



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 265 144 A1

4(51) C 07 D 231/12
C 05 G 3/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 308 761 3

(22) 08.09.87

(44) 22.02.89

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, Wittenberg-Piesteritz, 4802, DD

(72) Jödicke, Reinhard, Dipl.-Chem.; Thieme, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Elbe, Werner; Hohn, Richard, Dipl.-Chem.; Meyer, Waltraud, Dipl.-Biochem.; Kandzorra, Elmar; Schunk, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Wintergerst, Petra, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol

(55) 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol, Methylpyrazol, Alkalicyanat, Nitrifikationsinhibitor, Herstellungsverfahren, Filtriereigenschaften, CMP-Ausbeute, Säure, Nebenprodukt, Alkalisalz

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol (CMP) aus den Komponenten 3(5)-Methylpyrazol (MP) und Alkalicyanat in Gegenwart von Säure. CMP ist ein wirksames Mittel zur Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden. Die Durchführung der Reaktion erfolgt nicht wie üblich im sauren Bereich, sondern die Umsetzung der Komponenten wird im pH-Bereich von 10–7 realisiert. Es fallen dabei CMP-Suspensionen mit sehr guten Filtriereigenschaften und hohe CMP-Ausbeuten an. Das als Nebenprodukt entstehende Alkalisalz der verwendeten Säure wird abgetrennt oder gemeinsam mit dem CMP gefällt und getrocknet.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol (CMP) aus 3(5)-Methylpyrazol und Alkalicyanat im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,2 in Gegenwart von Säure bei Temperaturen von 25°C bis 30°C, **dadurch gekennzeichnet**, daß 3(5)-Methylpyrazol und Alkalicyanat in Wasser vorgelegt werden und unter Druckmischung eine 10 bis 100%ige Säure oder eine mit Mutterlauge verdünnte Säure zugegeben wird, so daß sich ein pH-Wert von 10–7 einstellt, wobei dann CMP ausfällt und das entsprechende Alkalisalz entsteht.
2. Verfahren zur Herstellung von CMP nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß vorzugsweise soviel Säure zugegeben wird, daß sich ein pH-Wert von 8,5 bis 7,5 einstellt.
3. Verfahren zur Herstellung von CMP nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das als Nebenprodukt entstehende Alkalisalz gemeinsam mit dem CMP ausgeschieden und getrocknet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung des als Mittel zur Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden bekannten 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol aus den Komponenten 3(5)-Methylpyrazol und Alkalicyanat.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung des als wirksames Mittel zur Hemmung der Nitrifikation des Ammoniumstickstoffs in Kulturböden bekannten 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol (CMP) sind verschiedene Laborverfahren bekannt. Im Hinblick auf ein ökonomisches, im technischen Maßstab durchführbares Verfahren sind diejenigen Verfahren von Bedeutung, bei denen durch Umsetzung von 3(5)-Methylpyrazol (MP) mit Alkalicyanaten eine CMP-Herstellung vorgeschlagen wird.

Die allgemeine Umsetzung von Aminen mit Alkalicyanaten wird in HOUBEN-WEYL Bd. 8, S. 156 beschrieben. Im einzelnen wird danach in der Weise verfahren, daß zunächst aus Amin und Mineralsäure eine Lösung des entsprechenden Amiri-Salzes hergestellt wird. Diese Amin-Salz-Lösung wird zusammen mit Alkalicyanat in ein Reaktionsgefäß unter Rühren in äquivalenten Teilmengen gegeben. Die beschriebenen Verfahren wurden bisher nur im Labormaßstab verwirklicht. Im technischen Maßstab sind im Falle einer CMP-Herstellung aufwendige Abhängigkeitsdosierungen des Alkalicyanates und der MP-Salzlösung zur Einhaltung des pH-Bereiches von 2–7 erforderlich. Außerdem kommt es im sauren pH-Bereich verstärkt zur Hydrolyse des Alkalicyanates, und es entstehen außerdem schwer filtrierbare CMP-Suspensionen, so daß der sich anschließende Filtrations- und Waschprozeß außerordentlich erschwert und zeitaufwendig wird und trotz langer Filtrationszeiten ein relativ hoher Feuchtegehalt im CMP verbleibt. Dies gestaltet auch den darauffolgenden Trocknungsprozeß aufwendig. Die Umsetzung von Alkalicyanaten mit MP in Gegenwart von Kohlendioxid (CO₂) wird in DD 210.541 beschrieben. Dabei wird eine aufwendige Kreislaufführung der Alkaliverbindung vom Alkalicyanat über Alkalihydrogencarbonat, Alkalicarbonat und wieder zum Alkalicyanat vorgeschlagen, wobei MP-Rückgewinnungs- und Verdampferstufen erforderlich sind. Außerdem werden befriedigende CMP-Ausbeuten nur bei erhöhtem Druck und langen Reaktionszeiten erreicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung des Nitrifikationsinhibitors CMP zu entwickeln, das eine störungsfreie und einfache Vorwirklichkeit im technischen Maßstab gestattet und das gut filtrierbare CMP-Suspensionen liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein ökonomisches, einfaches, unkompliziertes Verfahren zur Herstellung von CMP aus den Komponenten MP und Alkalicyanat zu entwickeln, das eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute aufweist und das einen störungsfreien Ablauf im technischen Maßstab gestattet. Nach den bekannten Verfahren erfolgt die Reaktion von Alkalicyanaten mit Aminen in Gegenwart von Säuren im sauren pH-Bereich.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß MP und Alkalicyanat gemeinsam mit Wasser, bzw. bei Kreislauffahrweise der Mutterlaugen mit Mutterlauge, in einem Rührbehälter vorgelegt wird und in die alkalische Lösung bzw. Suspension verdünnte Säure langsam zugefügt wird. Überraschend wurde gefunden, daß bei dieser Reaktionsführung sehr gut filtrierbare CMP-Suspensionen anfallen und hohe CMP-Ausbeuten erreicht werden. Der pH-Wert, der zunächst bei 10 liegt, stellt sich nach Beginn der Säurezugabe auf einen Wert von 7,5 bis 8,5 ein und verbleibt bis zur Beendigung der CMP-Bildungsreaktion in diesem Bereich. Die Säure-Zugabe wird danach bis zum pH-Wert von 6–7 fortgesetzt. Die Reaktionswärme ist durch Kühlung ständig abzuführen. Die Reaktion wird im Temperaturbereich von 25°C bis 38°C durchgeführt und soll am Ende der Reaktion 30°C bis 38°C betragen. Die Reaktionszeit ist im wesentlichen durch die Abführung der entstehenden Reaktionswärme bestimmt und beläuft sich auf 30 bis 60 Min. pro Ansatz. Während einer Nachreaktionszeit von 30 bis 60 Min. wird durch geringfügige Säure-Zugabe gegebenenfalls eine Korrektur des pH-Wertes, der unter Umständen auf > 7 ansteigt, auf pH 6–7 durchgeführt. Ein Lösen des Alkalicyanates in der vorgelegten MP-Wasser-Lösung bzw. in der MP-Mutterlauge-Lösung ist nicht erforderlich. Durch die zugeführte Säure wird aus der Alkalicyanat-Suspension die Cyansäure freigesetzt, die durch die vorhandene hohe MP-Konzentration der Lösung ohne unerwünschte Nebenreaktionen und ohne Zersetzung sofort und vollständig zu CMP

reagiert. Die Durchführung der Reaktion sollte nach Möglichkeit im Anschluß an die Befüllung des Rührbehälters mit dem Alkalicyanat erfolgen; die Hydrolyse der Alkalicyanate verläuft jedoch im alkalischen Medium wesentlich langsamer als im sauren Gebiet, so daß die hydrolytische Zersetzung des Cyanates bei den relativ niedrigen Temperaturen nicht von Bedeutung ist. MP und Alkalicyanat wurden im Molzahlenverhältnis von 1:1,1 bis 1:1,2, umgesetzt.

Die separate Herstellung der MP-Salz-Lösung ist nicht erforderlich, ebenso kann auf eine aufwendige Verhältnisdosierung der Komponenten MP-Salz-Lösung und Alkalicyanat verzichtet werden. Durch Kreislaufführung der Mutterlaugen, gegebenenfalls nach Abtrennung des als Nebenprodukt anfallenden Alkalisalzes, wird die Ausbeute an CMP erhöht.

Als Säurekomponente sind alle Mineralsäuren sowie organische Säuren geeignet. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, solche Säuren wie z. B. Phosphorsäure zu verwenden, bei denen eine Herstellung und Dosierung der MP-Salz-Lösung infolge der Schwerlöslichkeit des entsprechenden MP-Salzes nicht möglich ist. Als Nebenprodukt entsteht jeweils das entsprechende Alkalisalz der verwendeten Säure. Das Alkalisalz kann durch geeignete Maßnahmen wie z. B.

Vakuumkristallisation oder Eindampfen der Mutterlaugen abgetrennt werden, oder es wird gemeinsam mit dem CMP abgeschieden, filtriert und getrocknet, wobei in diesem Fall ein Waschen des CMP entfallen kann. Die gemeinsame Aufbereitung von CMP und Alkalisalz läßt sich dann vorteilhaft realisieren, wenn das Alkalisalz selbst eine Düngekomponente darstellt (z. B. Kalisalze bei Einsatz von Kaliumcyanat, Phosphate bei Einsatz von Phosphorsäure, Nitrate bei Einsatz von Salpetersäure) und das CMP-Alkalisalz-Gemisch problemlos zu einem wasserfreien Produkt getrocknet werden kann.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Ansatz mit Trinkwasser)

In einem Rührbehälter mit Mantelkühlung werden 350 l Wasser vorgelegt. Dazu werden unter Rühren 180 kg MP (99,6%ig) und 160 kg Natriumcyanat (techn. Produkt mit einem Gehalt von 90,0% NaOCN) gegeben. Zu dieser MP-haltigen, wäßrigen NaOCN-Suspension, die einen pH-Wert von etwa 10 aufweist, werden langsam unter Rühren und Kühlen etwa 430 l einer etwa 28%igen Schwefelsäure zugegeben. Der pH-Wert stellt sich während der Säure-Zugabe auf einen Wert zwischen 7,5 und 8,5 ein. Die Säurezugabe erfolgt innerhalb von 45 Min. in der Weise, daß die Temperatur nicht über 38°C steigt. Das Ende der Reaktion ist am allmählichen Sinken des pH-Wertes zu bemerken. Bei pH 6 wird die Säurezugabe unterbrochen und die Kühlung abgestellt. Nach einer Nachreaktionszeit von 45 Min., in der der pH-Wert auf 7,2 angestiegen ist, werden 3 l der verdünnten Schwefelsäure zugegeben, und es wird wieder ein pH-Wert von 6 erhalten.

Die erhaltene wäßrige, natriumsulfathaltige CMP-Suspension wird in 2 Teilen auf eine Vakuumfiltrationsnutsche gefördert und innerhalb von 30 Min. ist jeweils die Filtration (Abtrennung der Mutterlauge) beendet. Das feuchte CMP wird mit Wasser gewaschen. Nach etwa 2 h Filtrierzeit wird ein Filterkuchen mit 8–15% H₂O erhalten, während in herkömmlicher Weise hergestelltes CMP in der gleichen Filtrierzeit 25–35% H₂O aufweist. Das feuchte CMP wird bei maximal 50°C getrocknet. Es fallen 265 kg CMP mit einem CMP-Gehalt von 95,0% an. Dies entspricht einer Ausbeute von 92,0% bezogen auf MP (100%ig). Das getrocknete CMP weist einen Feuchtegehalt < 0,5% und einen Na₂SO₄-Gehalt von 0,11% auf.

Beispiel 2 (Ansatz mit Mutterlauge)

Analog Beispiel 1 werden anstelle des Trinkwassers als Vorlage in dem Rührbehälter und zur Herstellung der verdünnten Schwefelsäure je 350 l Mutterlauge aus dem 1. Versuch eingesetzt.

Die Mutterlauge, aus der durch Vakuumkristallisation Glaubersalz (Na₂SO₄ · 10H₂O) abgeschieden wurde, enthält folgende gelösten Bestandteile:

Na ₂ SO ₄ -Gehalt	5,9 %
MP-Geh.::	0,57 %
CMP-Geh.::	0,62 %
pH-Wert:	6,5

Es wurden 277 kg CMP mit einem CMP-Gehalt von 95,1% erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 96,7% bezogen auf MP (100%ig). Das erhaltene CMP weist einen Feuchtegehalt < 0,5% und einen Na₂SO₄-Gehalt von 0,28% auf.

Das auf diese Weise erhaltene CMP besitzt ein durchschnittliches Schüttgewicht von 0,70 g/cm³ während nach der herkömmlichen Methode hergestelltes CMP ein durchschnittliches Schüttgewicht von 0,59 g/cm³ aufweist. Die Siebanalyse des so erhaltenen CMP weist einen geringen Feinanteil (Korngröße < 0,1 mm) von 0,5% auf. Bei CMP, das nach der herkömmlichen Methode im sauren pH-Bereich hergestellt wurde, wurde ein Feinanteil > 10% ermittelt.

Beispiel 3 (Verwendung von Phosphorsäure)

In 125 g Wasser werden 42 g MP (99,0%ig) und 39 g Natriumcyanat (91,0%ig) gegeben.

Dazu werden unter Rühren und Kühlen 55 g 85%ige Phosphorsäure so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 38°C steigt. Nach 35 Min. ist die Zugabe der Säure beendet, der pH-Wert sinkt von 10 auf 7, und es fällt CMP aus. Das gut filtrierbare CMP wird von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 61,8 g CMP mit einem CMP-Gehalt von 94,6% erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 93,5%. Die Mutterlauge kann nach Abtrennung des Natriumphosphates für weitere Ansätze verwendet werden, wobei sich die Ausbeute noch erhöht.

Beispiel 4 (Herstellung eines CMP/NaNO₃-Gemisches unter Verwendung von Mutterlauge)

In 150 ml Mutterlauge (erhalten nach dem 3-Mutterlaugenkreislauf mit folgenden Inhaltsstoffen):

etwa	60 % NaNO ₃
	0,9 % MP
	0,4 % CMP
	pH 7)

werden 42 g MP (99,0%ig) und 39 g Natriumcyanat (91,0%ig) gegeben. Dazu werden unter Rühren und Kühlen 57 g 65%ige Salpetersäure so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 35°C steigt. Nach 30 Min. ist die Zugabe beendet, der pH-Wert sinkt von 10 auf 7. Die neutrale CMP-NaNO₃-Suspension wird scharf abgesaugt und getrocknet. Es werden 77,9 g eines CMP/NaNO₃-Gemisches mit guten Filtriereigenschaften erhalten, das 76,2% CMP und 20,2% NaNO₃ enthält. Dies entspricht einer CMP-Ausbeute von 95,0% bezogen auf MP.

Das CMP/NaNO₃-Gemisch ist unter Berücksichtigung des Wirkstoffgehaltes wie CMP einsetzbar und weist die gleiche nitrifizierende Wirksamkeit auf.

Beispiel 5 (Nachweis der nitrifizierenden Wirksamkeit)

Das verfahrensgemäß hergestellte CMP wurde mit bekannten Nitrifikationsinhibitoren verglichen. Hierzu wurden diese als Harnstoff-Wirkstoffgemisch einem schwarzerdeähnlichen, sandigen Lehm Boden zugesetzt und gleichmäßig vermischt. Die angewandten Wirkstoffkonzentrationen betrugen 0,5–32 ppm (auf Bodenmasse bezogen) bei einer Stickstoffgabe von 20 mg N/100 g Boden. Nach Befeuchten des Bodens auf 50% der maximalen Wasserkapazität wurde bei 20°C 98 Tage inkubiert und danach der gebildete Nitrat- bzw. Nitritstickstoff bestimmt. Die Probenahmen erfolgten zwischen 28 und 98 Tagen Inkubation in Abständen von 14 Tagen. Als Kontrolle diente die gleiche Harnstoffgabe zum Boden wie in den Prüfvarianten.

$$\text{Berechnung} = \frac{a - b}{a - c} \cdot 100 = \% \text{ Hemmung}$$

a bis c = Nitrit- und Nitratgehalte
a (Kontrolle), b (Probe mit Wirkstoff),
c (Ausgangswert Boden)

Wirkstoff	Konz.	% Hemmung nach Tagen Inkubationszeit					
		28	42	56	70	84	98
CMP	0,5	100	100	98	95	62	31
CMP	1	100	100	100	99	87	45
CMP/NaNO ₃	1	100	100	99	96	84	47
NP	1	100	100	98	96	72	25
DCD	8	37	32	28	15	8	0
DCD	32	95	85	68	41	20	0

CMP = 1-Carbamoyl-3(5)-methylpyrazol

NP = 2-Chlor-6-trichlormethylpyridin

DCD = Dicyandiamid