19,5г технічного 85%-технічного пестициду "далапон", який завантажують в реактор, устаткований механічною мішалкою та поміщений в баню з теплоносієм, потім додають 15мл води, нагрівають та перемішують до повного розчинення твердої фази. Додають 10мл 32%-розчину HCl, перемішують при $t=40-50^\circ\text{C}$, охолоджують. Реакційна суміш утворює 2 шари, їх розділяють. Нижній шар фільтрують від невеликої кількості осаду, фільтрат нейтралізують 4,6 г $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Отриманий розчин впарюють в вакуумі на роторному впарювачеві. Залишок $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - важить 17,7 г.

Приклад 9. Переробка непридатного пестициду "2,4-ДМ" з отриманням 2,4-дихлорфеноксиацетату марганцю (II).

Переробці підлягає 31,0 г технічного 80%-технічного пестициду "2,4-ДМ", який завантажують в реактор, устаткований зворотним холодильником та механічною мішалкою. Додають 200 мл 2-пропанолу, нагрівають до $t=50^\circ\text{C}$, відфільтровують через 15 хв. Фільтрат нагрівають до $t=80^\circ\text{C}$, додають 6,5г MnCO_3 перемішують при даній температурі протягом 4 год, охолоджують. Осад, що утворився, відфільтровують, висушують. Отримують 33 г технічного 2,4-дихлорфеноксиацетату марганцю (II).

Приклад 10. Переробка непридатного пестициду "2,4-Д-бутиловий ефір" з отриманням 2,4-дихлорфеноксиацетату міді (II).

Переробці підлягає 38,4 г технічного 72%-технічного непридатного пестициду "2,4-Д-бутиловий ефір", який завантажують в реактор, обладнаний зворотнім холодильником, механічною мішалкою, додають 100 мл 98%-го 2-пропанолу, нагрівають та кип'ятять із зворотнім холодильником протягом 10 хв., фільтрують,

фільтрат додають до 20мл 34% HCl, кип'ятять із зворотнім холодильником протягом 3 год. Реакційну масу впарюють на роторному вакуумному впарювачі. Залишок розбавляють 50мл води, фільтрують, промивають осад водою на фільтрі. Осад розчиняють в 100мл 98%-метанолу при нагріванні в реакторі, додають 8,5г $\text{Si}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, перемішують при нагріванні до $t=40-50^\circ\text{C}$ протягом 20 хв., охолоджують до кімнатної температури. Осад відфільтровують, висушують. Вихід технічного 2,4- дихлорфеноксиацетату міді (П) 22,3г.

Приклад 11. Переробка непридатного пестициду "далапон" з отриманням 2,2-дихлорпропіонату міді (П).

Переробці підлягає 19,5г 5%-го технічного непридатного пестициду "далапон", який завантажують в реактор, устаткований мішалкою та зворотнім холодильником, доливають 100мл 95%-го етанолу, нагрівають до $t=50^\circ\pm 5^\circ\text{C}$, витримують

при перемішуванні протягом 15хв., нерозчинний осад відфільтровують, промивають на фільтрі спиртом. Об'єднані фільтрати додають при перемішуванні до 10мл 32%-HCl, охолоджують до $t=0^\circ\pm 5^\circ\text{C}$, витримують протягом 30хв. Осад, що випав, відфільтровують, промивають на фільтрі етаноном. Об'єднані фільтрати додають до 5,6г $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, витримують при $30-40^\circ\text{C}$ протягом 0,5год, охолоджують. Осад, що випав, відфільтровують, висушують на повітрі. Вихід технічного 2,2- дихлорпропіонату міді (П) - 18,4г.

Наведені вище приклади виконання винаходу свідчать про можливість переробки непридатних до використання та заборонених до застосування ПП, які містять похідні арил-, арилокси-, алкілкарбонових кислот. Запропонована реагентна переробка виключає термодеструкцію значних кількостей діючих речовин ПП з утворенням токсичних продуктів розкладу. Діючі речовини ПП у вигляді солей з перехідними металами можуть бути застосовані як термостабілізатори полімерних матеріалів, антифрикційні або протизносні присадки до мастил або олив. Див. [Полищук А.П., Тимофеева Т.В. Жидкокристаллические металлсодержащие фазы // Успехи химии. - 1993. - Т. 62 (4). - С. 319-350].