

# Methylisocyanaat

## Inleiding

Op maandag 3 december 1984 heeft in de Indiase stad Bhopal in de deelstaat Madya Pradesh één der grootste giframpen uit de geschiedenis plaatsgevonden.

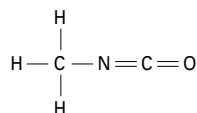
Om tot dusver nog onbekende redenen is 30 à 40 ton methylisocyanaat uit een ondergrondse tank op het fabrieksterrein van Union Carbide India Ltd., een joint venture van Union Carbide en de staat India, ontsnapt. De gaswolk, die hierbij ontstond, had direct al de dood van meer dan 2500 mensen en de min of meer ernstige verwonding van 25.000 mensen tot gevolg.

## Methylisocyanaat

Methylisocyanaat ( $\text{CH}_3\text{NCO}$ ) is een kleurloze, snel verdampende vloeistof met een stekende geur.

Een synoniem voor de naam methylisocyanaat is methylester van isocyaanzuur. Ook wordt de stof wel met de afkorting MIC aangeduid.

Structuurformule:



0869-034

### Chemische en fysische eigenschappen

- Relatieve molecuulmassa 57,05
- Kookpunt 39,1 °C
- Brekingsindex  $n_D^{20}$  1,3695
- Relatieve dichtheid (water = 1) 0,960 (bij 20 °C)
- Relatieve dampdichtheid (lucht=) 2,0
- Vlampunt –6 °C
- Oplosbaarheid in water: reageert onder gas- en warmteontwikkeling

De damp is zwaarder dan lucht en verspreidt zich derhalve over de grond. De stof ontleedt bij verhitting boven het kookpunt onder de vorming van nitreuze dampen. Methylisocyanaat reageert heftig met zuren, aminen, alcoholen, basen en water met kans op brand en explosie. De stof is zeer brandgevaarlijk. De damp gemengd met lucht is explosief. De stof is te neutraliseren met een verdunde ammoniakale spiritusoplossing (50% water, 45% ethanol, 5% ammoniak).

### Farmacologische en toxische eigenschappen

De stof kan door het lichaam worden opgenomen via inademing, door inslikken of via de huid. De stof werkt bijtend op de ogen (roodheid, pijn, slecht zien), de huid (roodheid, pijn, brandwonden) en de ademhalingsorganen (keelpijn, hoesten, kortademigheid, ademnood). Bij inslikken treden verschijnselen als braken, diarree en buikkrampen op.

De LD 50-waarde (letale dosis 50%) is 71 mg/kg (rat, oraal), de LC 50-waarde (letale concentratie 50%) is 5 ppm (ratten, 4 uur blootstelling). De MAC-waarde is zeer laag, namelijk 0,02 ppm of 0,05 mg/m<sup>3</sup> (ter vergelijking: chloorgas heeft een 50× zo hoge MAC-waarde). Ruikt men de stof (reukgrens 2 ppm), dan dient er ernstig rekening mee gehouden te worden, dat er al schade aan de gezondheid opgetreden kan zijn. Bij inademing dient men rekening te houden met longaandoeningen, zoals vochtophoping in de longen (longoedeem), waardoor dood door verstikking kan optreden.

Ook de gevolgen op langere termijn van de aanraking met methyl-

isocyanaat zijn niet te verwaarlozen, zeker indien onvoldoende of geen adequate medische verzorging plaatsvindt: blindheid door oogvliesandoeningen, longontsteking, ernstige nier- en leveraandoeningen, enzovoorts. Bovendien bestaat de mogelijkheid overgevoelig te worden (sensibilisatie); astmatische reacties kunnen het gevolg zijn (het zogenaamde isocyanaat-astma).

Artsen die met de gevolgen van een methylisocyanaat-vergiftiging geconfronteerd worden, kunnen de kans op het optreden van longoedeem onder meer verminderen met behulp van corticosteroiden (b.v. een Becotide-doseeraërosol) en continue positieve drukbeademing met zuurstof. Tevens dienen medicijnen toegediend te worden om het infectiegevaar tegen te gaan.

### Bereiding

De door Union Carbide in India toegepaste bereidingswijze voor methylisocyanaat is een meerstaps-continu-procédé, waarbij uitgegaan wordt van monomethylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) en fosgeen ( $\text{COCl}_2$ ). Reactievergelijking:

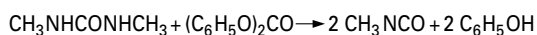


0869-035

Deze reactie vindt plaats in een organisch oplosmiddel. Het methylisocyanaat wordt uit dit medium gewonnen via destillatie en condensatie en wordt vóór opslag teruggekoeld tot 0 °C. Het bijproduct HCl wordt via extractie met water onder de vorming van een zoutzuur-oplossing verwijderd. Het organisch oplosmiddel wordt gezuiverd en hergebruikt. Alle dampen die uit ventielen, inclusief de veiligheidsventielen, zouden kunnen ontsnappen, worden direct geneutraliseerd met een natriumhydroxide-oplossing of verbrand. Ditzelfde procédé wordt door Union Carbide gebruikt in haar fabriek in Institute (West-Virginia, Verenigde Staten).

Bayer gaat bij de methylisocyanaat-fabricage in de fabrieken in Dormagen (tussen Keulen en Düsseldorf) en in Beveren-Waas (bij Antwerpen) uit van 1,3-dimethylureum en difenylcarbonaat. Deze reactie vindt bij 230-250 °C plaats; als bijproduct komt fenol vrij. Reactievergelijking:

## 024-4 Methylisocyaanaat

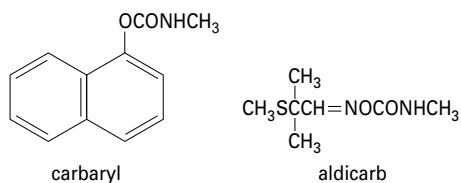


0869-036

### Toepassingen

Methylisocyaanaat is een veel gebruikt uitgangspunt voor de vervaardiging van insecticiden en herbiciden. Uit methylisocyaanaat en 1-naftol wordt bijvoorbeeld het insectenbestrijdingsmiddel 1-naftylmethylcarbamaat (generische naam carbaryl) gefabriceerd, dat door Union Carbide onder de handelsnaam „Sevin” verkocht wordt. Uit methylisocyaanaat en 2-methyl-2-(methylthio)propionaldehyde wordt 2-methyl-2-(methylthio)propionaldehyde-O-methylcarbamoxyloxime (generische naam aldicarb) vervaardigd; de handelsnaam van Union Carbide voor dit product is „Temik”.

0869-037



Andere uit methylisocyaanaat te vervaardigen producten zijn het insectenbestrijdingsmiddel sec.butylfenyl-N-methylcarbamaat (handelsnamen: Bassa, Osbac en Baycarb), het onkruidverdelgingsmiddel thiazafuron (handelsnaam: Erbotan) en het geneesmiddel tegen maagzweren cimetidine (handelsnaam: Tagamet).

In 1975 werd in de Verenigde Staten circa 14.000 ton, in 1980 circa 23.000 ton methylisocyaanaat gefabriceerd. Union Carbide heeft ongeveer tweederde van de totale wereldproductie-capaciteit.

Andere isocyanaten, zoals toluendiisocyaanaat, vinden in het algemeen veel toepassing bij de vervaardiging van kunststoffen, zoals de polyurethanen. De hierbij toegepaste isocyaanaatverbindingen bezitten veelal een veel geringere giftigheid dan methylisocyaanaat.

### Woordentolk

Ned.: methylisocyaanaat; methylester van isocyaanzuur

Fr.: isocyanate de méthyle; méthylisocyanate  
Du.: Methylisocyanat; Methylcarbimid; Methylcarbonimid; Iso-  
cyansäure-methylester  
Eng.: methyl isocyanate; isocyanatomethane; methylester of isocya-  
nic acid  
CAS registry number: [624-83-9].

### Literatuur

- Chemiekaart C-0410 (Uitgave van de Nederlandse Vereniging van Veiligheidskundigen, het Veiligheidsinstituut en de Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie).
- G. Hommel: Handbuch der gefährlichen Güter, Springer-Verlag, Berlin (1978), Merkblatt 582.
- D. H. Chadwick and T. H. Cleveland: Isocyanates, Organic, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 13. John Wiley & Sons, New York (1981), 789-818.
- N. Irving Sax: Dangerous properties of industrial materials. Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York (1984), 1863-1864.
- Voor fosgeen, zie Chemische Feitelikheden 1984-018/019: Chemische Wapens.
- Voor LD 50, LC 50, MAC-waarde, enzovoorts, zie Chemische Feitelikheden 1983-009: Toxicologie – Enkele begrippen.

december 1984  
Drs. A. C. H. van Peski