

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157752 B

(21) Patentansøgning nr.: 5746/77

(51) Int.Cl.⁵ C 07 C 337/06

(22) Indleveringsdag: 22 dec 1977

(41) Alm. tilgængelig: 24 jun 1978

(44) Fremlagt: 12 feb 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 dec 1976 DE 2658557

(71) Ansøger: *BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Guenther *Cramm; DE, Karl Heinz *Bloecher; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde og fremstilling af thiocarbohydrazid

(56) Fremdragne publikationer

DK 157752 B

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde, der kan anvendes i storteknisk målestok, til fremstilling af thiocarbohydrazid, idet der gås ud fra carbondisulfid og hydrazinhydrat. Thiocarbohydrazid anvendes i store mængder som mellemprodukt bl.a. til fremstilling af agrarkemikalier, som f.eks. herbicider.

Der kendes allerede talrige fremgangsmåder til fremstilling af thiocarbohydrazid, jf. oversigten i Chem. Rev. 70, 111 ff. (1970). Det er fælles for alle hidtil kendte fremgangsmåder, at de - med mere eller mindre godt resultatudelukkende i laboratoriemålestok tillader en fremstilling af thiocarbohydrazid. Til fremstilling af thiocarbohydrazid i storteknisk målestok er de hidtil kendte ældre fremgangsmåder derimod praktisk taget ubrugelige.

Fra DAS nr. 2 358 819 (fremlagt i 1975) kendes en fremgangsmåde til fremstilling af thiocarbohydrazid. Denne fremgangsmåde går ligeledes ud fra carbondisulfid og hydrazinhydrat og overgår alle hidtil kendte, ældre fremgangsmåder med hensyn til udbyttet af thiocarbohydrazid, henført til carbondisulfid (udbyttet henført til det økonomisk vigtigere hydrazinhydrat kan ganske vist ikke aflæses). Denne fremgangsmåde er, såfremt der træffes tilstrækkelige sikkerhedsforanstaltninger, en god metode til fremstilling af thiocarbohydrazid i laboratorie- eller teknikummålestok. Til gennemførelse i tonsmålestok, altså under stortekniske driftsbetingelser viser denne fremgangsmåde sig derimod heller ikke at være egnet.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af thiocarbohydrazid ved omsætning af hydrazinhydrat med carbondisulfid i en hydrazinholdig, vandig fase under dannelse af hydrazinium-dithiocarbazinat og efterfølgende termisk sønderdeling af det dannede salt, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man gennemfører hele omsætningen i moderluden af en forudgående blanding, hvorved man ved temperaturer mellem 25°C og 45°C gennemfører det første reaktionstrin under indsprøjtning af carbondisulfid

under overfladen af reaktionsblandingen, der indeholder den fulde mængde hydrazinhydrat, der anvendes, og ved 55-75°C, fortrinsvis 62-65°C, gennemfører den efterfølgende sønderdeling uden forudgående isolering af mellemproduktet derefter
5 afkøler reaktionsblandingen til 20-25°C, frafiltrerer det dannede thiocarbohydrazid og vasker med vand, og skiller den til den næste blanding ikke nødvendige mængde fra moderluden og sætter den resterende del af moderluden til den næste blanding.

10 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man også i storteknisk målestok fremstille thiocarbohydrazid med særdeles højt udbytte.

Den til den første blanding ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen nødvendige moderlud kan fremstilles ved, at man
15 enten a) først i rent vand gennemfører en omsætning på kendt måde (jf. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. oplag, bind IX, side 909 (1955)), hvorved man som ulemper må tage længere reaktionstid og ringere udbytte med i købet, eller b) fremstiller en "syntetisk moderlud" ved, at man
20 ved den første blanding sætter svovl, ammoniak, hydrogensulfid og eventuelt ammoniumpolysulfider til det vandige hydrazinhydrat.

På grund af hydrazinhydratets vandindhold dannes der efter omsætning af carbondisulfid med hydrazinhydrat altid
25 et overskud af moderlud og dermed, såfremt dette overskud ikke fuldstændig oparbejdes ved særlige oparbejdningemetoder, spildevand. Det indeholder foruden i opløsning foreliggende thiocarbohydrazid bl.a. ringe mængder hydrazinium-dithiocarbazinat og dimercaptothiadiazol, større mængder svovl, hydrogensulfid, ammoniak samt remanenser af det overskydende
30 hydrazinhydrat og er kun i meget ringe grad biologisk nedbrydeligt.

Dette spildevand kan imidlertid forbrændes, sammen med vaskevandet, indtil der ikke er nogen remanens tilbage,
35 således at der på trods af det høje nitrogenindhold ikke dannes nogle mærkbare mængder nitrosegasser og følgelig

under den samlede fremstillingsproces foruden det ønskede thiocarbohydrazid til sidst kun dannes H_2S og SO_2 , som man ved separate fremgangsmåder kan omdanne til elementært svovl (jf. f.eks. DOS nr. 2 524 124 og tillægsansøgning nr.

5 P 26 17 311.5) eller natriumsulfat (jf. f.eks. tysk patentansøgning nr. P 26 15 037.8).

Den væsentligste fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen består deri, at der også ved storteknisk gennemførelse af fremgangsmåden fås udbytter af thiocarbohydra-
10 zid på over 86% af det teoretiske, hvorved udbyttet er henført til den økonomisk vigtigere komponent, hydrazinhydratet. Disse udbytter, der kan opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er betydeligt højere end de, der opnås ved alle hidtil kendte fremgangsmåder. En yderligere fordel ved
15 fremgangsmåden ses deri, at det til dens gennemførelse ikke er nødvendigt at anvende specielle apparaturer, men at der kan arbejdes i de inden for den kemiske industri sædvanligvis forhåndenværende apparaturer.

I enkeltheder gennemføres fremgangsmåden ifølge opfindelsen som følger:

Moderlud af forudgående partier og hydrazinhydrat blandes, og der tilsættes carbondisulfid. For at undgå side-reaktioner, såsom dannelse af dimercaptothiadiazol, foreskrives der i litteraturen, således f.eks. også i DAS nr.
25 2 358 819, så lave reaktionstemperaturer som muligt, omkring $0^{\circ}C$ til maksimalt $25^{\circ}C$. Ved en reaktionsvarme på $146,5 \text{ kJ/mol}$ betyder dette i storteknisk målestok et betydeligt opbud af apparaturer til bortledning af varmen fra den dannede krystalmasse. Det har nu imidlertid som nævnt vist sig, at man
30 ved temperaturer mellem 25 og $45^{\circ}C$ kan gennemføre omsætningen af hydrazinhydratet med carbondisulfidet uden gene for reaktionsforløbet eller for produktsammensætningen, når man under let tryk gennem neddyppede dyser findelt leder carbondisulfidet ind under overfladen af reaktionsmediet. Samtidig
35 opnår man ved denne fremgangsmåde let, at afgangsluften fra beholderen forbliver fri for carbondisulfid, en omstændighed,

der er af stor betydning for den videre behandling af afgangsluften med henblik på carbondisulfidets lave antændelsestemperatur.

Den ifølge DAS nr. 2 358 819 overvejende anvendte
5 metode (eksempel 1-37 og 42) til isolering af det som mellemprodukt dannede hydrazinium-dithiocarbazinat er i storteknisk målestok kun mulig under betydeligt besvær, da dette salt er termisk mindre stabilt (jf. f.eks. Naturforsch.
16 b, 769 (1961), Chem. Rev. 70 (1) side 114, venstre spalte,
10 2. afsnit (1970) og Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. oplag, bind IX, side 909 (1955) og let kan sønderdeles under dannelse af højtoksiske stoffer, såsom hydrogensulfid, således at man i storteknisk målestok af sikkerhedsgrunde burde tage afstand derfra.

15 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen gives der derfor afkald på en isolering af mellemproduktet. Efter afsluttet tilsætning af carbondisulfidet opvarmes kedlens indhold i stedet for enten direkte til den til dannelsen af thiocarbohydrazidet anvendte reaktionstemperatur på 55-75°C, fortrinsvis til 62-65°C, eller føres i forvejen til en anden be-
20 holder, der i modsætning til den første blandingsbeholder kan stå i en del af produktionsanlægget, der er forsynet med en lavere "ex-beskyttelse", hvor så omsætningen til thiocarbohydrazidet gennemføres ved den ovennævnte temperatur.
25

Ved den foretrukne temperatur på 62-65°C er reaktionstiden 10-12 timer. Den er dermed ganske vist længere end ved hidtil beskrevne fremgangsmåder, hvor man i alle tilfælde anvender højere reaktionstemperaturer. Set ud fra
30 et økonomisk synspunkt er dette imidlertid ikke nogen ulempe. Parallelt med dannelsen af thiocarbohydrazidet sønderdeles en del af hydrazinhydratet bl.a. under dannelse af ammoniak og nitrogen. Denne reaktion kan, især ved højere temperaturer, føre til betydelige tab af hydrazinhydrat og er vel
35 nok en af grundene til, at udbyttet ved de hidtil kendte fremgangsmåder henført til hydrazinhydratet er betydeligt

lavere, end de udbytter på over 86% af det teoretiske, der opnås ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse.

Hertil kommer, at gasudviklingen, især ved højere temperaturer, kan være voldsom og ukontrolleret, og at der
5 dermed ved gennemførelse af omsætningen i en virksomhed allerede ved en temperatur på 70°C kræves betydeligt større absorptionsanlæg, end det er nødvendigt ved den foretrukne reaktionstemperatur på 62-65°C.

Anvendelsen af moderlud som reaktionsmedium er ganske
10 vist ikke ny, men et ofte med held anvendt middel, til f.eks. at undgå opløselighedsbetingede tab eller ikke at skulle føre reaktionen fuldstændig til ende. Foruden disse sædvanlige fordele har moderluden under de her omhandlede foretrukne reaktionsbetingelser imidlertid overraskende en yderst
15 gunstig "katalytisk virkning" på den termiske sønderdeling af hydrazinium-dithiocarbazinatet, der især gør sig bemærket ved en kortere reaktionstid, ringere dannelse af biprodukter og derfor i sidste ende et højere udbytte. Dette er særlig tydeligt, når man sammenligner med omsætning i rent vand
20 under ellers ensartede betingelser, således som beskrevet i litteraturen, jf. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. oplag, bind IX, side 909 (1955).

Ifølge den i DAS nr. 2 358 819 beskrevne fremgangsmåde anvendes der ligeledes moderlud til det 2. reaktionstrin
25 (jf. eksempel 42), men for at opnå et godt udbytte skal der til moderluden først sættes hydrogensulfid - en foranstaltning, der forudsætter yderligere tekniske installationer og som ikke er nødvendig ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Ifølge DAS 2 358 819 isoleres reaktionsproduktet
30 overvejende (eksempel 1-41) efter afdestillering af reaktionsmediet under formindsket tryk. Dette kan godt være gennemførligt i laboratoriemålestok, men i fabriksmålestok er det dog uegnet, og desuden skal reaktionsproduktet derefter omfældes, hvilket igen forringer økonomien ved fremgangsmåden. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen afkøles
35 beholderens indhold efter reaktionens afslutning - ved en

omsætningsgrad på 94-97% - derimod kun til 20-25°C. Man isolerer derpå tilstrækkeligt rent thiocarbohydrazid ved filtrering på en røreværkstryknutsch eller en centrifuge. Den dannede moderlud anvendes for størstedelens vedkommende til den næste blanding, og den anden del føres til oparbejdning.

Ved oparbejdningen af overskydende moderlud bringes den termiske sønderdeling først til ende ved opvarmning af moderluden i 2-3 timer til 73-75°C, det efter afkøling udfældede thiocarbohydrazid fraskilles, og den derefter tilbageblevne moderlud og vaskevand forbrændes. Foruden den termiske efterbehandling af den overskydende moderlud og efterfølgende forbrænding er det også muligt fra en del af moderluden ved skånsom destillation under formindsket tryk at fjerne 75-90% af vandet, der med hydrazinhydratet er ført ind i reaktionen.

I modsætning til det i DAS nr. 2 358 819 angivne afdestilleres altså vandet og så vidt muligt intet hydrazinhydrat, hvorimod sidstnævnte forbliver i destillationssumpen, og efter frafiltrering af eventuelt udfældet svovl blandes med ikke-behandlet originalmoderlud og anvendes direkte i det næste trin. Den nu stadig tilbageblevne remanens af moderlud efterbehandles enten termisk eller forbrændes direkte. Udslagsgivende herfor er de mængder thiocarbohydrazid, der skal produceres, dvs. i sidste ende økonomien ved den samlede fremgangsmåde.

Som hydrazinhydrat anvendes der fortrinsvis en 100%'s vare, men der kan også anvendes produkter, der er mere fortyndede, f.eks. er 80-85%'s, dvs. indeholder mere vand. Til den egentlige omsætning er dette af underordnet betydning. Et højere vandindhold belaster ganske vist oparbejdningen af det da i forøget omfang dannede overskud af moderlud.

Det er muligt ikke at føre spildevandet midt igennem flammen, som det ellers er sædvanligt, men derimod sprøjte det vinkelret på hovedflammen. På denne måde kan spildevandet

fra den foreliggende fremgangsmåde forbrændes, indtil der ikke er nogen remanens, uden at der - på trods af det høje nitrogenindhold - dannes mærkbare mængder nitrosegasser.

5

Eksempel 1

I en 16 m³ beholder forsynet med røreværk fyldes 6.300 liter moderlud og 5.000 liter hydrazinhydrat, og i løbet af 10 timer sprøjtes 2.750 liter carbondisulfid ved hjælp af en pumpe med et tryk på 3-4 bar og ved en temperatur på maksimalt 43°C ind under overfladen af reaktionsblandingen. Dernæst opvarmes beholderens indhold til 62-64°C og holdes i 10-12 timer ved denne temperatur. Det efter afkøling til 20-25°C udfældede thiocarbohydrazid (TCH) fraskilles på en røreværkstryknutsch eller på en centrifuge og vaskes med vand. Der fås 4.420 kg TCH.

Af de 8.000 liter moderlud anvendes 6.300 liter til den næste blanding. Overskuddet på 1.700 liter opsamles og oparbejdes.

Det ved dannelsen af thiocarbohydrazidet frigjorte hydrogensulfid vaskes først med fortyndet svovlsyre og bindes derpå til natriumhydroxidopløsning som NaHS.

Overskuddet af moderlud fra hvert af tre partier, 5.100 liter, opvarmes sammen i 2 1/2 time til 73-75°C. Efter afkøling isoleres yderligere 780 kg TCH, således at der gennemsnitligt fås 4.680 kg TCH pr. parti, hvilket svarer til et udbytte på 96,3% af det teoretiske henført til CS₂, eller 86,1% af det teoretiske henført til hydrazinhydrat.

Den efter den termiske efterbehandling fremkomne moderlud forbrændes sammen med vaskevandet.

30

Eksempel 2

Som beskrevet i eksempel 1 omsættes de samme mængder hydrazinhydrat og carbondisulfid til thiocarbohydrazid. Af de dannede 8.000 liter moderlud afdestilleres der fra 4.000 liter under formindsket tryk ved 45-55°C 1.500 liter vand, uden at der medrives nævneværdige mængder hydrazinhydrat.

Den varme destillationssump filtreres til fraskillelse af eventuelt udfældet svovl og fyldes op med ikke-behandlet moderlud til 6.300 liter, og opløsningen genanvendes til den næste blanding som reaktionsmedium.

- 5 Den overskydende moderlud opsamles og efterbehandles termisk som beskrevet i eksempel 1 og forbrændes sammen med vaskevandet efter frafiltrering af thiocarbohydrazidet.

Udbyttet af TCH udgør 4.760 kg, hvilket svarer til et udbytte på 97,9% af det teoretiske henført til CS₂, eller
10 87,6% af det teoretiske henført til hydrazinhydrat.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af thiocarbohydrazid ved omsætning af hydrazinhydrat med carbondisulfid i en hydrazinholdig, vandig fase under dannelse af hydrazinium-
5 -dithiocarbazinat og efterfølgende termisk sønderdeling af det dannede salt, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører hele omsætningen i moderluden af en forudgående blanding, hvorved man ved temperaturer mellem 25°C og 45°C gennemfører det første reaktionstrin under indsprøjtning af
10 carbondisulfid under overfladen af reaktionsblandingen, der indeholder den fulde mængde hydrazinhydrat, der anvendes, og ved 55-75°C gennemfører den efterfølgende sønderdeling uden forudgående isolering af mellemproduktet, derefter afkøler reaktionsblandingen til 20-25°C, frafiltrerer det
15 dannede thiocarbohydrazid og vasker med vand og skiller den til den næste blanding ikke nødvendige mængde fra moderluden og sætter den resterende del af moderluden til den næste blanding.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
20 n e t ved, at man gennemfører sønderdelingen af det ikke-isolerede mellemprodukt ved 62-65°C.