



Mogyoródi Ferenc

mfmf@freemail.hu

A tudomány és gyakorlati alkalmazása

A vállalati kutatás és innováció hatékonysága

1. A dietil-karbonát és a klór-hangyasav-észter gyártásának kifejlesztése az ÉMV-nél

Az alábbi eredményekkel, amelyeket licenc, know-how és üzemvásárlás [1] nélkül, saját erőből, az egyetemi doktorimban (1968) és az MTA kandidátusi értekezésében (1976) leírt tudományos eredmények alapján értünk el, hozzájárultunk a Chinoin dietil-karbonát és klór-hangyasav-metil-észter intermedier importjának, a mezőgazdaság Betanál és tiokarbamát herbicid importjának a kiváltásához, és a tiokarbamát növényvédőszer-gyártás [2] megvalósításával a korábban speciális (hónvédelmi) célokra alapított és épített Észak-Magyarországi Vegyiművek (ÉVM) profilváltásához is. Az is kiderült, hogy adott esetben, ha a kutatást és annak gyakorlati alkalmazását is ugyanazok végezhetik, a vállalati innováció igen hatékony lehet.

Érdekes és érdemes lehet ennek a hatékonyságnak a gazdasági mellett egy másik megközelítése is.

Az egyetemi doktorim után rám bízták a dietil-karbonát-üzemet, hogy alkalmazzam is a tudományt. Alkalmaztuk a meglévő szakaszos üzemben, és az eredményekből vehettünk egy gázkromatográfot. A termelőüzemben kialakítottam egy négytagú kutatócsoportot, és kidolgoztunk egy új eljárást, amelynél az etil-alkoholra számított hozam, „a kitermelés”, 50%-kal volt magasabb a korábnál. Igen nagy jelentősége miatt a téma a vállalat igazgatójához került jóváhagyásra, az üzemi alkalmazás késett.

Közben folytattuk a kutatást, mert tudtam, hogy korábban egy közismerten nagy vegyipari tradíciókkal rendelkező ország egyik gyárában az izopropil-klór-formiát üzemben óriási detonáció történt. Kutatásunk eredményeként kiderült, hogy az etil-klórformiát, a dietil-karbonát egyik kiindulási anyaga és a metil-klórformiát is bomlékony, „szétesik” bizonyos reakciókörülmények között.

Nagyon hálás voltam az igazgató késlekedéséért, mert később kiderült, hogy egy másik, majd még egy másik országban is felrobbant egy, a miénkhez hasonló dietil-karbonát üzem.

(A kutatócsoportot és a kutatást ettől kezdve minden beosztásom mellett, még vezérigazgatóként is megtartottam, és a témáim kutatását közvetlenül irányítottam.

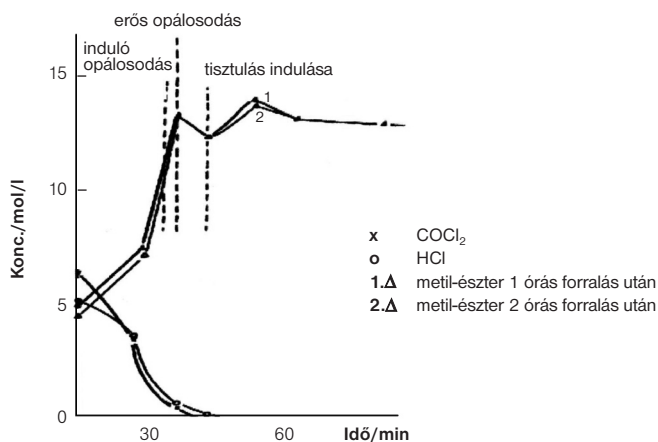
Talán ennek (is) köszönhetem, hogy az általunk kutatott és üzemésített témákban detonáció, robbanás, de még jelentősebb üzemzavar sem fordult elő.)

Kutatás közben az is kiderült (később a kandidátusi értekezésben részleteztem), hogy a foszgén és karbonilcsoportot tartalmazó származékai a reakciókörülményektől (koncentráció, nyomás, hőmérséklet stb.) függően komplexképzésre hajlamo-

sak, amely komplexek kinetikus kontroll mellett stabilak, de termodinamikus kontrollnál instabillá teszik a terméket. Igaz, a folyamat lassú, de spontán bekövetkezik, és zárt térben a hőmérséklet- és nyomásnövekedés felgyorsíthatja. Ezért három eljárást dolgoztunk ki a metil-észter előállítására és stabilizálására, ami háromféle minőséget eredményezett az üzemben.

a) A kinetikus kontrollkörülmények (alacsony hőmérséklet, rövid reakcióidő) alkalmazásával előállított porlasztásos metil-észter 96,5% hatóanyag-tartalmú volt és viszonylag rövid (1-2 hetes) tárolási, szállítási időtartamon belül fel kellett használni, mert hosszabb tárolásnál, indukciós periódus után instabillá vált, autokatalitikus-autoinhibíciós reakciók indultak, és gázfejlődés is bekövetkezett. Igen egyszerű és gyorsan üzemeshető eljárás volt, és a szabadalmat mindenütt azonnal megadták, ahová csak bejelentettük.

b) A termikus stabilizálásos eljárásunknál (1. ábra) a karbonilkomplexeket sikerült megbontani úgy, hogy a szubsztrátmolekulák szétesése ne gyorsuljon fel.



1. ábra. A HCl-, COCl₂- és metil-észter-koncentrációk változása az idő függvényében a nyers metil-észter termikus stabilizálásánál

A 98%-os hatóanyag-tartalmú metil-észterünk kiemelkedően stabil volt, bírta a tengeri utat, és a hosszabb szabadtéri tárolást és a műanyag bélésű acéllemez hordós szállítást. Az eljárást és a berendezést idehaza és sok országban szabadalmaztattuk.

c) A kombinált (termikus/aktív szén katalizátoros) eljárással már nem a metil-észtert, hanem a klórhangyasav-etil-tioésztert gyártottuk a tiokarbamát növényvédőszer-hatóanyagok szintéziséhez. Az ÉMV mind a 4 tioészter intermedier üzemében ezt az eljárást alkalmaztuk.



Ez az eljárás és berendezés nagy feltűnést keltett már a szabadalmaztatásnál is. Nagyon eltért és sokkal egyszerűbb volt az ismert eljárásoknál. Még nagyobb eltérést hozott a sikeres üzemeltetés [2], amihez induláskor 30–40% CO-val és 1–1,5% klórral szennyezett foszféngázon kívül jóformán semmink nem volt, és az a gáz is csak korlátozottan. Szemben a konkurenciával nem volt tiszta cseppfolyós foszféngáz, foszféngáz-cseppfolyósítónk, betonfalú béta-sugárzásos foszféngáscsapdánk, extra korrózióálló berendezésünk és szerelvényünk... Az erősen toxikus és irritáló reaktánsok, mellék- és végtermékek kezelését, ártalmatlanítását, a termelés környezetbe illesztését is meg kellett oldani. Közel volt a falu, és mellette ment el a patak az esetleges szennyezéssel... És mégis legyártottunk 1978-tól 1994-ig több mint 120 ezer tonna tiokarbamát növényvédőt. A termelt mennyiség azóta jóval lassabban, de tovább növekedett (és közben a Sajó ma kedvelt horgászhely).

2. A tiokarbamát intermedier és növényvédő szer gyártásának hazai megvalósítása. Hogyan lehet felgyorsítani az innovációt?

Amikor a nyugati import tiokarbamát herbicidcsalád meghatározó lett a hazai stratégiai kukorica-, cukorrépa- és rizstermelésben, csak az Észak-Magyarországi Vegyiművek jöhetett számításba a gyártás megvalósítására.

Már a kutatás végén jártunk, és a műveleteket tanulmányoztuk, amikor 1978. szeptember 25-én kaptam egy nem mindennapi, feltehetően példa nélküli levelet a vállalat igazgatójától, amiből idézem a következőket: „Megbeszélésünk értelmében a mai naptól kezdődően megbízom a kísérleti Eptám üzem vezetésével, az ott folyó tevékenységgel kapcsolatos egyszemélyi felelős irányítói teendők végzésével. A mai naptól kezdődően ezen megbízás alapján Ön teljes jogkörrel és felelősségi körrel tartozik az Eptám üzemben folyó összes tevékenységért. Ennek megfelelően az üzemmel kapcsolatos minden témában Önnek kizárólagos utasítási jogköre van, és ezen a téren minden ténykedés kizárólag az Ön utasításai szerint történhet.” (Az Eptám a tiokarbamát termékcsalád vezértermékének a hatóanyaga.)

Nem volt idő félüzemi, üzemi kísérletekre. A rajzasztalnál rögtön a termelőüzemet terveztük, és a tervezést közvetlenül a rajzasztal mellől kellett irányítanom, mindent alá kellett írnom.

A tervezés után a gyár üzeméből szereltem le és építettem be a korábban másra használt készülékeket, mert külső tervezésre és beszerzésre nem volt idő (de talán pénz sem). Az üzem másfél hónap alatt elkészült, problémamentesen beüzemeltük, és még abban az évben észrevehetően hozzájárult a vállalati eredményhez. Utána is üzemzavarmentesen üzemelt, és a Vegyterv részére a referencia-üzem szerepét töltötte be a további három, nagyobb kapacitású tioészter-tiokarbamát üzem tervezésénél. A negyedik üzem már 10 000 tonna/év kapacitású volt (ami növényvédő szernél már nagyon nagy szám), és volt olyan év, hogy 17 000 tonna tiokarbamátot gyártottunk és forgalmaztunk a négy üzemből.

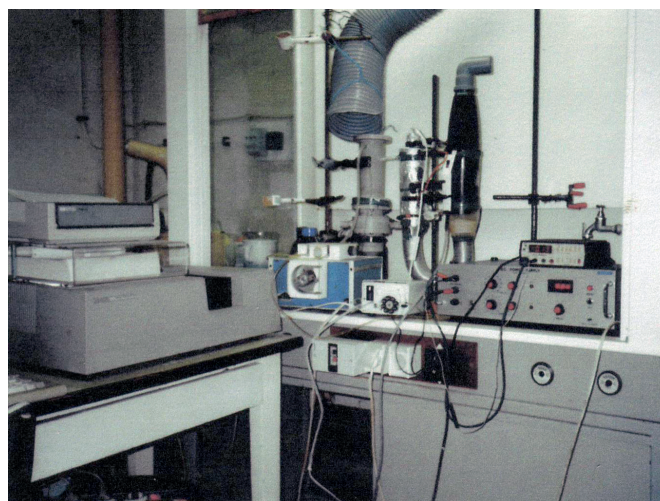
A tiokarbamát termékek halmozott termelési értéke már 1978 és 1991 között, mai árakon számítva, meghaladta a 330 milliárd Ft-ot, ami tovább növekedett a privatizációig.

Az ÉMV-nél ez az innováció tette teljessé a profilváltást, a honvédelmi speciális profil leváltását és stabilizálta, „A” kategóriás nagyvállalattá tette az ÉMV-t. A szokatlan egyszemélyi felelős módszer meglepetéssel, de meglehetősen hatásos volt, és máshol is alkalmazni lehet, ha vannak kutatók, akik képesek rá, és

vállalják a kutatástól a termelésig tartó innovációs lánc végzésével és irányításával járó követelményeket és felelősséget, és azt a hátrányt a tudományban, hogy igazi újdonságot nem közölhetnek.

A privatizáció után akadémiai és egyéb ösztöndíjakkal Spanyolországban folytathattam a tiokarbamát-gyártás környezetbe illesztésének kutatásait. A madridi CIEMAT-ban végzett laboratóriumi kísérletek után a félüzemi kísérleteket a dél-spanyolországi sivatagi napenergia-hasznosítási kutatóbázison (Plataforma Solar de Almería) valósítottuk meg, és igazoltuk, hogy a sajátbányai üzemből vitt tiokarbamát-technológiai szennyvíz TiO₂-fotokatalízissel szervesanyag-mentesíthető. (A teljes tioészter-tiokarbamát kutatás és innováció részleteit – valamint szabadalmainkat – tartalmazó MTA doktori értekezésemet „alkotásként” 1994-ben nyújtottam be az Akadémiára, de később, miután a Kémiai Osztály szakmai minősítő bizottsága 97,5% ponttal elfogadta, a Kémiai Osztály habitust vizsgáló ülése után visszavontam.)

Később, már idehaza a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében intézetigazgató-témavezetőként fejeztem be a tiokarbamát témát. Kidolgoztunk egy folyamatos laboratóriumi „fotoelektrolízis” technológiát és berendezést (2. ábra), amely a szervesetlen (főként NaCl) szennyezés lebontása (NaOH savakceptorra alakítása) során tökéletesen szervesanyag-mentesítette a tiokarbamát-technológiai szennyvizet, és lehetővé tette a tiokarbamát szintézishez történő visszaforgatását. Az eljárást szabadalomként bejelentettük, és a sajátbányai VGSZ Kft. segítségével, OM-pályázattámogatással félüzemi méretre fejlesztettük.



2. ábra. Folyamatos (nagylaboratóriumi méretű) flotációs elektrolízis- és UV-fotolízis-berendezés diódasoros spektrofotométer-analizátorral

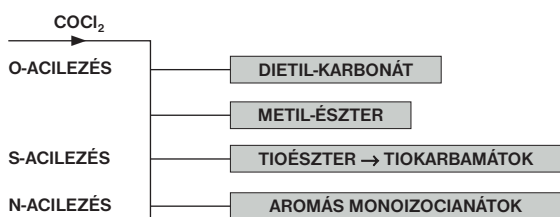
Vagyis az ipari vállalatnál indított kutatások és innovációk világszínvonalú technikát és gazdasági-piaci versenyképességet, később pedig egyetemi-vállalati együttműködés eredményeként ehhez illő színvonalú környezetbe illesztési megoldást is eredményeztek.

Az eljárás az O-, S- és N-acilezés területén, különösen nagy volumenű karbonát, karbamát, tiokarbamát típusú növényvédőszer-gyártásnál rendkívül előnyös lehet csakúgy, mint a polikarbonát-gyártásnál és az NaOH nagy volumenű elektrolízises előállításánál.

A foszfénes O-, S- és N-acilezési reakciók (3. ábra) kutatását, fejlesztését, üzemeltetését, innovációját az ÉMV-nél különböző beosztásokban, munkakörökben kezdettől végig teljes hatáskörrel és felelősséggel irányíthattam, és az ezekben a termékekből szár-



mazó halmozott vállalati árbevétel a mai napig, mai árakon számítva, meghaladja az 500 milliárd Ft-ot. (Az MTA kutatóintézet-hálózatának 2018-as, akadémiai finanszírozási előirányzata 28 milliárd Ft volt).



3. ábra. Az ÉMV-nél kutatott és üzemeltetett foszgén acilezési termékek

3. Oszcilláció az acilezési reakciónál.

Kolloidikai oszcillációk

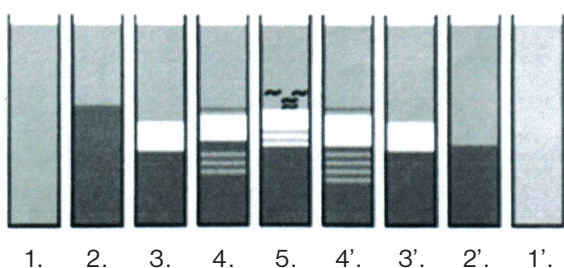
A kémiai oszcilláció a reakcióelegyekben a reaktánsok, köztitermékek (rendszerek) mellék- és végtermékek koncentrációjának szélsőértékek közötti rendszeres vagy kevésbé rendszeres ingadozásában nyilvánul meg.

Az 1976 előtt tanulmányozott oszcilláló reakciók kivétel nélkül redoxireakciók voltak, így egészen újak, „meghökkenőnek” számított a kandidátusi disszertációmban (1976–77) ismertett klórhangyasav-metil-észter/metil-alkohol acilezési reakció, amely meghatározott reakciókörülményeknél reaktáns-, rendszer- és végtermék-oszcillációt is mutatott.

A foszgénalapú növényvédő szer és gyógyszer intermedier termékcsalád kifejlesztése az Észak-Magyarországi Vegyiműveknél fontos stratégiai célkitűzés volt, így a kutatás és a kandidátusi disszertáció is ezt alapozta meg. Megállapítottam, hogy az acilezési oszcillációk nem tisztán kinetikai eredetűek. Fontos szerepet játszanak bennük az olyan kolloidikai jellemzők, mint az asszociáció, asszociációs katalízis, szolvatáció, protonszolvatáció, hidrogénion-autoinhibíció, változó szerkezetű intermedier rendszer keletkezése fázisokkal, fázishatárokkal, ciklikussá vált gáz-fejlődéssel. Kiderült, hogy az acilezési oszcillációk – amelyeknél az asszociációs katalízis felülmúlja a H⁺-ionos autokatalízist, és így ezek az atomi-molekuláris (redox) oszcillációk ismérvei alapján nem is azonosíthatók oszcillációnak – valójában kolloidikai oszcillációk, amelyek közül az elsőt a kandidátusi disszertációmban és máshol részleteztem.

Metil-észter/metanol/víz = 1 : 1 + 20% víz indulásnál homogén reakcióelegyben 30 cm magas, 6 cm átmérőjű, nem kevert kvarc- vagy Pyrex-üveg reaktorban indukciós periódus után az időben maximum görbe szerint változó fázisos, réteges, sávos folyadék-szerkezet alakult ki (4. ábra). A maximumban (4. ábra, 5. stacio-

4. ábra. Kezdetben homogén reakcióelegyben spontán önszervezéssel felépülő, majd végül leépülő és megszűnő heterogén struktúra

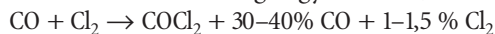


nárius állapot) a legfelső fázisban azonos méretű, rövid (~14 mm hosszú) flexibilis szálak jelentek meg, de csak sötét vagy vörös fényű megvilágításban. A reagáló rendszer a rendszerjellemzők összességében az élő sejt felé irányuló „prebiológiai” tulajdonságokat mutatott. A jelenség olyan meghökkenítő, „fascinating”, illetve „weird” volt, hogy csak a felfedezése után 30 évvel sikerült közlésre elfogadtatni, már a Miskolci Egyetemen átalakított formában (Colloids and Surfaces A (2008) 319, 213–217, 218–225).

A Morgan-reakció oszcillációs jellegét a szakirodalom egységesen elismeri. Vita 100 éve csak azon van, hogy tisztán kémiai vagy fizikai oszcilláció. Az ÉMV-nél – kényszerből, mert nem volt más lehetőség – 30 évig a Morgan-reakcióval,

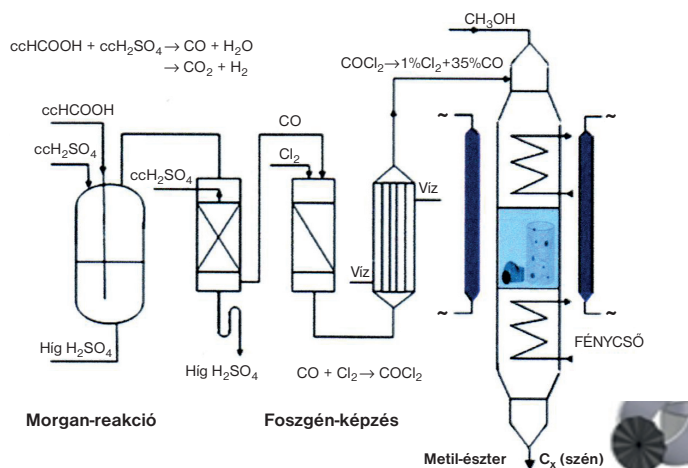


állítottuk élő a CO-t a foszgén gyártásához,



összetételű „szennyezett” formában. Az üzemi tapasztalatok segítettek a 100 éves tudományos oszcillációs vita eldöntésében is. A kémiai és a fizikai érvek együtt a kolloidikai oszcilláció mellett szóltak. Külön-külön egyikkel sem lehetett értelmezni az oszcillációt. Kolloidfizikával és kolloidkémiaiával viszont igen.

Az anyagi rendszerek evolúciója során a koloid rendszer keletkezésére, pontosabban a rendszerkeletkezés és a sugárzás kapcsolatára példa lehet 1. sz. kolloidikai oszcillációnk – azon belül is a metil-észter intermedier gyártásának – 5. ábra szerinti, üzemi méretű „összekapcsolása” a Morgan-reakcióval (módosított Morgan-oszcilláció vagy röviden „MM-oszcilláció”).



5. ábra. Az üzemi méretű MM-oszcilláció folyamatábrája (a kiemelés a szilárd halmazállapotú redős korongrészesecske háromdimenziós geometriáját szemlélteti, ami meglepő újdonság a fizikai kémiai oszcillációban)

Az összekapcsolás olyan „szuperkolloidikai” rendszert eredményezett, amely még az 1. sz. rendszerénél is meghökkenőbb volt. Elvi jelentősége miatt „supplementary material”-ként mégis bekerült az említett 2008-as közleménybe. Azért, mert ez a kísérlet felvetett egy módszert – az azóta még fenyegetőbb – CO₂-klímaprobléma elvi megoldására, a Föld klímájának mesterséges megváltoztatására, vagy legalábbis a szén ciklus befolyásolására. A kísérlet során a már ismertett porlasztásos metil-észter-reaktorban, a 20 cm átmérőjű, ipari kerámia Raschig-gyűrűkkel töltött üvegoszlopban fekete, redős, vékony grafit (szén) lemezkorong-„virágok” keletkeztek és fejlődtek maximum 2,5–3 cm átmérőig, majd csökkentek vissza 0-ra megdöbbenően pontos periodicitással, és közben 30–70 cm hosszú cikcakkos „hideg villámok” – fel-



váltva kékesfehér és sárgás-zöldes-barnás színben – cikáztak a Raschig-gyűrűk között a sötét éjszakában, egy vegyi üzem közepén, az ÉMV-nél, de csak akkor, ha üzem közben a reaktort kékes-lilás fényrel sugároztuk be. Nappal vagy normál esti, üzemi térvilágításnál nem jelentkeztek, és ha a kékes-lilás besugárzást, világítást kikapcsoltuk, leépültek, eltűntek, ha bekapcsoltuk, visszajöttek.

Az MTA 2017-es, 2018-as kolloid kémiai és 2019-es reakciókinetikai és fotokémiai munkabizottsági előadásaimban rámutattam, hogy az 1. sz. oszcillációs reakcióban a mindig azonos méretű flexibilis szálakat és a foszgénből kiinduló 1. sz. reakció Morgan-reakcióval összekapcsolt változatában – az MM-oszcillációban – a C_x szokatlan, új intermedier rendszer (szén-anyag) keletkezését 450–610 nm közötti, közel ugyanazon hullámhosszú-

ságú (energiájú) sugárzás generálta, mint ami a fotoszintézis sötét ciklusában a szerves anyag keletkezését is elősegíti.

Feltételezhető tehát, hogy ennek a sugárzásnak az alkalmazása a modern mezőgazdaságban is eredményes lehet.

Ezzel a fotokémiai elektronátmenetet gyorsító redukációs módszerrel elvileg a nagyobb földi CO_2 - és CO -forrásoknál (pl. hőerőműveknél) a C_x „szén recycling” is megvalósítható a gyakorlatban, ami elősegítené a globális CO_2 -szint csökkentését célzó tervek teljesítését.

Végül itt is megköszönöm munkatársaim segítségét és családom támogatását.



IRODALOM

[1] Mogyoródi Ferenc: Kutatás vagy licenc-vásárlás? MKL, 38. évf. 3, 122.

[2] Mogyoródi Ferenc: Tiokarbamat gyártási eljárás kidolgozása és nagyüzemi megvalósítása, MKL, 44. évf. 9, 386–396.

Kutasi Csaba

Egykori jellegzetes színnyomási kémiai technológiák a textiliparban

Szálon-fejlesztett színezékek

„Az idő korántsem olyan, amilyennek látszik. Nemcsak egy irányban halad, hanem egyszerre létezik benne a jövő a múlttal”

Albert Einstein

Az 1970-es évek végéig a pamutipari nyomóüzemekben mindennapos technológiának számított többek között a szálon-fejlesztett színezékek széles körű alkalmazása. Így az anilinfeketét, a szálon-fejlesztett azo- és ftalocianinszerkezetű színezékeket sorra használták a különböző jellegzetes alap- és főként nyomószínek kivitelezése során. A jó és kiváló színtartóssági tulajdonságok, a speciális színezetek és általában az olcsóság miatt népszerű technológiák voltak.

Az ilyen technológiák fokozatos leépüléséhez több körülmény vezetett. Egyrészt a hengernyomás kiszorulásával a számos, főleg kristályosodó vegyi hozzátét a sík- és rotációs filmnyomásnál használt sablonokat (egyes elemek anyagait, a lakkreteget) károsítja. Másrészt az egészség- és környezetvédelmi tényezők prioritása, az egyes technológiák dolgozókra gyakorolt kedvezőtlen hatásának felismerése, az így készült textilanyagban előforduló, egészségre ártalmas anyagok műszeres analitikai kimutathatósága vezetett leépítésükhöz. Az addig klasszikus színek más színezékekkel történő kiváltása (ha nem is mindig teljesen tökéletes helyettesítéssel) szintén valamennyire hozzájárult leváltásukhoz. Nem utolsósorban ezek a nyomóreceptek és az elviekben egyszerű technológiák többműveletes kémiai eljárásokat öleltek fel – nemcsak a nyomóüzemben, hanem a festékkonyhai, előkészítő- és színezékrögző tevékenységek, illetve műveletek

során. Mindezekhez nagyszámú, szakképzett munkaerőre volt szükség.

A szálon-fejlesztett színezékek közös jellemzője, hogy nem késsen viszik fel őket a szálra (pontosabban a szál belsejébe), hanem különböző kémiai módszerekkel a szálon fejlesztik ki. A szálanyagban kialakuló végső színes vegyületnek nincs affinitása a szálhoz, és vízben oldhatatlan pigment formájában van jelen. A felhasznált szerves vegyületek önmagukban nem színezékek, hanem vagy kondenzációs reakcióban, vagy két vízdoldható (vagy az-azá tett) komponensből jönnek létre, a cellulózalapú szálakat színtartóan színezve. Elsősorban az oxidációs [pl. anilinfekete, korábban a paramin-barna (diaminok és amino-fenolok oxidációjával)], továbbá a naftol-színezékek (szálon-fejlesztett azoszínezékek), és az egyes ftalocianin-fémsók tartoznak ide (1. ábra).

1. ábra. A nyomóiparban használt szálon-fejlesztett színezékek vázlatos összefoglalása

