



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **96-00184**
(22) Data de depozit: **02.02.1996**
(30) Prioritate: **03.02.1995 HU P 95 00320;**
(41) Data publicării cererii:
30.04.1997 BOPI nr. 4/1997
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.11.2000 BOPI nr. 11/2000
(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.
(61) Perfecționare la brevet:
Nr.
(62) Divizată din cererea:
Nr.
(86) Cerere internațională PCT:
Nr.
(87) Publicare internațională:
Nr.
(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3876550; 5015368

(71) Solicitant: **Mol Magyar Olaj-es Gazipari Resezvenytársasag, Budapesta, HU;**
(73) Titular: **Mol Magyar Olaj-es Gazipari Resezvenytársasag, Budapesta, HU;**
(72) Inventatori: **Jover Bela, Budapesta, HU; Forstner Janos, Szazhalombatta, HU; Petro Jozsef, Szazhalombatta, HU; Szoboszlai Szabolcs, Szazhalombatta, HU; Fekete Imre, Szazhalombatta, HU; Csergo Karoly, Szazhalombatta, HU; Sztreharszki Gyula, Szazhalombatta, HU; Raksi Gyula, Szazhalombatta, HU; Kiss Janos, Almasfuzito, HU; Miko Ferenc, Komarom, HU; BALADINCZ JENO, KOMAROM, HU; Toth Jozsef, Komarom, HU;**
(74) Mandatar: **CABINET ENPORA S.R.L., BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU PENTRU PREPARAREA
4,4'-METILEN-BIS-(DIBUTILDITIOCARBAMATULUI)**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu îmbunătățit de preparare a 4,4'-metilen-bis-(dibutilditiocarbonatului), cu culoare ASTM mai mică de 2, prin reacționarea unor soluții apoase de dibutilamină și hidroxid de sodiu cu disulfură de carbon, tratând produsul de reacție obținut cu diclorură de metilen, urmată de stripare la vid, separare de faze și filtrare a clorurii de sodiu precipitate și anume, în timpul reacției cu disulfură de carbon,

temperatura amestecului este menținută la sau sub 15°C și striparea la vid se realizează în două etape, mai întâi, între 45 și 100°C și la o presiune de 5...50 kPa, apoi separarea de faze se face la o temperatură între 35 și 50°C, urmată de striparea fazei organice, separate la vid, de asemenea, la o temperatură între 45 și 100°C și la o presiune de 5...50 kPa.

Revendicări: 2

RO 116192 B



căldură sunt mai nefavorabile și se pot forma produse secundare de tipul tensidelor, care împiedică separarea amestecului de reacție în fazele apoasă și organică și împiedică, de asemenea, separarea NaCl prin filtrare.

Un obiect al prezentei invenții este de a elimina dezavantajele stadiului cunoscut al tehnicii și de a elabora un procedeu prin care se poate fabrica metilen-*bis*(dibutil-ditiocarbamat) cu randament mare și culoare ASTM mai mică de 2.

Avantajele economice ale randamentului mare sunt evidente. În acest caz, se vor adăuga, de asemenea, suplimentar, considerații privind mediul înconjurător. Amina și sulfura de carbon nereacționate sunt reziduuri dăunătoare, astfel și din acest punct de vedere fiind de dorit randamente mari. Culoarea produsului nu este prescrisă de nici un standard, dar în practică, cu cât mai deschis este produsul, cu atât mai bună este valoarea sa. Acest lucru este rezonabil, deoarece devierea culorii de la incolorul asemănător, apoi este cauzată de prezența produselor secundare de compoziție nedefinită. Ținând cont de faptul că produsul este utilizat în aditivi care trebuie să protejeze lubrifianți și alte compoziții, pe timp îndelungat, se înțelege de ce prezența oricărui contaminant de compoziție nedefinită descrește durata așteptată a valabilității. Cât despre conținutul în NaCl a produsului, acesta este acceptabil sub aproximativ 100 ppm.

S-a descoperit că formarea produșilor secundari de tipul tensidelor poate fi micșorată semnificativ, dacă în timpul adăugării disulfurii de carbon, temperatura amestecului este menținută la sau sub 15°C, evaporarea la vid este realizată în două etape, mai întâi între 45°C și 100°C și 5...50 kPa presiune, care este urmată de o separare de fază, după care faza organică separată este evaporată din nou la vid, tot între 45°C și 100°C și 5...50 kPa presiune.

De asemenea, s-a descoperit că o fracție mică de produse secundare, de tipul tensidelor, nu dispare în timpul primei evaporări la vid. De asemenea, s-a descoperit că aceste produse secundare pot fi eliminate, dacă separarea de fază se realizează într-un interval optimizat de temperatură, și anume între 35°C și 50°C.

Procedeu de obținere a 4,4'-metilen-*bis*(dibutil-ditiocarbamatului), conform invenției, prin reacționarea unor soluții apoase de dibutil amină și hidroxid de sodiu cu disulfură de carbon, tratând produsul de reacție obținut cu diclorură de metilen, urmată de stripare la vid, separare de fază și filtrare a clorurii de sodiu precipitate, înlătură dezavantajele arătate mai sus, prin aceea că cuprinde menținerea temperaturii amestecului, în timpul reacției cu disulfură de carbon la sau sub 15°C și realizarea stripării în două etape, la o temperatură între 45 și 100°C și la o presiune de 5...50 kPa realizând apoi separarea de fază între 35°C și 50°C, după care se face a doua stripare la vid, a fazei organice separate, de asemenea, la o temperatură între 45°C și 100°C și la o presiune de 5...50 kPa.

Conform prezentei invenții, cea mai mare parte a produșilor secundari de tipul tensidelor se îndepărtează în timpul primei evaporări la vid, și ceea ce rămâne poate fi separat în faze, într-o fază apoasă și una organică. După această etapă, faza organică poate fi devolatilizată pe deplin, printr-o a doua stripare la vid.

De asemenea, comparativ cu stadiul anterior al tehnicii, prezenta invenție prezintă următoarele avantaje principale:

- calitatea produsului este mai bună decât cea a produsșilor fabricați conform procedeelor cunoscute, deoarece culoarea sa ASTM este mai mică de 2;

RO 116192 B

- conținutul de NaCl al produsului este foarte scăzut, aceasta fiind sub 40 ppm;
- randamentul foarte mare este peste 95% din valoarea teoretică.

95 Se dau, în continuare, următoarele exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. Se amestecă 64 kg de NaOH, 206,8 kg de dibutil amină și 416 kg de apă într-o autoclavă de 1 m³ și amestecul se răcește la 5°C, în timp ce se agită. Menținând agitarea la amestecul răcit, se adaugă cu încetul 121,6 kg disulfură de carbon. Temperatura se controlează cu ajutorul unui sistem eficient de răcire și nu este lăsată să se ridice peste 15°C. După adăugarea disulfurii de carbon, agitarea este continuată timp de 0,5 h, în timp ce temperatura se menține la sau sub 15°C. Apoi se adaugă 81 kg (exces 20%) diclorură de metil și autoclava se încălzește cu încetul. Alchilarea, care este un proces puternic exoterm, pornește la 45°C. Căldura de reacție
100
105 duce la refluxul diclorurii de metilen. În timpul reacției, temperatura autoclavei se ridică la 75...80°C. La această temperatură, are loc un post-tratament de 2 h.

După alchilare, excesul de diclorură de metilen se îndepărtează prin distilare la presiune normală și este urmată de distilare la vid, la o presiune de 7 kPa și la o temperatură internă de 55°C. În această etapă, sunt distilate 80 kg de apă împreună
110 cu restul de materii prime nereacționate și produse secundare formate. După distilarea la vid, autoclava este răcită la 40 ± 2°C, ceea ce conduce la separarea amestecului, într-o fază apoasă și una organică. Masele fazei organice superioare și ale fazei inferioare sunt 338 kg și respectiv 538,4 kg. După separarea fazei apoase, faza organică este distilată mai departe, în vid, la o presiune de 7 kPa, la o temperatură internă de 60°C,
115 și astfel sunt distilate încă 20 kg de apă. Această fracție conține substanțe de tipul tensidelor.

Cele 318 kg de fază organică rămasă se spală de trei ori cu 320 kg apă, de fiecare dată, la o temperatură de 40 ± 2°C. Fiecare spălare este urmată de 0,5 h sedimentare și separare de faze.

120 Acest procedeu conduce la un produs de culoarea ambrei cu un conținut de 15 ppm NaCl. Culoarea ASTM este 1. Randamentul este de 98,2%.

Exemplul 2. Se realizează procedeu din exemplul 1, cu diferența că cea de-a doua stripare la vid se realizează la o presiune de 40 kPa și o temperatură internă de 90°C. Procedeu conduce la un produs de culoarea ambrei, cu un conținut de 35 ppm NaCl. Culoarea ASTM este 1. Randamentul este de 96,5%.

Exemplul 3. Se realizează procedeu din exemplul 1, cu următoarele diferențe: prima stripare de vid se realizează la o presiune de 10 kPa și o temperatură internă de 60°C. În această etapă, se îndepărtează 60 kg de apă, împreună cu materii prime nereacționate și produse secundare. Temperatura separării de fază este 45°C și cea de-a doua stripare la vid se realizează la o presiune de 35 kPa și o temperatură internă
130 de 70°C.

Acest procedeu conduce la un produs de culoarea ambrei cu un conținut de 20 ppm NaCl. Culoarea ASTM este 1,5. Randamentul este de 97,8%.

Exemplul 4. Se realizează procedeu din exemplul 1 cu următoarele diferențe: în timpul adăugării disulfurii de carbon, temperatura se menține sub 12°C. Prima distilare la vid se realizează la o presiune de 10 kPa și o temperatură internă de 60°C. Temperatura separării de fază este 45°C.

Acest procedeu conduce la un produs de culoarea ambrei, cu un conținut de 30 ppm NaCl. Culoarea ASTM este 1,5. Randamentul este de 96,6%. 140

Exemplul 5. Se realizează procedeu din exemplul 1, cu următoarele diferențe: în timpul adăugării disulfurii de carbon, temperatura este menținută sub 10°C. Prima stripare la vid se realizează la o presiune de 45 kPa și o temperatură internă de 90°C. Temperatura separării de fază este 36°C.

Acest procedeu conduce la un produs de culoarea ambrei, cu un conținut de 24 ppm NaCl. Culoarea ASTM este 1,5. Randamentul este de 97,6%. 145

Exemplul comparativ 1. Utilizând procedeu din brevetul **US 3876550**, într-o autoclavă de 1 m³, se amestecă 80 kg soluție apoasă 50% de NaOH, 209 kg dibutil amină, 66,6 kg toluen și 66,6 kg alcool izopropilic. La acest amestec se adaugă, pe timpul a 5 h, 76 kg disulfură de carbon, între timp temperatura ridicându-se la 40°C. După această perioadă, pentru eliminarea disulfurii de carbon, amestecul se încălzește, cu încetul, la 65°C. Cu un condensator la temperatură de 15°C nu se obține nici un distilat. 150

Apoi, pe o perioadă de 2,5 h se adaugă 75 kg diclorură de metilen și amestecul se reacționează mai departe timp de încă 2,5 h la 60...65°C. Înainte de separarea de fază, amestecul stă timp de 4 h, dar se poate separa numai 10% din faza apoasă. Masa principală a amestecului de reacție rămâne o emulsie vâscoasă ca o gumă. Se spală de trei ori cu câte 50 l apă. În timpul acestui tratament, emulsia preia 44...46% din apa de spălare. 155

Volatilele sunt îndepărtate prin stripare la vid, la o temperatură internă de 105°C, la presiune de 16 kPa. Ca rezultat al acestei proceduri, mai întâi distilă 230 kg de apă rău mirositoare, contaminată cu toluen și alcool izopropilic. Continuând distilarea la vid, între 105 și 127°C se obțin 142 kg de produse secundare, urât mirositoare cu o compoziție nedefinită. Produsul devolatilizat rămas se filtrează, utilizând un tub filtrant ceramic. Procesul de filtrare durează 8 h. 160

Randamentul este de 39%. Conținutul de NaCl al produsului, în ciuda duratei filtrării, este între 150...200 ppm și culoarea sa este negru opalescent. În timpul studiului solubilității în ulei, se observă o sedimentare de 5...8%. 165

Exemplul comparativ 2. Se utilizează procedeu din exemplul comparativ 1, cu următoarele diferențe în timpul adăugării disulfurii de carbon, temperatura se menține sub 15°C. Conduce la formarea unei cantități mai mici de produse secundare și se poate separa 40% din faza apoasă. În timpul spălării cu 3 x 50 l de apă, numai 20% din apa de spălare este reținută în faza organică. În timpul devolatilizării la 16 kPa și o temperatură internă de 105°C, se obțin 195 kg de fracție apoasă conținând toluen și alcool izopropilic și masa celei de-a doua fracții este cu 15% mai mică ca în exemplul comparativ 1, cu următoarele diferențe: după alchilare, devolatilizarea se realizează în două etape și separarea de fază se face la temperatura ambiantă. 170

Exemplul comparativ 3

S-a utilizat procedeu din exemplul comparativ 1, cu următoarele diferențe: după alchilare, devolatilizarea se realizează în două etape și separarea de faze se face la temperatura ambiantă. 175

După devolatilizare se îndepărtează 60 kg de materii prime și produse secundare de tipul tensidelor, mai întâi prin distilare atmosferică și apoi prin distilare la vid. După această etapă se poate face separarea de fază cu o eficiență de 90%. În timpul spălării 180

185 cu 3 x 50 l de apă, numai 6...8% din apa de spălare este reținută în faza organică.
Temperatura ridicată la separarea de fază conduce la o separare mai definită de fază și
la o separare mai perfectă a fazelor. Randamentul crește la 83% și conținutul de NaCl
a produsului se diminuează la 50 ppm. Culoarea ASTM a produsului este între 2,5 și 3.

190 Exemplele comparative 1...3 demonstrează clar, că, așa după cum s-a descoperit
în prezenta invenție, este esențial ca în timpul reacției cu disulfură de carbon
temperatura să fie menținută la sau sub 15°C, distilarea la vid să fie realizată în două
etape, și separarea de fază să fie realizată între 35...50°C. Aceste condiții conduc la un
produs de calitate mai bună (cu culoare ASTM mai mică și cu un randament mai mare
decât cele aplicate în soluțiile cunoscute).

195

Revendicări

200 1. Procedeu pentru prepararea 4,4'-metilen-bis(dibutilditiocarbamatului), prin
reacționarea unor soluții apoase de dibutil amină și hidroxid de sodiu, cu disulfură de
carbon, tratând produsul de reacție, obținut cu diclorură de metilen, urmată de stripare
la vid, separare de fază și filtrare a clorurii de sodiu precipitate, **caracterizat prin aceea**
că acesta cuprinde menținerea temperaturii amestecului, în timpul reacției cu disulfură
205 **de carbon, la sau sub 15°C și realizarea stripării în două etape la o temperatură între**
45 și 100°C și la o presiune de 5...50 kPa, realizând apoi separarea de fază, între 35
și 50°C, după care se face a doua stripare la vid, a fazei organice separate, de
asemenea, la o temperatură între 45 și 100°C și la o presiune de 5...50 kPa.

210 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** ambele etape
de stripare sunt realizate la o temperatură între 50 și 70°C și la o presiune de 7...12
kPa și separarea de fază este realizată între 40°C și 45°C.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Gruia Amelia**

Examinator: **ing. Marin Elena**

