



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 95681

(13) C2

(51) МПК (2011.01)
B09B 3/00ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕ-
КТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНОГО ПРЕПАРАТУ НА ОСНОВІ ЕТИЛАМОНІЄВОЇ СОЛІ 3,6-ДИХЛОРПІКОЛІНОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) a200911672

(22) 16.11.2009

(24) 25.08.2011

(46) 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011 р.

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

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

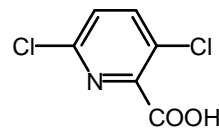
(56) UA 75930, C2, 15.06.2006

UA 75667, C2, 15.05.2006

UA 75669, C2, 15.05.2006

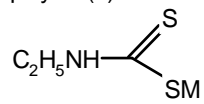
UA 75668, C2, 15.05.2006

(57) Спосіб переробки пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти НХ, де Х' означає Cl, NO₃, ½SO₄, який **відрізняється** тим, що використовують водний розчин кислоти концентрації 5-96 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти : НХ=1,0:1,1, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 35-85 °С, після чого охолоджують її, а утворений осад 3,6-дихлорпіколінової кислоти загальної формули (1):



(1)

виділяють фільтруванням, промиванням спиртом, холодною водою та висушуванням на повітрі, а до фільтрату, що утворився при виділенні 3,6-дихлорпіколінової кислоти, додають 15 % мас. розчин лугу (NaOH, KOH) та розчин сірковуглецю в бензолі у мольному співвідношенні етиламонієва сіль : луг : сірковуглець=1,1 : (2,1÷2,5) : 1,0, витримують реакційну масу при нагріванні до 80 °С до 45 хвилин, охолоджують її, а утворений осад лужної солі етилдитіокарбамінової кислоти загальної формули (2):



(2)

де М⁺ означає К, Na, фільтрують та висушують на повітрі, при цьому при додаванні кислоти НХ, де Х' означає Cl, NO₃, ½SO₄, контролюють кислотність реакційної маси до рН=7.

Винахід належить до способів переробки непридатних до використання пестицидних препаратів (ПП), зокрема пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти, у корисні речовини, які можуть знайти повторне використання як хімічні реактиви у хімічній синтетичній практиці.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот, який включає обробку водного розчину ПП аміаком, 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 пестицидного препарату) [Патент України № 75667, C2, кл. B09B3/00, A62D3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.].

Недоліком даного способу є те, що при утилізації таких ПП додатково використовуються водноспиртові або спиртові розчини солей загальної формули MX₂, що здорожує технологію їх утилізації.

(13) C2

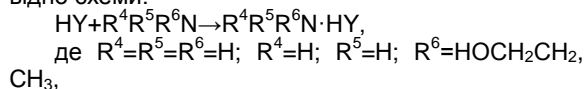
(11) 95681

(19) UA

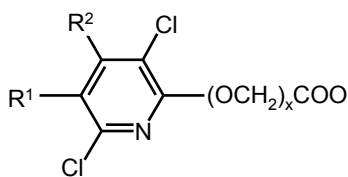
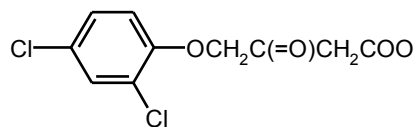
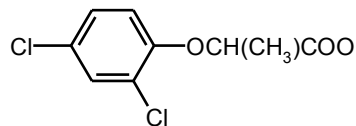
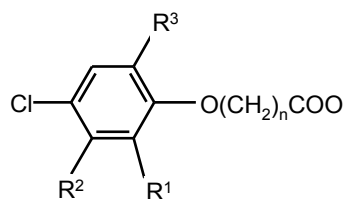
Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає послідовну їх обробку водою або органічним розчинником, розчином кислоти HX ($X=Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4, CH_3COO$) концентрації 3,0-75 % мас. з наступною обробкою гідроксокарбонатами металів $aM(OH)_2 \cdot bMCO_3$, або MCO_3 , або $M(OH)_2 \cdot cH_2O$, або MO , одержані солі складу $MY_2 \cdot nH_2O$, 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- $Cl-3-R^2-4-R^3$ -піридил-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, С2, кл. B09B3/00, A62D3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.].

Недоліком даного способу є використання при утилізації пестицидних препаратів цього класу органічних розчинників та гідроксокарбонатів металів $aM(OH)_2 \cdot bMCO_3$ або солей MCO_3 , або $M(OH)_2 \cdot cH_2O$, або MO ($M^{2+}=Ni, Co, Cu, Zn, Mn$), 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.

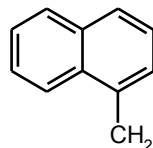
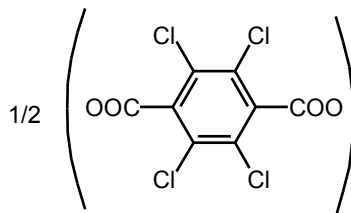
Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого винаходу є спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів - похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А, В та С, причому до пестицидних препаратів 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 ($HX=HCl, \frac{1}{2}H_2SO_4, \frac{1}{3}H_3PO_4, HNO_3$) з одержанням хлорацетатів. Пестицидні препарати попередньо обробляють водою або органічним розчинником та фільтрують, на фільтрат діють розчином кислоти HX 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:



$C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Alk$; $Alk=C_{14}H_{29}-C_{18}H_{37}$; $R^4=H, R^5=R^6=HOCH_2CH_2, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, 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 $Y'' =$



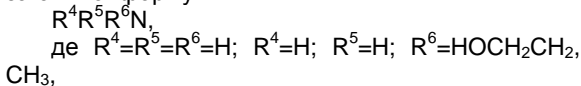
CCl_3COO ; $ClCH_2COO$; CH_3CCl_2COO ;



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

[Патент України № 75930, С2, кл. B09B3/00. 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:



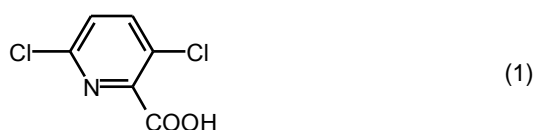
$C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Alk$; $Alk=C_{14}H_{29}-C_{18}H_{37}$; $R^4=H, R^5=R^6=HOCH_2CH_2, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$,

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

В основу винаходу поставлена задача створення способу переробки пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається утво-

рення 3,6-дихлорпіколінової кислоти та лужних солей етилдитіокарбамінової кислоти як хімічних реактивів для хімічної синтетичної практики, що розширює галузь застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти HX ($X = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4$) концентрації 5-96 % мас. у мольному співвідношенні ПП на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти: $\text{HX} = 1,0:1,1$, реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 35-85 °C, після чого охолоджують її, а утворений осад 3,6-дихлорпіколінової кислоти загальної формули (1):



виділяють фільтруванням, промиванням спиртом, холодною водою, та висушуванням на повітрі, а до фільтрату, що утворився при виділенні 3,6-дихлорпіколінової кислоти додають 15 % мас. розчин луку (KOH, NaOH) та розчин сірковуглецю в бензолі у мольному співвідношенні етиламонієва сіль: луг: сірковуглець = $1,1:(2,1 \div 2,5):1,0$, витримують реакційну масу при нагріванні до 80 °C до 45 хвилин, охолоджують її, а утворений осад лужної солі етилдитіокарбамінової кислоти загальної формули (2):



де $M^+ = \text{K}, \text{Na}$

фільтрують та висушують на повітрі. При цьому при додаванні кислоти, HX ($X = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4$) контролюють кислотність реакційної маси до $\text{pH} = 7$.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з прототипом є:

- можливість переробки пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти, що дає можливість отримати 3,6-дихлорпіколінову кислоту та лужну сіль етилдитіокарбамінової кислоти як хімічні реактиви для хімічної синтетичної практики;

- можливість переробки пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти без додаткового використання спиртів (етилового, пропілового та ізопропілового) та амінів загальної формули (3):



де $R^4 = R^5 = R^6 = \text{H}$; $R^4 = \text{H}$; $R^5 = \text{H}$; $R^6 = \text{HOCH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_3,$

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

що дає можливість скоротити матеріальні витрати;

- можливість проведення реагентної переробки пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти без додаткового використання відносно дорогого етиламіну як хімічного реагенту, який використовується в прототипі для отримання органічної солі складу $R^4R^5R^6N \cdot \text{HY}$, що є значно менш перспективним ніж солі $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(=\text{S})\text{SM}$, що отримують автори даного винаходу, з можливим їх використанням як інгібіторів корозії та присадних матеріалів до масил, оливо тощо.

Наводимо конкретний приклад реалізації способу, що заявляється.

Приклад.

Переробка пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти з отриманням 3,6-дихлорпіколінової кислоти та етилдитіокарбамату натрію.

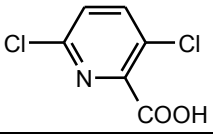
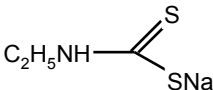
100 мл 25 % мас. (в перерахунку на кислоту) метанольного розчину непридатного до використання пестицидного препарату на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти завантажують в реактор і невеликими порціями додають 20 мл 25 % мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 85 °C протягом 30 хвилин, а потім охолоджують. Осад 3,6-дихлорпіколінової кислоти, який утворюється при цьому, відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта та промивають спиртом та холодною водою. Отримують 21,2 г технічної 3,6-дихлорпіколінової кислоти. Фізичні константи виділеної 3,6-дихлорпіколінової кислоти наведені в таблиці.

Для отримання етилдитіокарбамату натрію до фільтрату, що залишився після виділення 3,6-дихлорпіколінової кислоти при інтенсивному перемішуванні додають 75 мл 15 % мас. розчину NaOH та 20 мл 50 % мас. розчину сірковуглецю в бензолі, витримують реакційну масу при нагріванні до 80 °C протягом 45 хвилин. При охолодженні реакційної маси утворюється осад етилдитіокарбамату натрію, який фільтрують, промивають холодною водою (2×10 мл) та висушують на повітрі. Отримують 16,0 г етилдитіокарбамату натрію. Фізичні константи виділеної солі наведені в таблиці.

Для отримання 3,6-дихлорпіколінової кислоти та лужних солей етилдитіокарбамінової кислоти марки "ч" їх перекристалізують із розчинників, що наведені в таблиці.

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики органічних сполук,
виділених із ПП на основі етиламонієвої солі 3,6-дихлорпіколінової кислоти

| Формула | Хімічна назва | Розчинник для перекристалізації | T _{пл} , °C | Мол. маса | Знайдено, % мас. | | Брутто-формула | Розраховано, % мас. | |
|---|------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------|------------------|------|--|---------------------|------|
| | | | | | С | Н | | С | Н |
|  | 3,6-дихлорпіколінова кислота | ДМСО ДМФА | 151 | 237,2 | 40,32 | 4,20 | C ₈ H ₁₀ N ₂ Cl ₂ O ₂ | 40,50 | 4,25 |
|  | Етилдитіокарбамат натрію | спирт+H ₂ O=1:1, спирт | 99 | 143,2 | 25,03 | 4,08 | C ₃ H ₆ NS ₂ Na | 25,16 | 4,22 |