



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **154133** (13) **U**
(51) МПК (2023.01)
B09B 3/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

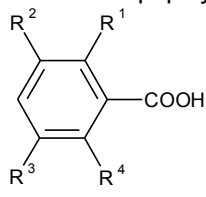
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2023 01637	(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Гордієнко Ольга Анатолівна (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA), Сидорук Тетяна Іванівна (UA), Хутько Марина Василівна (UA), Сандул Ольга Миколаївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 12.04.2023	(73) Володілець (володільці): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 12.10.2023	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 11.10.2023, Бюл.№ 41	

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти включає обробку водним розчином кислоти, інтенсивне перемішування реакційної маси при нагріванні, охолодження її, фільтрування та промивання холодною водою утвореного осаду кислоти, обробку фільтрату сорбентом при нагріванні з наступним фільтруванням амонієвої солі. При цьому використовують розчин хлоридної кислоти з концентрацією 15-36 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат: хлоридна кислота як 1,0:1,2, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 35-45 хвилин та при температурі 40-65 °С, після чого охолоджують її до температури 30-35 °С і відфільтровують осад похідних бензойної кислоти загальної формули:



де $R^1=R^2=R^4=Cl, R^3=H;$

$R^1=R^2=R^3=I, R^4=H;$

$R^1=R^3=Cl, R^2=NO_2, R^4=H,$

, (1)
фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (АВ+К) при інтенсивному перемішуванні та температурі 35-40 °С протягом 60 хвилин і виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К), загальної формули:
 $[сорбент(АВ+К)] \cdot [H_2N(Alk)_2]^+ Cl^-$, де $Alk=CH_3, C_2H_5$.

UA 154133 U

Корисна модель належить до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема похідних бензойної кислоти (алкіл- або діалкіламонієвих солей), у корисні речовини, які можуть використовуватись як хімічні реактиви у хімічній синтетичній практиці та хімічній технології.

5 Відомий спосіб знищення токсичних непридатних до використання пестицидних препаратів шляхом введення їх до скляної шихти з наступною обробкою при температурі 1000-1500 °С протягом 1-8 годин (Авт. свідоцтво СРСР № 1768875, м. кл. F23G 67/00, опуб. 15.10.1992, бюл. № 38).

10 Недоліком даного способу є низький ступінь знешкодження токсичних пестицидних препаратів, який обумовлений тим, що на першій стадії термічної обробки шихти утворюються високотоксичні леткі органічні речовини, зокрема і діоксини. Крім того, необхідне подальше очищення води від утворених хлоридів, сульфатів та фосфатів лужних металів. До недоліків слід також віднести високу енергоємність процесу і час утилізації токсичних пестицидних препаратів.

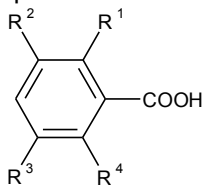
15 Відомий спосіб переробки непридатного до використання пестицидного препарату ТХАН у вигляді алкіламонієвої солі шляхом обробки 40 % мас. водного розчину гідрокарбонатом купруму (II) при температурі 20-25 °С протягом 35-60 хвилин з наступним виділенням малорозчинного у воді трихлорацетату купруму (II) та його використанням як добавки до індустриальних оливо (патент України № 25367, м. кл. B09B 3/00, опубл. 25.12.1998, бюл. № 6).

20 Недоліком відомого способу є велика кількість води, що підлягає додатковому очищенню після виділення купруму (II) трихлорацетату, а також неможливість переробки великої кількості непридатних пестицидних препаратів із класу похідних хлорвмісних арил- та арилоксикарбонових кислот у вигляді їх алкіл- або діалкіламонієвих солей.

25 Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот, який включає обробку водного розчину ПП водним, водно-спиртовим або спиртовим розчином лугу або карбонату лужного металу та водним розчином солей металів загальної формули MX_2 (M^{2+} - Ni, Zn, Co, Cu; X^- = NO_3 , Cl, $\frac{1}{2}SO_4$, AcO) з наступним виділенням солей складу $MY_2 \cdot nH_2O$ (Y - аніонорганічної кислоти, що входила до складу пестицидного препарату) (патент України № 75667, м. кл. B09B 3/00, A62D3/00, опубл. 15.05.06, бюл. № 5).

30 Недоліком відомого способу є двостадійність запропонованої технології переробки з отриманням кінцевих солей карбонових кислот, що призводить до збільшення енергетичних та матеріальних витрат.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованої корисної моделі є спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який 35 включає обробку водним розчином кислоти HX (X^- = Cl, NO_3 , $\frac{1}{2}SO_4$) концентрацією 5-95 % мас. у мольному співвідношенні ПП:HX=1,0:1,1, витримування реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та при температурі 40-90 °С, охолодження та утворення осаду арилкарбонової кислоти загальної формули (1):



де $R^1=R^3=Cl$, $R^2=NH_2$, $R^4=H$;

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

$R^1=OCH_3$, $R^2=R^3=R^4=Cl$,

, (1)

40 який фільтрують та промивають холодною водою, а для виділення амонієвої солі загальної формули (2):

$[H_2NR_2]^+X^-$ де $R=CH_3$, C_2H_5 ; X^- = Cl, NO_3 , $\frac{1}{2}SO_4$ (2),

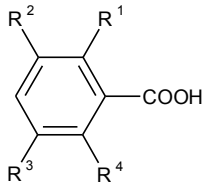
фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80 °С і фільтрують на фільтрі Шотта; при наступному випарюванні, охолодженні та фільтруванні 45 другого фільтрату виділяють солі формули (2). При цьому у випадку пестицидного препарату хлорамбен кислоту HX (X^- = Cl, NO_3 , $\frac{1}{2}SO_4$) додають, контролюючи кислотність реакційної маси до pH=7 (патент України № 48145, м. кл. B09B 3/00, опубл. 10.03.10, бюл. № 5).

Недоліком цього способу є обмеженість та неможливість переробки пестицидних препаратів полідим, тіба і дінобен. Це зменшує можливості даного способу та скорочує номенклатуру регенованих таким чином органічних сполук, не дозволяє їх повторне використання як 50 хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці. Крім того, цей спосіб включає велику кількість технологічних операцій, що збільшує матеріальні та енергетичні витрати процесу.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти, в якому за рахунок введення нових операцій, параметрів, режимів та їх послідовності досягається виділення діючих речовин пестицидних

препаратів та діалкіламонієвих солей, сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K), який складається з активованого вугілля (AB) та кізельгуру (K), як хімічних реактивів для синтетичної практики, що розширює галузь їх застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти, що включає обробку водним розчином кислоти, інтенсивне перемішування реакційної маси при нагріванні, охолодження її, фільтрування та промивання холодною водою утвореного осаду кислоти, обробку фільтрату сорбентом при нагріванні з наступним фільтруванням амонієвої солі, згідно з корисною моделлю, використовують розчин хлоридної кислоти з концентрацією 15-36 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат:хлоридна кислота як 1,0:1,2, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 35-45 хвилин та при температурі 40-65 °С, після чого охолоджують її до температури 30-35 °С і відфільтровують осад похідних бензойної кислоти загальної формули (1):



, (1)

де $R^1=R^2=R^4=Cl, R^3=H;$

$R^1=R^2=R^3=I, R^4=H;$

$R^1=R^3=Cl, R^2=NO_2, R^4=H,$

фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (AB+K) при інтенсивному перемішуванні та температурі 35-40 °С протягом 60 хвилин та виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K), загальної формули (2):

[сорбент (AB+K)]·[H₂N(Alk)₂]⁺Cl⁻ де Alk=CH₃, C₂H₅ (2),

Суттєвими відмінностями способу за корисною моделлю, порівняно з найближчим аналогом, є:

- можливість додаткової переробки пестицидних препаратів полідим, тіба, дінобен;
- можливість розширення номенклатури органічних сполук та повторного їх використання в інших технічних галузях, наприклад, як протизношувальних та антифрикційних добавок до індустриальних оливо;
- можливість виділення діючих речовин пестицидних препаратів полідим, тіба, дінобен з меншою кількістю технологічних операцій: нагрівання - охолодження та фільтрування, що зменшує матеріальні та енергетичні витрати;
- можливість використання сумішевого сорбенту з сорбованим на його поверхні хлоридом діалкіламонієвої солі складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(Alk)₂]⁺Cl⁻ як наповнювача пластичних мастил спеціального призначення.

Конкретні приклади реалізації способу за корисною моделлю.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату полідим з отриманням 2,3,6-трихлорбензойної кислоти та сорбованої солі складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(C₂H₅)₂]⁺Cl⁻.

100 мл 15,5 % мас. розчину непридатного до використання пестицидного препарату полідим, який використовується у вигляді діетиламонієвої солі 2,3,6-трихлорбензойної кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин хлоридної кислоти 30 % мас, контролюючи кислотність реакційної маси універсальним індикаторним папірцем до pH=3.

Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 65 °С протягом 45 хвилин, а потім охолоджують до 35 °С. Осад 2,3,6-трихлорбензойної кислоти, який утворився при цьому, відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної 2,3,6-трихлорбензойної кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення діетиламонієвої солі, що входила до складу пестицидного препарату полідим, фільтрат додатково обробляють сумішевим сорбентом (AB+K), інтенсивно перемішують його за температури 35-40 °С протягом 60 хвилин. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сорбовану сіль складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(C₂H₅)₂]⁺Cl⁻. Наявність хлориду діетиламонієвої солі підтверджено ІЧ-спектрами, що наведені в таблиці 2.

Приклад 2. Переробка пестицидного препарату тіба з отриманням 2,3,5-трийодбензойної кислоти та сорбованої солі складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(CH₃)₂]⁺Cl⁻.

100 мл 14,20 % мас. розчину непридатного до використання пестицидного препарату тіба, який використовується у вигляді диметиламонієвої солі 2,3,5-трийодбензойної кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин хлоридної кислоти 30 % мас, контролюючи кислотність реакційної маси універсальним індикатором до pH=3. Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 65 °С протягом 45 хвилин, а потім охолоджують її до 30 °С. Осад 2,3,5-трийодбензойної

кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної 2,3,5-трийодбензойної кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення диметиламонієвої солі, що входить до складу пестицидного препарату тіба, фільтрат додатково обробляють сумішевим сорбентом (АВ+К), інтенсивно перемішують його при температурі 35-40 °С протягом 60 хвилин. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сіль складу [сорбент (АВ+К)]·[H₂N(CH₃)₂]⁺Cl⁻. Наявність хлориду диметиламонієвої солі підтверджено ІЧ-спектрами, що наведені в таблиці 2.

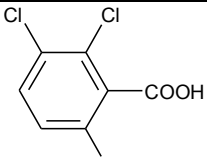
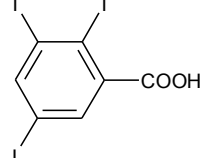
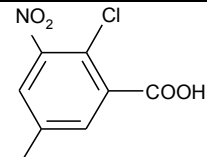
Приклад 3. Переробка пестицидного препарату дінобен з отриманням 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти та сорбованої солі складу [сорбент (АВ+К)]·[H₂N(CH₃)₂]⁺Cl⁻.

100 мл 15,0 % мас. розчину непридатного до використання пестицидного препарату дінобен, який використовують у вигляді диметиламонієвої солі 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин хлоридної кислоти 36 % мас, контролюючи кислотність реакційної маси універсальним індикатором до рН=3. Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 65 °С протягом 45 хвилин, а потім охолоджують до 35 °С. Осад 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення диметиламонієвої солі, що входить до складу пестицидного препарату дінобен, фільтрат додатково обробляють сумішевим сорбентом (АВ+К), інтенсивно перемішують його за температури 35-40 °С протягом 60 хвилин. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сіль складу [сорбент (АВ+К)]·[H₂N(CH₃)₂]⁺Cl⁻. Наявність хлориду диметиламонієвої солі підтверджено ІЧ-спектрами, що наведені в таблиці 2.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики похідних бензойної кислоти

Формула/пестицид	Хімічна Назва	Т _{пл.} , °С	Розчинник для перекристалізації	Мол. маса	Брутто формула	Знайдено		Номер CAS*	
						Розраховано, % мас.			
						С	Н		
 полідим	2,3,6-трихлорбензойна кислота	124-125	толуол, бензол, ксилол	225,47	C ₇ H ₃ Cl ₃ O ₂	$\frac{36,82}{37,29}$	$\frac{1,29}{1,34}$	50-31-7	
 тіба	2,3,5-трийодбензойна кислота	129,5-130,5	толуол, бензол, ксилол	499,81	C ₇ H ₃ I ₃ O ₂	$\frac{16,31}{16,82}$	$\frac{0,59}{0,61}$	88-82-4	
 дінобен	3-нітро-2,5-дихлорбензойна кислота	220-221	толуол, бензол, ксилол	236,01	C ₇ H ₃ Cl ₂ NO ₄	$\frac{35,21}{35,62}$	$\frac{1,31}{1,28}$	88-86-8	

Примітки:* Реєстраційний номер CAS (Chemical Abstracts Service)

Поверхню сорбентів [АВ+К]·[H₂N(Alk)₂]⁺Cl⁻ досліджували з використанням методу дифузного відбиття на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Nicolet iNIOFX фірми Thermo Fisher Scientific в інтервалі 4000-525 см⁻¹. Реєстрацію спектрів проводили в режимі повного порушення внутрішнього відбиття. Розшифровку отриманих спектрів виконували за бібліотеками ІЧ-спектрів з програмного пакета "Omnis Picta 1.5.126".

ІЧ-Фур'є спектральні дані дифузного відбиття хлоридів діалкіламонію, сорбованих на поверхні (АВ+К)

Структурний фрагмент *	Коливання функціональних груп в ІЧ-спектрах, см ⁻¹				
	N-H, ν	[H ₂ N(Alk) ₂] ⁺ Cl ⁻ , ν	CH ₃ , ν	N-H, δ	C-N, ν
[(АВ+К)]·[H ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺ Cl ⁻	3350 ср	2750 с	2900 сл	1470 ср	1135 ср
[(АВ+К)]·[H ₂ N(CH ₃) ₂] ⁺ Cl ⁻	3360 ср	2700 с	2850 сл	1465 ср	1150 ср
[(АВ+К)]·[H ₂ N(CH ₃) ₂] ⁺ Cl ⁻	3365 ср	2710 с	2850 сл	1465 ср	1150 ср

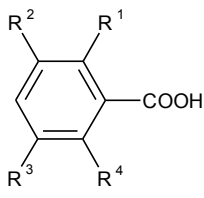
Примітки:* структурні фрагменти наведено, відповідно, для пестицидних препаратів: полідим - тіба - дінобен

В таблиці 2 наведені характеристичні валентні ν та деформаційні δ коливання функціональних груп структурного фрагмента [сорбент (АВ+К)]·[H₂N(Alk)₂]⁺Cl⁻, перш за все C_{sp3}-H метальної групи, C-N, N-H та четверного амонієвого фрагмента N⁺-H, що вказує на утворення хлоридної солі діалкіламонію.

Таким чином, наведені в таблиці 1 та таблиці 2 дані свідчать про ефективність переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти з утворенням органічних сполук, хлоридної діалкіламонієвої солі на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К) та можливість їх повторного використання в синтетичній хімії та хімічній технології.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти, що включає обробку водним розчином кислоти, інтенсивне перемішування реакційної маси при нагріванні, охолодження її, фільтрування та промивання холодною водою утвореного осаду кислоти, обробку фільтрату сорбентом при нагріванні з наступним фільтруванням амонієвої солі, який **відрізняється** тим, що використовують розчин хлоридної кислоти з концентрацією 15-36 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат:хлоридна кислота як 1,0:1,2, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 35-45 хвилин та при температурі 40-65 °С, після чого охолоджують її до температури 30-35 °С і відфільтровують осад похідних бензойної кислоти загальної формули:



де R¹=R²=R⁴=Cl, R³=H;

R¹=R²=R³=I, R⁴=H;

R¹=R³=Cl, R²=NO₂, R⁴=H,

фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (АВ+К) при інтенсивному перемішуванні та температурі 35-40 °С протягом 60 хвилин і виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К), загальної формули: [сорбент(АВ+К)]·[H₂N(Alk)₂]⁺Cl⁻, де Alk=CH₃, C₂H₅.