



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **160444** (13) **U**
(51) МПК (2025.01)
B09B 3/00
A62D 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 2024 05998	(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Сандул Ольга Миколаївна (UA), Гордієнко Ольга Анатолівна (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 17.12.2024	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.09.2025	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.09.2025, Бюл.№ 37	(73) Володілець (володільці): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ДІЕТАНОЛАМОНІЄВИХ СОЛЕЙ ПОХІДНИХ α -(АРИЛОКСИ)ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ**(57) Реферат:**

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти полягає в тому, що пестицидний препарат обробляють водним розчином кислоти, нагрівають та інтенсивно перемішують реакційну масу, охолоджують її, фільтрують та промивають холодною водою осад кислоти, нагрівають та обробляють фільтрат сорбентом, фільтрують амонієву сіль. Розчин сульфатної кислоти використовують з концентрацією 10-96 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат:сульфатна кислота = 1,0:1,05. Реакційну масу інтенсивно перемішують протягом 30-55 хв при температурі 30-65 °С, охолоджують її до температури 25-30 °С і відфільтровують осад похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти. Фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (AB+K). Інтенсивно перемішують при температурі 30-35 °С протягом 60 хв та виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K).

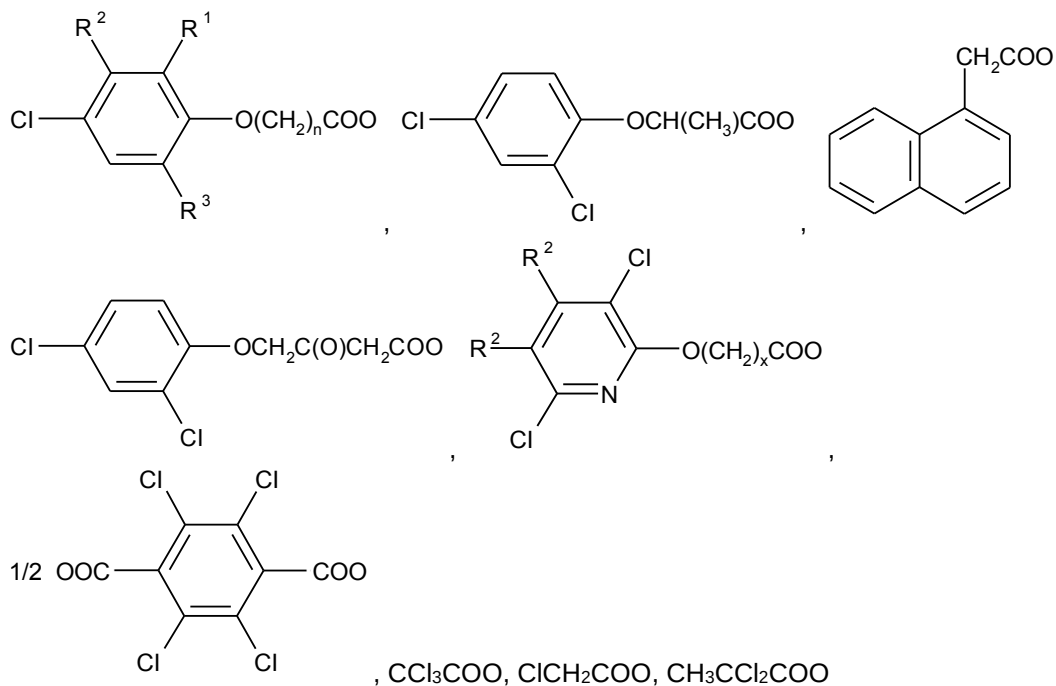
UA 160444 U

UA 160444 U

Корисна модель належить до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти (2М-4ХП, 2,4-ДП), у корисні речовини, які можуть знайти застосування як хімічні реактиви або нові матеріали для техніки, а саме як поліфункціональні

додатки до олів та мастил, інгібітори корозії, тощо.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот: групи А (2,4-Д, 2М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП, хлорфенак, дихлорпроп, 4ХФУК, амібен, банвел-Д, 2,4-ДМ, тордон, трихлороцтова кислота, гарлон); групи В (2,4-ДБЕ, фенагон, 2,4-Д октиловий ефір, дактал) обробкою водним, водно-спиртовим або спиртовим розчином лугу КОН, NaOH концентрацією 5-50 % мас., або M_2CO_3 ($M'=K^+, Na^+$) на першій стадії та наступною обробкою розчином солей металів загальної формули MX_2 з концентрацією 5-60 % ($M^{2+}=Ni, Cu, Co, Zn$; $X^-=Cl, 1/2SO_4, NO_3, CH_3COO$) та виділенням солей складу $MY_2 \cdot nH_2O$ в твердому стані у вигляді 30-80 % розчинів, де Y^- :

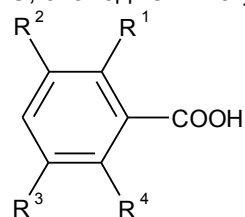


$R^1=H, Cl, CH_3, CH_3O$; $R^2=H, Cl, NH_2$; $R^3=H, Cl$; $n=1-3$; $x=0-1$.

При цьому пестицидні препарати групи В обробляють лужним розчином при температурі 40-100 °С протягом 0,5-4,0 год з наступною обробкою реакційної маси розчином солі MX_2 та утворенням кінцевих сполук $MY_2 \cdot nH_2O$ [Патент України 75667, Україна, МПК, В09В 3/00, А62D 3/00. Опубл. 15.05.2006-Бюл. № 5].

Недоліком відомого способу є використання при переробці зазначених пестицидних препаратів та при виділенні їх діючих речовин водно-спиртових або спиртових розчинів, що здорожчує технологію їх утилізації. Крім цього, недоліком є двостадійність запропонованої технології переробки непридатних ПП, що збільшує матеріальні та енергетичні витрати на проведення процесу.

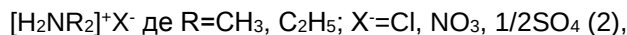
Найближчим аналогом є спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає обробку водним розчином кислоти HX ($X^-=Cl, NO_3, 1/2SO_4$) концентрацією 5-95 % мас. у мольному співвідношенні ПП: $HX=1,0:1,1$, витримуванні реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-90 °С, охолодженні та утворенні осаду арилкарбонової кислоти загальної формули:



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),

який фільтрують та промивають холодною водою, а для виділення амонієвої солі загальної формули:

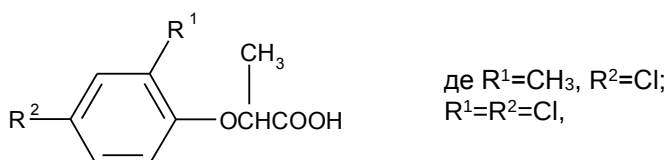


фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80 °C і фільтрують на фільтрі Шотта; при наступному випарюванні, охолодженні та фільтруванні другого фільтрату виділяють солі формули (2). При цьому у випадку пестицидного препарату хлорамбен кислоти HX (X=Cl, NO₃, 1/2SO₄) додають, контролюючи кислотність реакційної маси до pH=7 [Патент України 48145, Україна, МПК, B09B 3/00. Опубл. 10.03.10 - Бюл. № 5].

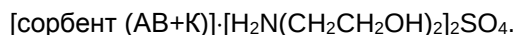
Недоліком даного способу є обмеженість та неможливість переробки інших пестицидних препаратів, а саме 2М-4ХП і 2,4-ДП, що з'являються. Це зменшує можливість цього способу, скорочує номенклатуру регенерованих таким чином органічних сполук та не дозволяє повторне їх використання як хімічних реактивів в синтетичній хімії або в хімічній технології. Крім цього, даний спосіб включає велику кількість технологічних операцій, що збільшує матеріальні та енергетичні витрати при практичній реалізації цього способу переробки непридатних пестицидних препаратів.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення способу переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α-(арилокси)пропіонової кислоти, в якому за рахунок введення нових операцій, параметрів, режимів та їх послідовності досягається виділення діючих речовин пестицидних препаратів які запропоновані, та діетаноламонієвих солей, сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K), який складається з активованого вугілля (AB) та кізельгуру (K), як хімічних реактивів для синтетичної практики або складових компонентів в хімічній технології, що розширює можливості їх застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α-(арилокси)пропіонової кислоти, який полягає в тому, що пестицидний препарат обробляють водним розчином кислоти, нагрівають та інтенсивно перемішують реакційну масу, охолоджують її, фільтрують та промивають холодною водою осад кислоти, нагрівають та обробляють фільтрат сорбентом, фільтрують амонієву сіль, при цьому додають розчин сульфатної кислоти з концентрацією 10-96 % мас у мольному співвідношенні пестицидний препарат:сульфатна кислота = 1,0:1,05, реакційну масу інтенсивно перемішують протягом 30-55 хв за температури 30-65 °C, після чого охолоджують її до температури 25-30 °C, і відфільтровують осад похідних α-(арилокси)пропіонової кислоти загальної формули:



фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (AB+K), інтенсивно перемішують за температури 30-35 °C протягом 60 хв та виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K), загальної формули:



Суттєвою відмінністю запропонованого способу у порівнянні з найближчим аналогом є:

- можливість додаткової переробки непридатних до використання пестицидних препаратів 2М-4ХП і 2,4-ДП;
- розширення номенклатури органічних сполук з метою повторного їх використання в різних технологічних галузях, наприклад, як антифрикційних та протизношувальних добавок до мінеральних олів або пластичних мастил;
- виділення діючих речовин, похідних α-(арилокси)пропіонової кислоти та сульфату діетаноламонію з меншою кількістю технологічних операцій:
 - нагрівання - охолодження та фільтрування, що зменшує матеріальні та енергетичні витрати;
 - можливість використання сумішевого сорбенту з сорбованою на його поверхні діетаноламонієвою сіллю складу $[\text{сорбент (AB+K)}] \cdot [H_2N(CH_2CH_2OH)_2]_2SO_4$ як наповнювача пластичних мастил спеціального призначення.

Запропонований спосіб реалізується наступним чином.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату 2М-4ХП з отриманням α -(2-метил-4-хлорфенокси)пропіонової кислоти та сорбованої солі складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(CH₂CH₂OH)₂]₂SO₄.

100 мл 40,0 % мас розчину непридатного до використання пестицидного препарату 2М-4ХП, який використовується у вигляді діетаноламінової солі α -(2-метил-4-хлорфенокси)пропіонової кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин сульфатної кислоти 80 % мас., контролюючи кислотність реакційного середовища до рН 3. Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 65 °С протягом 55 хв, а потім охолоджують її до 30 °С. Осад α -(2-метил-4-хлорфенокси)пропіонової кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної α -(2-метил-4-хлорфенокси)пропіонової кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення діетаноламіну, що входить до складу пестицидного препарату 2М-4ХП, фільтрат додатково обробляють сумішеvim сорбентом (AB+K), інтенсивно перемішують його за температури 30 °С протягом 60 хв. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сорбовану сіль складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(CH₂CH₂OH)₂]₂SO₄. Наявність сульфату діетаноламонію підтверджували ІЧ-спектрами, що наведені в таблиці 2.

Приклад 2. Переробка пестицидного препарату 2,4-ДП з отриманням α -(2,4-дихлорфенокси)пропіонової кислоти та сорбованої солі складу (AB+K)]·[H₂N(CH₂CH₂OH)₂]₂SO₄.

100 мл 40,0 % мас. розчину непридатного до використання пестицидного препарату 2,4-ДП, який використовується у вигляді діетаноламінової солі α -(2,4-дихлорфенокси)пропіонової кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин сульфатної кислоти 80 % мас, контролюючи кислотність реакційного середовища до рН 3. Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 65 °С протягом 55 хв, а потім охолоджують її до 30 °С. Осад α -(2,4-дихлорфенокси)пропіонової кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної α -(2,4-дихлорфенокси)пропіонової кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення діетаноламіну, що входить до складу пестицидного препарату 2,4-ДП, фільтрат додатково обробляють сумішеvim сорбентом (AB+K), інтенсивно перемішують його за температури 30 °С протягом 60 хв. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сорбовану сіль складу [(AB+K)]·[H₂N(CH₂CH₂OH)₂]₂SO₄. Наявність сульфату діетаноламонію підтверджували ІЧ-спектрами, що наведені в таблиці 2.

Поверхню сорбентів [(AB+K)]·[H₂N(CH₂CH₂OH)₂]₂SO₄ досліджували з використанням методу дифузного відбиття на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet IN 10FX 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 "Omnice Picta 1.5.126".

В таблиці 2 наведені характеристичні валентні коливання функціональних груп структурного фрагменту [сорбент (AB+K)]·[H₂N(CH₂CH₂OH)₂]₂SO₄. Перш за все це сильні валентні коливання зв'язку О-Н 3210 см⁻¹, а також валентні та деформаційні коливання зв'язку N-H, відповідно, 3080-3075 см⁻¹ та 1630-1625 см⁻¹. Характерними є також валентні коливання фрагменту [H₂N(CH₂CH₂OH)₂]⁺ четвертинної діетаноламонієвої солі в області 2650 см⁻¹ та коливання сульфат-аніону 1130 см⁻¹.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти

Формула/пестицид	Хімічна назва	Т _{пл.} , °C	Розчинни к для перекрис талізації	Мол. маса	Брутто формула	Знайдено		Номер CAS*
						Розраховано, %		
						C	H	
 2М-4ХП	α-(2-метил-4-хлорфенокси)-пропіонова кислота	94,0-94.5	толуол, етанол, етер	214,64	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	<u>55,63</u> 55,96	<u>4,81</u> 5,16	93-65-2
 2,4-ДП	α-(2,4-дихлорфенокси)пропіонова кислота	116,5-117,5	толуол, етанол, етер	235,06	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	<u>45,67</u> 45,99	<u>2,93</u> 3,43	120-36-5

Примітки: * Реєстраційний номер CAS (Chemical Abstracts Service)

Таблиця 2

ІЧ-Фур'є спектральні дані дифузного відбиття сульфатів діетаноламонію, сорбованих на поверхні (AB+K)

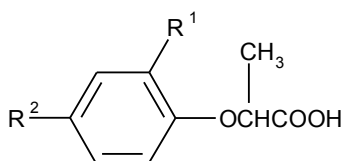
Структурний фрагмент *	Коливання функціональних груп в ІЧ-спектрах, см ⁻¹				
	O-H, v	N-H, v	[H ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂] ₂ SO ₄ , v	N-H, δ	SO ₄ ²⁻ v
(AB+K)·[H ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂] ₂ SO ₄	3210 с	3080 сл	2650 с		1630 сл 1130 дс
(AB+K)·[H ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂] ₂ SO ₄	3210 с	3075 сл	2650 с		1625 сл 1130 дс

Примітки: * структурні фрагменти наведено, відповідно, для пестицидних препаратів: 2М-4ХП і 2,4-ДП

Таким чином, наведені в таблицях 1 та 2 дані свідчать про ефективність переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти з утворенням органічних сполук, сульфатної діетаноламонієвої солі, сорбованої на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K) та можливість їх повторного використання в синтетичній хімії та хімічній технології.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти, який полягає в тому, що пестицидний препарат обробляють водним розчином кислоти, нагрівають та інтенсивно перемішують реакційну масу, охолоджують її, фільтрують та промивають холодною водою осад кислоти, нагрівають та обробляють фільтрат сорбентом, фільтрують амонієву сіль, який відрізняється тим, що використовують розчин сульфатної кислоти з концентрацією 10-96 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат:сульфатна кислота = 1,0:1,05, реакційну масу інтенсивно перемішують протягом 30-55 хв при температурі 30-65 °C, після чого охолоджують її до температури 25-30 °C і відфільтровують осад похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти загальної формули:



де R¹=CH₃, R²=Cl;
R¹=R²=Cl,

фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (AB+K), інтенсивно перемішують при температурі 30-35 °С протягом 60 хв та виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K), загальної формули:

- 5 [сорбент (AB+K)]·[H₂N(CH₂CH₂OH)₂]₂SO₄.