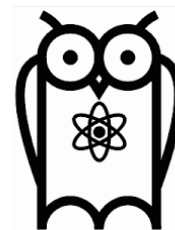




Miskolci Egyetem
Anyag és Vegyészmérnöki Kar
Tudományos Diákköri Tanács



**Aromás karbodiimid foszgénnel alkotott addíciós
termékének előállítása és termikus stabilitásának vizsgálata**

**Preparation of an addition product of aromatic
carbodiimide with phosgene and its thermal stability
studies**

Készítette:

Kondor Virág
I9KGUN

Konzulensek:

Prof. Dr. Viskolcz Béla – Kémiai Intézet igazgató, egyetemi tanár
Tóth Péter – Wanhua-BorsodChem Zrt. K+F mérnök

Kémiai Intézet
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Miskolci Egyetem
Miskolc, 2024

Tartalomjegyzék

Absztrakt	3
Rövidítésjegyzék	4
Bevezetés.....	5
Célkitűzés	6
Irodalmi áttekintés	8
Az izocianátok.....	8
A karbodiimidek.....	9
A foszgén-addukt.....	9
A foszgénezési eljárás	12
A téma kidolgozása	13
Analitikai módszerek.....	13
Difenil-karbodiimid preparálása	16
Foszgénoldat előállítása	17
Foszgén-addukt előállítása	18
Foszgén-addukt bontása	20
Összefoglalás.....	26
Klímaadaptáció.....	27
Köszönetnyilvánítás	29
Irodalomjegyzék.....	30
Mellékletek.....	32
Az oldószerek.....	32
A katalizátor	32
Preparált Difenil-karbodiimid tisztaságvizsgálata IR spektroszkóppal	33

Absztrakt

Tanulmányom a poliuretánok alapanyagául szolgáló MDI (metilén-difenil-diizocianát) termékminőségének optimalizálását veszi célba és el is éri azt. Az izocianátok gyártásánál spontán vagy tervezett módon kialakuló karbodiimid, a foszgénezési eljárás során karbamid jelenlétében, mellékreakciók lejátszódásának nyit lehetőséget. A melléktermékek közül az egyik kiemelten vizsgált, a karbodiimid és a foszgén addíciós terméke, az N-(C-kloro-N-fenilkarbonimidoil) -N-fenilkarbamoil-klorid (később: foszgén-addukt), mely a technológia további lépéseiben termikusan bomlik. Kutatásom ennek a karbodiimid alapú terméknek a kialakulását és a termikus stabilitását hivatott vizsgálni.

Dolgozatomban ismertetem a foszgén-addukt modell vegyület előállításának módját és folyamatát, laboratóriumi körülmények között, ám bemutatom a kialakulását ipari körülmények között is, valamint részletezem a modell vegyület azonosítására szolgáló lehetőségeket. Feltérképezem a termikus bomlás útvonalait, illetve a bomlástermékek hatását az izocianát termelési láncra nézve. Ismertetem az általam kifejlesztett analitikai módszert, mely az addukt bomlásának nyomon követéséhez szükséges.

Ipari szempontból releváns a foszgén-addukt molekula termikus stabilitásának vizsgálata, mert a bomlása során képződő diklórimin, hő hatására az izocianáttal egy izocianidot képez, két klórgyökkel. A klórgyök az izocianátról hidrogént leszakítva savasságot okoz a mintában, emellett a H-donor izocianáton kinodiális szerkezet alakul ki, ami feltételezhetően a színváltozást okozhatja, ugyanis amíg az aromás rendszereknek jellemzően az UV tartományban van fényelnyelésük, addig a kialakult kinodiális szerkezetű molekulát már a látható fény is tudja gerjeszteni. Az addukt termikus stabilitását és bomlástermékeit vizsgálva, ezen feltételezéseket tudom alátámasztani. Emellett célom a jövőben, a foszgén-addukt bomlási kinetikájának, és a bomlásához szükséges aktiválási energiának a meghatározása.

Kutatásom teljeskörűen megalapozza a jövőbeli terveimet, melyek között szerepel a bomlási kinetika kimérése, és a termikus bomlás aktiválási energiájának meghatározása kísérleti, illetve elméleti számításos kémiai úton. Kutatómunkám eredménye sokban befolyásolja az izocianát előállításához szükséges optimális paraméterek meghatározását, így javítva a termék minőségét, miközben az energiafelhasználás potenciálisan csökkenthető a gyártás során, ezáltal is környezetbarátabb terméket létrehozva.

Rövidítésjegyzék

CCC	kloroformamidin-N-karbonil-klorid
CDI	difenil-karbodiimid
FIC	fenil-izocianát
MDI	metilén-difenil-diizocianát
MDA.....	metilén-dianilin
MPPO	3-metil-1-etil-3-foszfórolén-1-oxid katalizátor
NCN.....	karbodiimid funkciós csoport
NCO.....	izocianát funkciós csoport
ODCB	orto-diklórbenzol
Phg.....	foszgén
Phg-add.....	foszgén-addukt, N-(C-kloro-N-fenilkarbonimidoil) -N-fenilkarbamoil-klorid
TDI	toluol-diizocianát
UTI	1,3-difenil-4-(fenilimino) -2-uretidinon, a FIC és a CDI uretonimin funkcióval rendelkező terméke

Bevezetés

Napjaink egyik legjelentősebb polimer terméke a poliuretán, melynek minősége rendkívüli mértékben függ az alapanyagául szolgáló izocianát, MDI (metilén-difenil-diizocianát) minőségétől is. Az MDI gyártása során számos technológiai körülmény és lépés az, ami elvezet a felhasználásra alkalmas termékig. A gyártástechnológia során képződő melléktermékek befolyásolják a termék tulajdonságait, így fontos a kialakulásukat visszaszorítani, megakadályozni. A vásárlók, akik alapanyagul MDI-t vesznek, specifikusan vizsgálnak több paramétert is, többek között az anyag viszkozitását, savtartalmát, színét, NCO csoportok számát, és a dimer-arányt. Ugyanis ezek, közvetett módon hatással lesznek az általuk gyártott termékek milyenségére is. [1][2]

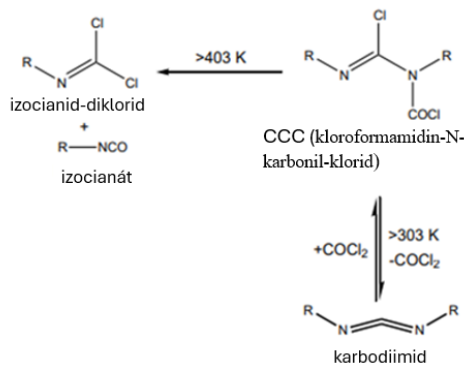
Kutatásom során a foszgénezési eljárás közben kialakuló melléktermék képződésének módját és bomlásának a hatását fogom vizsgálni. A foszgén-addukt képződésének és a reakció mechanizmusának részletes vizsgálata, valamint a vizsgált melléktermék termikus bomlási útvonalaának feltérképezése jelentősen hozzájárul az ipari technológia optimalizálásához.

Az izocianátok gyártásuk közben spontán, illetve a termékek felhasználása előtt tervezett módon funkcionálizálódhatnak karbodiimidekké. A karbodiimidek keletkezhetnek termikus és katalitikus úton. A karbodiimid a foszgénező reaktorban kialakítja a foszgén-adduktot, mely a technológia további lépései során bomlik, így rontva a főtermék színét, ezáltal a minőségét.

Célkitűzés

Korábbi kutatásom során elvégzett kísérletek révén megállapítottam, hogy a BorsodChem által gyártott prekursor MDI színe, azaz L/a/b indexe a hőmérséklet hatására romlik, és ezzel párhuzamosan a savtartalma pedig növekszik akár több 10 ppm-el. Ebből a megállapításból kiindulva feltételeztem, hogy a színváltozást, valamely ppm-tartományban jelenlevő molekula fogja okozni.

Hosszas irodalomkutatás után találtunk egy cikket (*The Investigation of a Side Reaction Leading to Colour Formation in a Polyurethane Production Chain*, **PhD Thesis** (2018), **June Callison**), mely szerint létezik egy addíciós molekula, kloroformamidin-N-karbonil-klorid (CCC), mely karbodiimidből keletkezik foszgézés hatására (lásd: 1.ábra). [3]



1. ábra: Az izocianátban színváltozást okozó melléktermék keletkezése[3]

Megvizsgálva az üzemeltetési paramétereket, eljárásokat, arra jutottunk, hogy van relevanciája a feltételezésnek, miszerint ez a vegyület (1.ábra: CCC) a felelős az esetlegesen előforduló, nemkívánt színjelenségekért a prekursor MDI-ben.

Mivel a technológiában lejátszódó folyamat komplex, kerestem egy modell vegyületet, amivel egyszerűen lehet szemléltetni a lejátszódó reakciókat. Így esett a választásom a fenil-izocianátra, amiből már korábbi kutatásaimnak köszönhetően biztosan tudok difenil-karbodiimidet preparálni, melynek a foszgézésével feltételezhetően megkapjuk az addíciós molekulát, az N-(C-kloro-N-fenilkarbonimidoil)-N-fenil-karbamoil-kloridot (későbbiekben: foszgén-addukt). Erről IR spektroszkópia segítségével fogok tudni meggyőződni.

Megterveztem a fent említett foszgén-addukt molekula preparatív úton történő előállítását, valamint az azonosításához szükséges analitikai módszereket. Vizsgáltam a termikus stabilitását ennek a molekulának, a feltételezett bomlási útvonalakat feltártam, majd

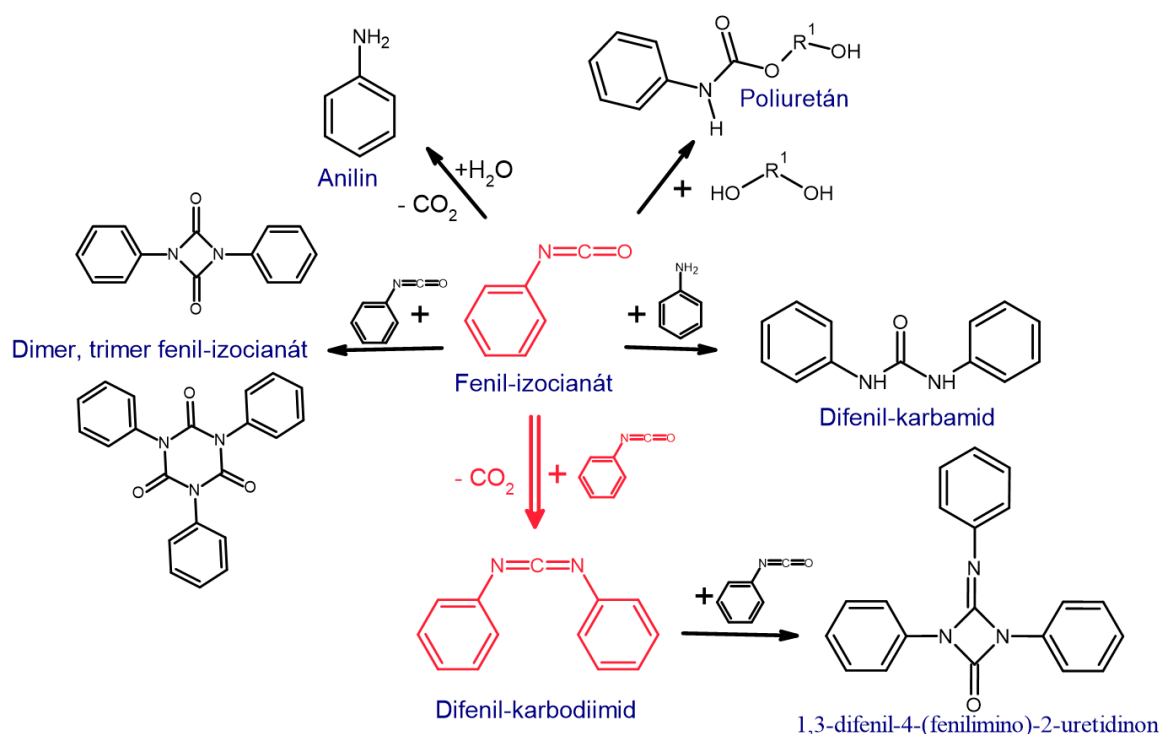
analitikai módszert fejlesztettem a későbbiekben elvégzendő bomlási kinetika megállapításához.

Dolgozatomban a célkitűzésben vázolt folyamatokat szeretném bemutatni.

Irodalmi áttekintés

Az izocianátok

Az aromás izocianátok a poliuretánok fő alapanyagai. Az izocianát megnevezés, olyan szerves vegyületeket foglal magába, melyek $-N=C=O$ funkciós csoporttal rendelkeznek. Két NCO csoport esetén diizocianátokról beszélünk. Diizocianátok közül a legnagyobb ipari jelentőséggel az MDI és a TDI bírnak. Főként ezeknek az alapanyagoknak az izomerjeiből készítik a poliuretánokat. A legnagyobb volumenben gyártott izocianátok az MDI és a TDI, amik a Wanhua-BorsodChem Zrt. vegyipari cég által is gyártott alapanyagok. Az 1949-ben alapított gyár az 1990-es években bővült, ekkor kezdték meg az izocianátok gyártását. Először az MDI gyártásába kezdtek, ezt követte a 2000-es években a TDI termelése, így jelent meg a poliuretánok alapanyagául szolgáló termékcsalád a termékpalettán. [2]



2. ábra: Fenil-izocianát reaktivitásának áttekintő ábrája

Az NCO-csoportban kumulált kettős kötések vannak, ahol a nitrogén és az oxigén elektronszívó hatása miatt, a szénatom parciálisan pozitív töltésű lesz, így jó célpont nukleofil támadó csoportok számára. Emiatt az izocianátok jellemzően nagy reaktivitásúak, önmagukkal és vízzel (illetve más nukleofilekkel) is reakcióba lépnek (2.ábra), ezért különösen nagy odafigyelést igényel az izocianátokkal történő munkavégzés. Emiatt az izocianátok gyártásuk közben spontán,

illetve a termékek felhasználása előtt tervezett módon funkcionálizálódhatnak karbodiimidekké. [4][5]

A karbodiimidek

A karbodiimidek olyan $R_1-N=C=N-R_2$ szerkezetű vegyületek, amelyek keletkezhetnek termikus és katalitikus úton. Ezen vegyület nagyban módosítja a belőle képződő poliuretán jellemző fizikai tulajdonságait, főként a termék hőkapacitását és a szakítószilárdságát. A karbodiimideket a textil-, kozmetikai- és élelmiszeriparban is használják térhálósító szerként, hogy javítsanak a termékek tartósságán, vízállóságán. [6] Emellett nagy jelentőségük van a gyógyszeriparban is, mivel irányított peptid- és fehérjeszintézisekhez aktiválócsoporthoz használják. [7][8] A modifikált MDI a monomer MDI-ből képződött karbodiimid-uretonimin csoportot tartalmazó izocianát. A modifikálás célja a termék kezelhetőségének javítása és/vagy új tulajdonságokkal rendelkező poliuretánok előállítása.[9]

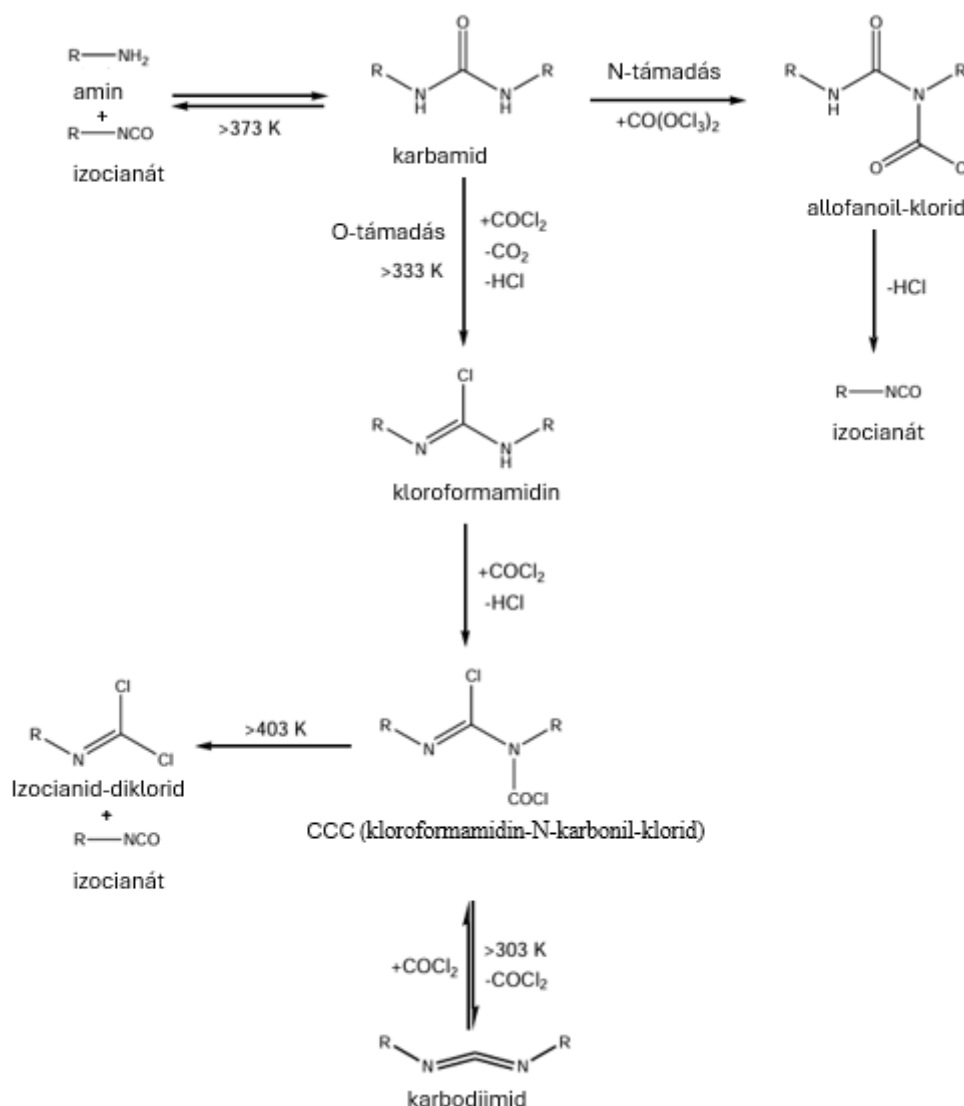
A foszgén-addukt

A poliuretánok ipari gyártásában értékes alapanyagnak számító termék izocianátok minőségét kedvezőtlenül befolyásolják a nyomnyi mennyiségű szennyeződések, melyek akár színesedést is okozhatnak. A szintézislánc egyik nemkívánatos mellékterméke, a foszgénezés során keletkező foszgén-addukt bomlásából eredő diklórimin (4.ábrán: *fenil-karbilamin-klorid*).[10]

Az alábbi reakciómechanizmusban látható (3.ábra), hogy az oxo-enol tautomériával rendelkező karbamidnak az enol tautomere reagál a foszgénnel, ami hatására kloroformamid keletkezik. Ez a molekula további foszgénnel reagálva alakít ki karbodiimidet, amiből lesz végül a foszgén-addukt molekula. Az MDI színesedése karbamid jelenlétére utalhat, amiből mellékreakciókon át alakul ki a korábban említett addukt. [3]

A gyártástechnológia során kifejezetten fontos tisztában lenni a karbamidtartalommal, ugyanis két forrásból származhat. Első karbamidforrás az izocianát és az amin reakciója. Ez talán elkerülhetetlen egy gyártásfolyamat során. A második, és a problémásabb, ha ezt a karbamidforrást a víz okozza. Az izocianátgyártás során, a foszgénezési reakcióban HCl gáz keletkezik, így az, amikor vízzel találkozik sósav lesz belőle. A száraz HCl nem okoz korróziót, ellenben a sósavval, ami ezáltal megkárosítja a berendezéseket, így ronthatná a termelés minőségét, amennyiben erre nem figyelnének. A cserére szoruló berendezések, eszközök költsége sem lenne elhanyagolható.

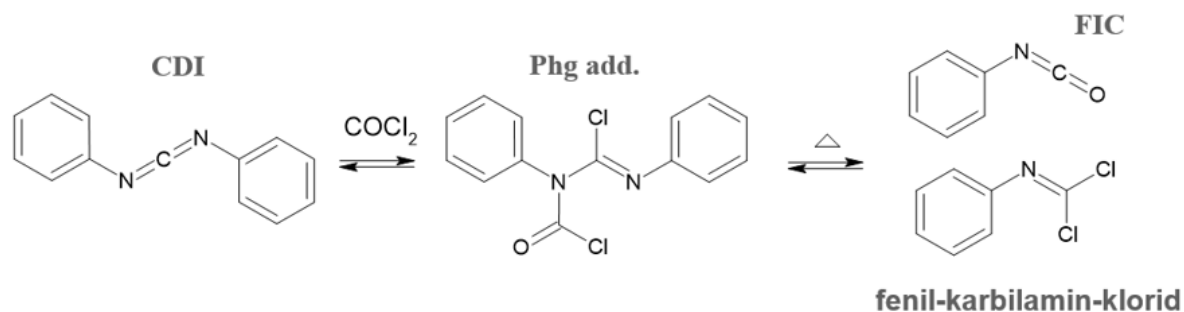
Ennek a problémának a megelőzésére biztosít megfelelő monitorozási lehetőséget az izocianát színének vizsgálata. Emiatt fontos tisztában lenni a színhatást befolyásoló mechanizmusokkal, tényezőkkel. Kutatásom erre szolgál. [11]



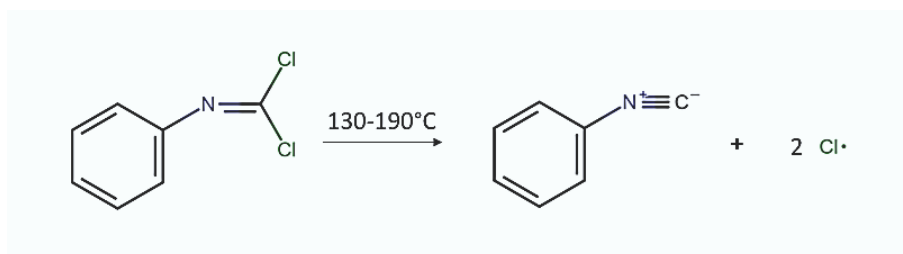
3. ábra: Mechanizmus - izocianáttól az izocianátig [3]

Az izocianátból spontán/tervezett módon funkcionálizálódott karbodiimid a foszgézési eljárás során foszgén-adduktot képez, mely a technológia következő lépései során a magas hőmérséklet hatására bomlik. A foszgén-addukt bomlása $130-190^\circ\text{C}$ -on a legjellemzőbb, és két irányba történhet. Ezt mutatja be a 4. ábra. Az egyik út az, amely során szétesik a kiindulási karbodiimide és foszgénre, a másik út pedig, amikor izocianát és fenil-karbilamin-klorid (később: diklórimin) keletkezik. Az addukt és a polimer izocianát közötti reakció HCl -eliminációs reakció, mely során keletkeznek a színesedést okozó komponensek. A diklórimin magasabb hőmérsékleteken tovább bomlik, így keletkeznek a rendszerben a klórgyökök (5.ábra), amelyek az

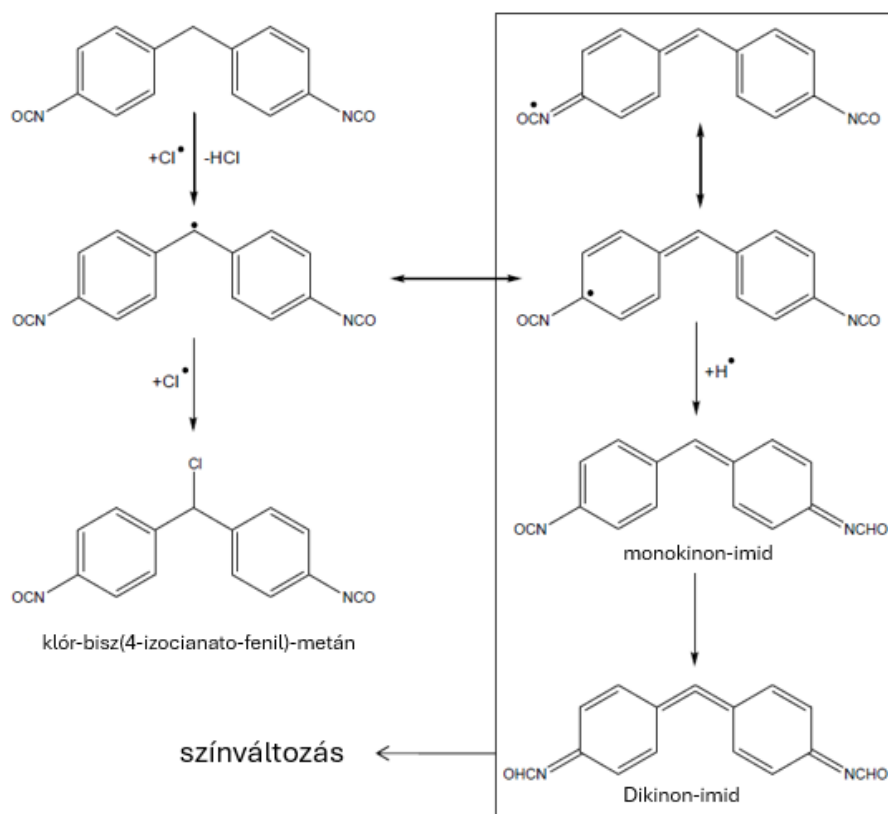
izocianátokról hidrogént lehasítva képeznek HCl-t. A H-donor izocianáton pedig kinodiális szerkezet alakul ki (6.ábra). [3]



4. ábra: A foszgén-addukt keletkezése, bomlása [3]



5. ábra: A diklórimin bomlása, a klórgyökök keletkezése



6. ábra: A kinodiális szerkezet kialakulása az izocianáton

A foszgénezési eljárás

Az MDI gyártásában kulcsszerepet játszik a foszgénezési eljárás, amelyben az MDA-t (metilén-dianilin) foszgénnel reagáltatják, hogy előállítsák a kívánt izocianát funkciós csoportokat. A foszgén (COCl_2), amely klór és szén-monoxid reakciójával keletkezik aktív szén katalizátor jelenlétében, erősen reaktív és mérgező, ezért szigorú biztonsági és zárt rendszerek szükségesek a használatához. [12]

Az ipari foszgénezési reakció $50\text{--}150^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten zajlik, mivel ennél magasabb hőmérsékleten a foszgén visszaalakulhat szén-monoxiddá és klórrá. Az ipari reaktorok jellemzően foszgén-többletet alkalmaznak, körülbelül 6:1 vagy 8:1 mólarányban a poliaminhoz képest, hogy maximalizálják a reakció hatékonyságát. A reakció pontos hőmérséklet- és időbeli szabályozása elengedhetetlen ahhoz, hogy elkerüljék a nem kívánt mellékreakciókat. [13]

A biztonság érdekében a legtöbb üzem a foszgént helyben állítja elő és használja fel, zárt rendszerekkel és semlegesítő berendezésekkel a véletlen kibocsátás kezelésére. Továbbá a foszgénező egységek gyakran újrahasznosító rendszerekkel működnek együtt, amelyek kezelik a melléktermékeket (például a sósavat), így növelve az eljárás hatékonyságát és biztonságát. [13] A BorsodChem-nél foszgénezési eljárás során alkalmazott összes Cl_2 , hulladékkezeléssel sósavként távozik az MDI technológiából, és átvezetik a PVC gyártási technológiai egységhez, ahol alapanyagként használják fel, ezáltal is csökkentve a gyártás ökológiai lábnyomát.

A foszgénezési eljárás döntő szerepet játszik a kívánt MDI-izomerek előállításában. A keletkező terméket további tisztítási lépések során finomítják, hogy tiszta MDI-t vagy annak különböző poliuretán alkalmazásokra módosított változatait nyerjék. Az alkalmazott oldószert, az ODCB-t is fontos visszanyerni, ugyanis ez biztosítja az előállítási reakciónak a közeget, így ezt újból visszavezetik a rendszerbe. A feleslegben alkalmazott foszgént is vissza kell forgatni, de előbb szükséges elválasztani a HCl -től. A sósav tisztítás után tovább áramlik egy másik gyártástechnológiába, ahol alapanyagként alkalmazzák. A reaktorok és a foszgénkezelés folyamatos fejlesztései javítják a termelés hatékonyságát és biztonságát, különösen azokban a régiókban, ahol az MDI iránti kereslet folyamatosan nő, mint például Kelet-Ázsiában és a Közel-Keleten, ahol az építőipar és a gyártás növekvő igénye áll a háttérben. [14]

A téma kidolgozása

Modell vegyület azonosításának lehetőségei – analitikai módszerek

Analitikai módszerek

Ahhoz, hogy a későbbiekben a foszgén-addukt pontos bomlási kinetikáját meg tudjam majd határozni, szükség lesz egy kvantitatív analitikai módszer kidolgozására, mely segítségével azonosítani tudom a minták összetételét. Ehhez infravörös spektroszkópiát választottam, ugyanis a kísérlet során keletkező molekulák mind szelektívek egy-egy frekvenciatartományra nézve, így jól elkülöníthetők.

FT-IR

Az infravörös spektroszkópia egy analitikai módszer, amely az anyagban található funkciós csoportok detektálása által ad minőségi információt a vizsgált mintáról. Az IR fény jellemzően a polarizált kötésekkel lép kölcsönhatásba, így az adott vegyület kötései más-más rezonanciafrekvencián fognak gerjesztődni, attól függően, hogy adott kötésnek mekkora a rá jellemző dipólusmomentuma. Ezeket a kötésre jellemző frekvenciákat vegyértékrezgésnek nevezzük, amelyek az FTIR spektrumokon $1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkeznek. Az IR spektrumon a vegyértékrezgésekre a forgási átmenetek is szuperponálódnak. Ezt az IR foton-anyag kölcsönhatást egy detektor segítségével követjük, így összemérhető a kibocsátott és a visszaérkezett energiák differenciája, ami az adott kötésekre jellemző lesz. Adott funkciós csoportokra eltérő vegyértékrezgések a jellemzőek, ez megfigyelhető az 1. táblázatban. [15]

1. táblázat: Vizsgált funkcióscsoportokra jellemző vegyértékrezgések

Funkciós csoport	Jellemző rezonanciafrekvencia hullámhossza
$\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (izocianát)	$\sim 2250\text{ cm}^{-1}$
$\text{N}=\text{C}=\text{N}$ (karbodiimid)	$\sim 2140\text{ cm}^{-1}$
$\text{C}=\text{O}$ (karbonil)*	$\sim 1755\text{ cm}^{-1}$

*a foszgén-adduktra jellemző funkciós csoport

Egy minta fizikai jellemzőihez mérten többféle feltétet is alkalmazhatunk az IR készüléken. A mintahordozónak az IR-tartományban ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) optikailag átlátszónak kell lennie. Az olyan alkali-halogenidek, mint a káliumbromid (KBr) nagyon magas áteresztőképességű hordozóként szolgálnak. [16] Kísérleteim során a folyékony halmazállapotú mintáim detektálására ATR feltétet és KBr küvettát alkalmaztam.

Az ATR a „attenuated total reflection” kifejezés rövidítése, ami annyit tesz: gyengített teljes visszaverődés. Ez egy olyan IR feltét, ami lehetővé teszi a folyékony minták közvetlen spektroszkópiai vizsgálatát. Gyors és könnyen alkalmazható módszer az összetétel detektálására. Mivel a cél nem csak a kvalitatív azonosítás, hanem kvantitatív adatokra is szükségem van, KBr küvettára fejlesztettem ki egy pontos kalibrációt. Az alkalmazott küvetta úthossza $0,068\text{ }\mu\text{m}$, ennek ismeretében nyílik lehetőség kvantitatív meghatározásra is. A küvetta anyaga szintén KBr. A minták pontos koncentrációjának megállapítása érdekében, szükség volt kalibráció készítésére.

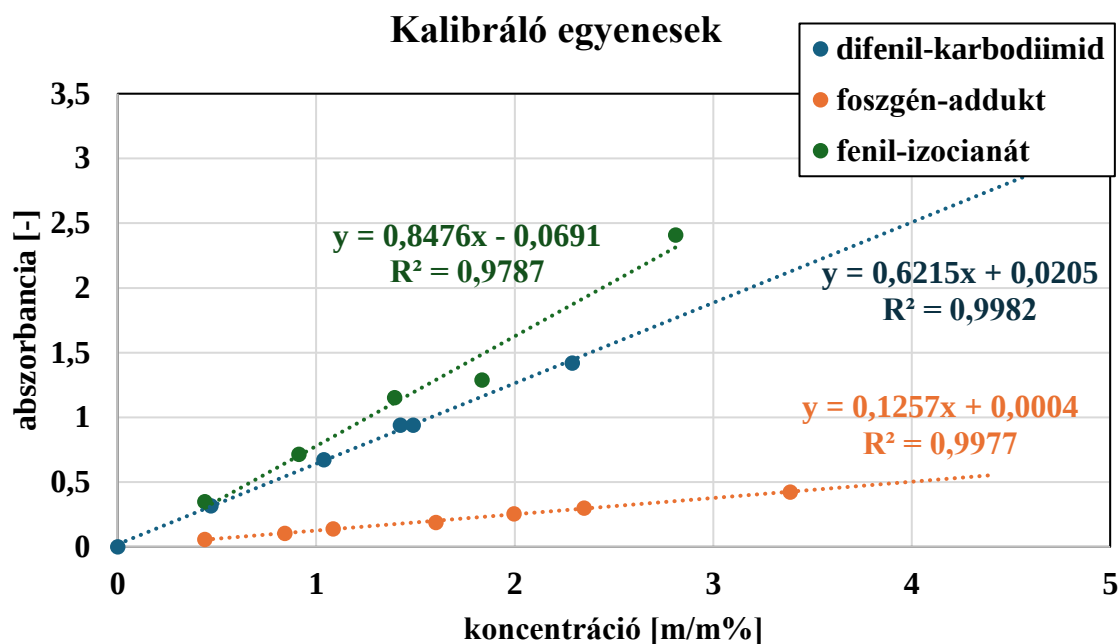
Ahhoz, hogy a későbbiekben pontosan meghatározhatóak legyenek a moláris abszorpciós koefficiensek, szükség van a Lambert-Beer törvény ismeretére, ami a következő:

$$A = \sum_{i=1}^j \epsilon_i \cdot c_i \cdot l$$

ahol A az abszorbancia,
 ϵ_i a moláris abszorpciós koefficiens [$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$],
 c_i koncentráció [mol dm^3],
 l az oldat rétegvastagsága, a fény úthossza [cm]. [17]

1. egyenlet: Lambert-Beer törvény

A standard tisztaságú FIC, és az általam preparált, tisztított és IR-rel azonosított CDI és Phg-add anyagokból, ODCB-ben oldva, kalibráló oldat-sorozatokot készítettem elő. Azért ODCB-t használtam oldószernek, mert a bontási kísérleteket is ebben tervezem elvégezni, ugyanis a célkitűzésem eléréséhez fontos szempont az üzemi körülmények szimulálása. Ahogyan azt majd a későbbiekben részletesen bemutatom, az általam előállított foszgén-addukt toluolban volt oldva, így azt rotadesztillációs készülékkel lehajtottam róla, majd a tiszta adduktot ODCB-ben oldva ismertté vált a pontos koncentrációja. IR spektroszkóp segítségével győződtem meg arról, hogy az előállított vegyület valóban foszgén-addukt funkciós csoportot tartalmaz, valamint az anyag tisztaságáról is visszajelzést adott. A kalibráló egyenesek lefutását az 7. ábra mutatja be.



7. ábra: Kalibráció IR követés mérésekhez

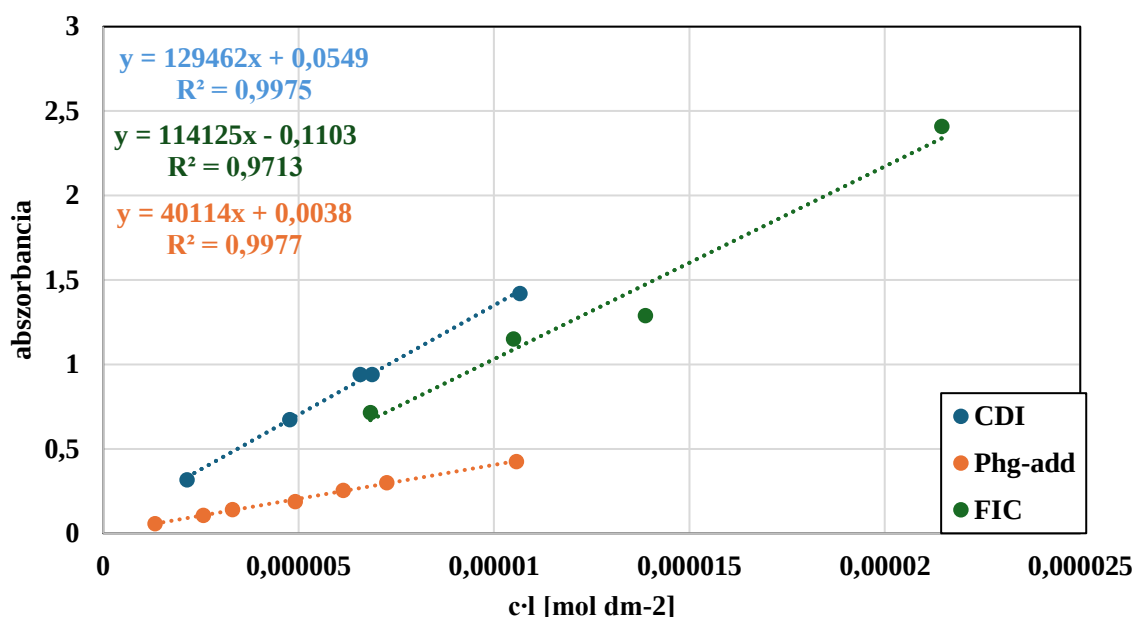
A kalibráció elkészítése után validáló oldatokkal visszaméréseket végeztem, annak érdekében, hogy meggyőződjek a módszer helyességéről, ami nagyjából 2 %-os hibával adta vissza a validáló oldatok koncentrációit. A validálást mindhárom vegyület esetén elvégeztem, a 2. táblázatban látható módon. Az ismert valós koncentrációkat összehasonlítottam a kalibráló egyenes egyenletéből számított koncentrációkkal, és hibaszázalékot vontam.

2. táblázat: Validálás difenil-karbodiimid kalibrációra

valós koncentráció [m/m%]	számított koncentráció [m/m%]	hiba%
0,4691	0,4787	2,00
1,0381	1,0499	1,12
1,4239	1,4795	3,76
1,4878	1,4811	0,45
2,2896	2,2518	1,68

Az egyes vegyületekre vonatkozó abszorpciós koefficiensek értékét könnyen meg lehet határozni úgy, hogy egy diagramon az abszorpciót ábrázolom az úthossz és a koncentráció

szorzatának függvényeként. A felvett görbe egyenest fog adni, melynek egyenlete a Lambert-Beer törvénnyel (1.egyenlet) azonos, így a meredeksége a moláris abszorpciós koefficiens.



8. ábra: Moláris abszorpciós koefficiens meghatározása

A 8. ábrán lévő diagramhoz a kalibrációnál felvett adatokat alkalmaztam. Az x tengelyen szerepel a küvetta úthosszának (0,068 μ m), és az egyes abszorbancia értékekhez tartozó koncentráció értékeknek a szorzata. A kalibráció tömeg%-os értékeit átszámoltam pontos koncentráció adatokra [mol/dm³]. Az egyenesekről leolvasható az iránytangensük, azaz az egyes anyagokra vonatkozó moláris abszorpciós koefficiens értéke. (3.táblázat)

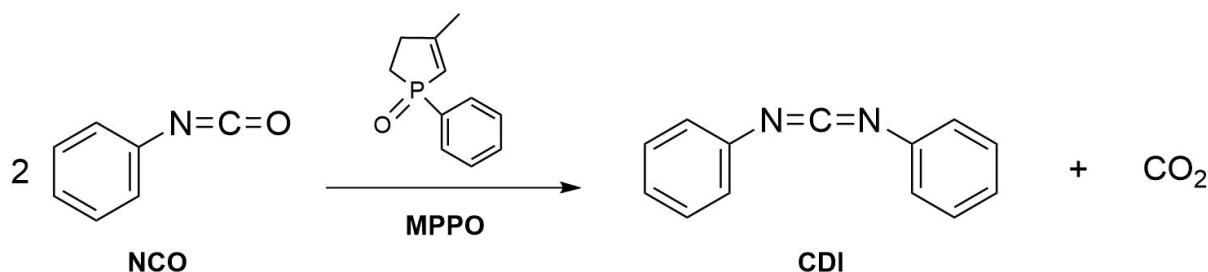
3. táblázat: Moláris abszorpciós koefficiensek

vegyület	ϵ [mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹]
CDI	129 462
Phg-add	40 114
FIC	114 125

Difenil-karbodiimid preparálása

A foszgén-addukt előállítási és bontási kísérlet megtervezése egy precíz folyamat volt, mely a kiindulási anyag preparálásától kezdődött. A difenil-karbodiimidet fenil-izocianátból állítottam elő, MPPO katalizátor (3-metil-1-etil-3-foszfórn-1-oxid) segítségével. A képződés az alábbi reakcióegyenlet alapján történik. (9. ábra) Difenil-karbodiimid preparálása szinte

rutinfeladatnak minősült, ugyanis egy korábbi kutatásom során meghatároztam a laboratóriumi előállításához szükséges pontos receptúrát, valamint a képződési kinetikát és aktiválási entalpiát is kimértem gázbürettás módon, illetve elméleti kémiai számítások által, mely kutatásból cikk is született. [18]



9. ábra: Reakcióegyenlet - Difenil-karbodiimid

A melléktermékképződés megakadályozása érdekében, nem a fenil-izocianát oldatot melegíttem egy köpenyes reaktorban, hanem az összes oldószerben oldott MPPPO katalizátort, majd, amikor elérte az oldat a kívánt reakcióhőmérsékletet, hozzáadtam a fenil-izocianátot úgy, hogy arra nézve 20 m/m%-os legyen a reakcióelegy. A kívánt reakcióhőmérséklet 60 °C, melyen 2 órán át kevertettem az elegyet. Az oldószer jelen esetben toluol volt, mivel a szintézist követően fontos eltávolítani az elegyből a vízzel oldható katalizátort, ami a toluolnak köszönhetően egy egyszerű extrakciós folyamat. Mivel az MPPPO katalizátor higroszkópos jelleggel bír, így előnyös a vizes extrakció. Ráadásul toluolban kedvezőtlenebb az oldhatósága ennek az anyagnak, mint vízben (*Mellékletek*). Ahhoz, hogy majd a későbbiekben előállított modell vegyületünkkel minél hitelesebben tudjuk szimulálni az üzemi körülményeket, fontos minden olyan tényezőt kizárni, ami módosítaná azt, ezért volt olyan fontos a katalizátor eltávolítása a kiindulási anyagból, a difenil-karbodiimidből, a foszgén-addukt előállítása szempontjából.

A 9. ábrán bemutatott CDI preparálásához felhasznált reagenseket, katalizátort, oldószereket, a *Mellékletekben* sorolom fel. A reakcióegyenletben szereplő anyagok tisztaságát és származási helyét is szintén az említett mellékletben mutatom be.

Foszgénoldat előállítása

A foszgénézési eljárás közel sem veszélytelen folyamat, ezért biztonsági és kényelmi szempont miatt is, nem gázpalackból, direkt módon foszgéneztem a CDI-t, hanem előállítottam egy foszgénos oldatot. Az eljárás során végig elszívófülke alatt dolgoztunk. Ehhez egy olyan üzemi mintát választottam, aminek ~3%-os a Phg-tartalma. Ezt fagyasztoóban tároltam, annak érdekében, hogy ne történjen koncentrációváltozás, és csak a beadagoláskor vettem ki csupán. A kísérlethez

használt berendezést a 10. ábra szemlélteti. Az üzemi mintát egy három nyakú gömblombikban melegítettem, nitrogénárammal és hőmérővel ellátva. Elkezdtem melegíteni, egészen 100 °C-ig. Ekkor forrt ki a mintában levő foszgén. Ezt nitrogén gázzal kihajtva, egy 3-5 °C-ra hűtött toluolos gázmosóban nyelettem el. Azért toluolt választottam, mert a foszgént jól, a HCl-t viszont rosszul oldja. A toluol hűtésére azért van szükség, mert a foszgén forráspontja 7,8°C fokon van, így az alatt tartva folyékony halmazállapotú, ezzel a toluolba történő beoldását segítetttem elő. A toluolos edény



10. ábra: Foszgénes toluol oldat készítése

vezettem, így megakadályozva a foszgénfelesleg, illetve a sósavgáz távozását a légterbe. A foszgén desztillációt akkor tekintettük teljesnek, amikor a forralt üzemi minta hőmérséklete elkezdett 110-120°C fokra emelkedni, ekkor leállítottam a kísérletet. A kész foszgénes toluol oldat foszgéntartalmát nátrium-jodiddal elreagáltatva, nátrium-tioszulfátos titrálás segítségével határoztam meg: 3,42 m/m%. Ezt a toluolt fagyasztoóban tároltam a felhasználásig, azért, hogy oldott állapotban tartsam benne a foszgént, minél kevesebb kipárolgási veszteség mellett.

Foszgén-addukt előállítása

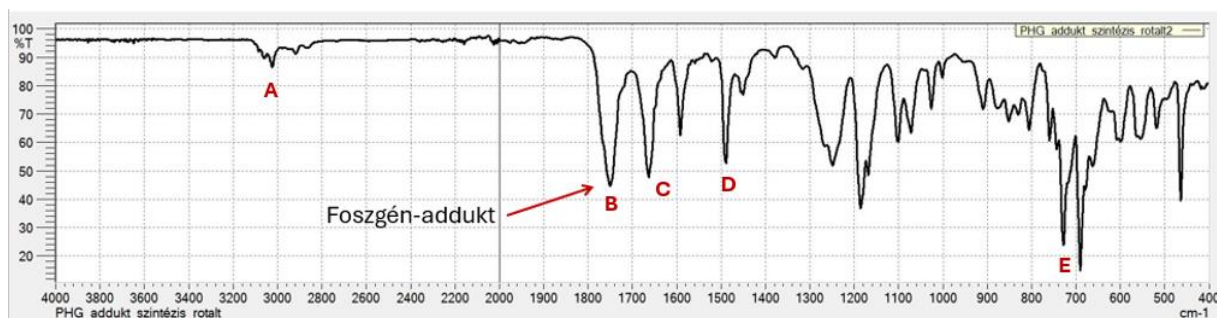
A foszgén-addukt előállításához egy négy nyakú gömblombikra volt szükség, amibe N₂ atmoszféra érdekében gázbevezetést, egy hőmérőt, reflux hűtőt, és egy kerülőutas csepegtetőt helyeztem el (11. ábra). A foszgénes toluolt a lombik belsejébe töltöttem, és a lombikot jégfürdőben tartottam a kísérlet teljes ideje alatt. A csepegtetőbe töltöttem a toluolban oldott CDI-t, majd hűtés és kevertetés mellett lassan beleengedtem a tartalmát a lombikba. Egy addíciós reakció történik, ami pillanatszerű változásként következik be. Az addig



11. ábra: Foszgén-addukt előállítása

áttetsző foszgénos toluol oldat a CDI-vel történő reakció hatására sárgulni kezdett. A reakció exoterm, a hőmérőn mért hőmérséklet lassan kúszott fel.

A reakció lejátszódását IR spektroszkópon ATR feltétellel követtem nyomon. Eltűnt a CDI-re jellemző karakterisztikus rezgés (2140 cm^{-1}), és megjelent egy, a karbamil csoportra jellemző vegyértékrezgés 1755 cm^{-1} -nél. A 12. ábrán a tiszta addukt spektruma szerepel transzmittanciában, ahol különféle deformációs rezgések is megjelennek. Az aromás rendszerek esetén, az aromás C-H deformációs rezgései monosubsztitúciós aromás rendszereknél $690\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ -nél (E), illetve $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ -nél (A) jelentkeznek. Az aromás C=C vegyértékrezgések általában $1450\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ között vannak, az alábbi spektrumon pontosan 1500 cm^{-1} -nél (D). A C=O kötéstípusra jellemző vegyértékrezgések $1740\text{--}1815\text{ cm}^{-1}$ között várhatóak, nálam ez 1755 cm^{-1} -nél látható (B), ez lesz jellemző a foszgén-adduktra, az alkalmazott rendszerben szelektíven csak erre a molekulára. Található még csúcs 1660 cm^{-1} -nél is (C), ez a C=N kötésre jellemző rezonanciafrekvencia, melynek általános tartománya $1620\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$.

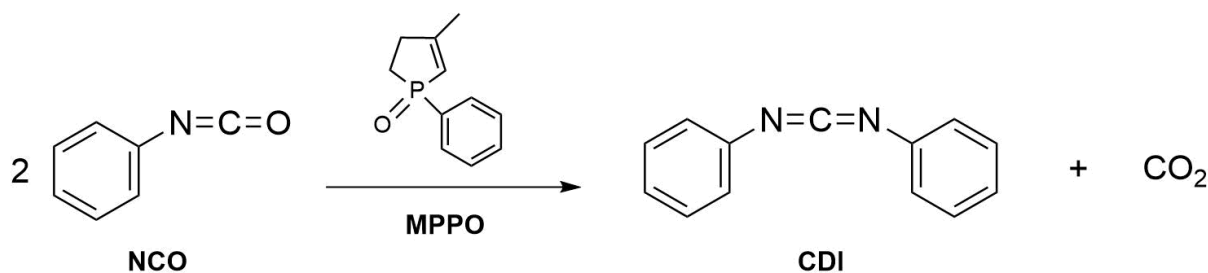


12. ábra: tiszta foszgén-addukt preparátum

Az elkészült elegyről lepároltam a toluolt, és a tiszta addukt terméket ODCB-ben oldottam, ugyanis a bontási kísérletekhez ezt az oldószert fogom alkalmazni, a magas forráspontja miatt és az üzemi paraméterek modellezése érdekében. Az elkészült törzsoldatot hűtőszekrényben tároltam, így megelőzve az addukt visszaalakulását, illetve esetleges polimerizálódását.

4. táblázat: Difenil-karbodiimid preparálása

	Molekulatömeg [g/mol]	Bemért tömeg [g]	Anyagmennyiség [mmol]
FIC	119,12	15,0500	126,34
MPPO	114,13	0,3042	2,67
Toluol	92,14	60,0892	652,15

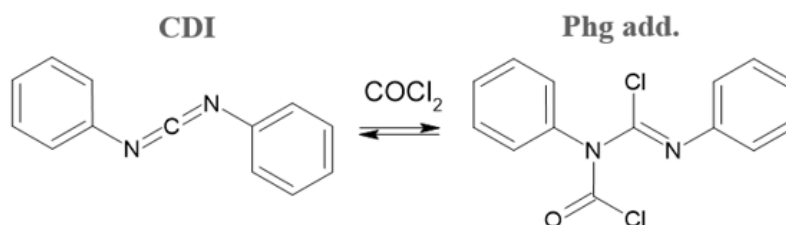


0,1263 mol FIC-ből keletkezhet: 0,0632 mól CDI, azaz **12,27 g**, mivel $M_{\text{CDI}}=194,24 \text{ g/mol}$.
 Keletkezett: **10,7832 g CDI**

Termelés: 87,88 [%]

5. táblázat: Foszgén-addukt preparálása

	Molekulatömeg [g/mol]	Koncentráció [m/m%]	Bemért tömeg [g]	Anyagmennyiség [mmol]	Felesleg [%]
CDI oldat	194,24	20,20	53,20	55,32	-
PHG oldat	98,92	3,42	210,16	73,19	32,30



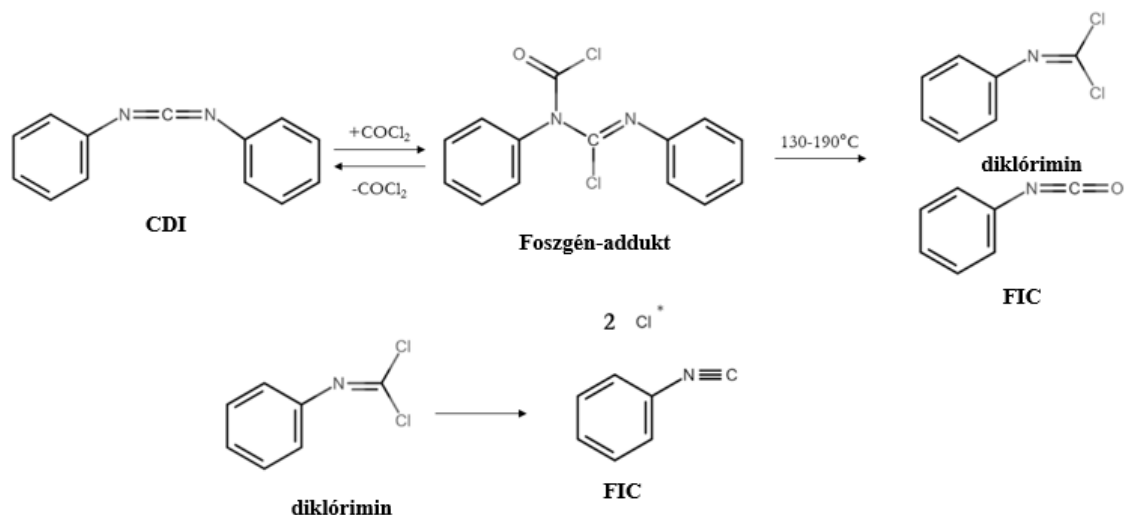
55,32 mmol CDI-ből keletkezhet: 55,32 mmol PHG-addukt, azaz **16,21 g**, mivel $M_{\text{PHG-addukt}}=293,15 \text{ g/mol}$. Keletkezett: **15,88 g PHG-addukt**

Termelés: 97,96 [%]

Foszgén-addukt bontása

A foszgén-addukt bomlása két irányba is történhet (13. ábra). Egyik útja az, hogy visszabomlik karbodiimiddé és foszgénné, másik út pedig az, hogy hőmérséklet hatására FIC-re és diklóriminre bomlik. Ipari szempontból azért releváns számunkra ezen molekula bomlásának vizsgálata, mert ha főként az izocianát irányába történik a bomlás, a mellette képződő diklórimin, hő hatására az izocianáttal egy izocianidot ad két klórgyökkel. A klórgyök az izocianátról

hidrogént leszakítva savasságot okoz a mintában, emellett a H-donor izocianáton kinodiális szerkezet alakul ki, ami feltételezhetően a színváltozást okozhatja, ugyanis amíg az aromás rendszereknek jellemzően az UV-tartományban van fényelnyelésük, addig a kialakult kinodiális szerkezetű molekulát már a látható fény is tudja gerjeszteni. A diklórimin termikus bomlását korábban az 5. ábrán is szemléltettem. A termikus bomlás izocianid-dikloridokra nem kifejezetten egy ismert reakciómechanizmus. A bontási kísérleteimmel az eddig ismertetett feltételezéseket tudom alátámasztani.



13. ábra: A foszfén-addukt bomlása

Irodalmi értékek szerint a foszfén-addukt bomlástartománya $130-190^\circ\text{C}$. [10] A kinetikához szükséges próbakísérleteket ezen a bomlástartományom belül végeztem, három ismételéssel hőfokonként. Meghatározott időközönként mintavételekkel követtem a reakció lefutását. A kísérleti berendezést a 14. ábra szemlélteti.

A reakció egy duplikált falú reaktorban történt, melyet olajos termosztáttal tartottam állandó hőmérsékleten. Minden reakcióhőmérsékleten, azonos módon történt a kísérlet kivitelezése:

A termosztátot a megfelelő hőmérsékletre állítottam, majd a reaktorba bemértem 80 ml ODCB oldószert és elindítottam a kevertetést 4,5-es fordulaton. Amikor az oldószer elérte a kívánt hőmérsékletet, a csepegtető adagolón keresztül hozzáadtam 20 ml foszgén-addukt törzsoldatot, így a reakcióelegy 0,5 m/m% lett az adduktra nézve. Azért fontos minél alacsonyabb töménységben dolgozni, hogy megakadályozzuk a melléktermékek képződését, így a későbbiekben egy pontosabb kinetikát tudjunk majd meghatározni. Ekkor indult a stopper, ez a reakcióidő zéruspontja. A reakcióhőmérséklet a beadagolást követően lecsökkent, lévén endoterm reakcióról, bomlásról van szó. A mintavételekhez minden esetben feljegyeztem az aktuális



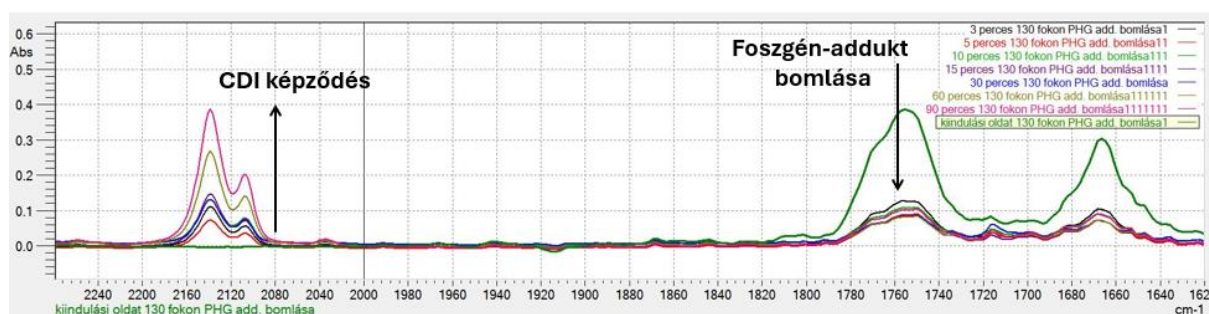
14. ábra: Bontási kísérleti berendezés

hőmérsékleteket is, a későbbi pontos kinetikai számítások érdekében. Természetesen a számításokhoz minden esetben másodperc értékekkel számoltam, ám több esetben inkább a perc értékek ábrázolását választottam, a könnyebb áttekinthetőség érdekében.

A foszgén-addukt 130-190°C-on bomlik, így az első próbakísérletet 130°C-on végeztem. A kísérletet termosztált reaktorban készítettem a korábban leírtak alapján, a 14. ábrán látható módon. A kiindulási oldat 100 ml, az adduktra nézve 0,47 m/m%-os oldat volt. Amint elértem a kívánt hőmérsékletet, vettem egy 0. perces mintát, majd így sorban: 3' ; 5' ; 10' ; 15' ; 30' ; 60' ; 90'. A kísérlet során szemmel láthatóan sötétedett a reakcióelegy az idő előrehaladtával (15.ábra), ám a feltételezéseinkről csak az IR méréseket követően győződhattünk meg teljesen (16.ábra).

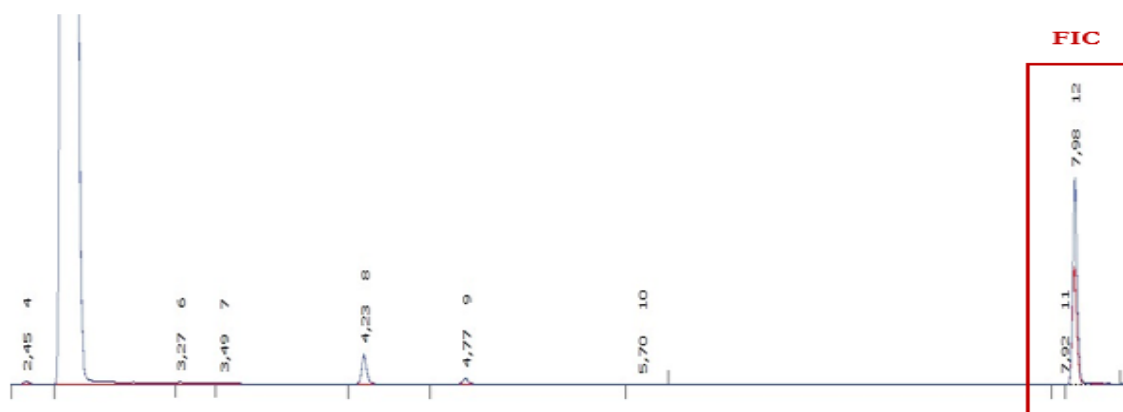


15. ábra: Bontási kísérlet mintasorozata



16. ábra: foszgén-addukt 130°C bomlási IR spektruma

A foszgén-addukt a termikus bontása során nem csak a karbodiimid irányába bomlott, mint ahogyan az a 16. ábrán látható, hanem megjelent az izocianát vegyértékrezgése is az IR spektrumon, ám ennek kisebb volt az intenzitása, így GC segítségével is meggyőződünk a jelenlétéről. Ezt a 17. ábra mutatja be.

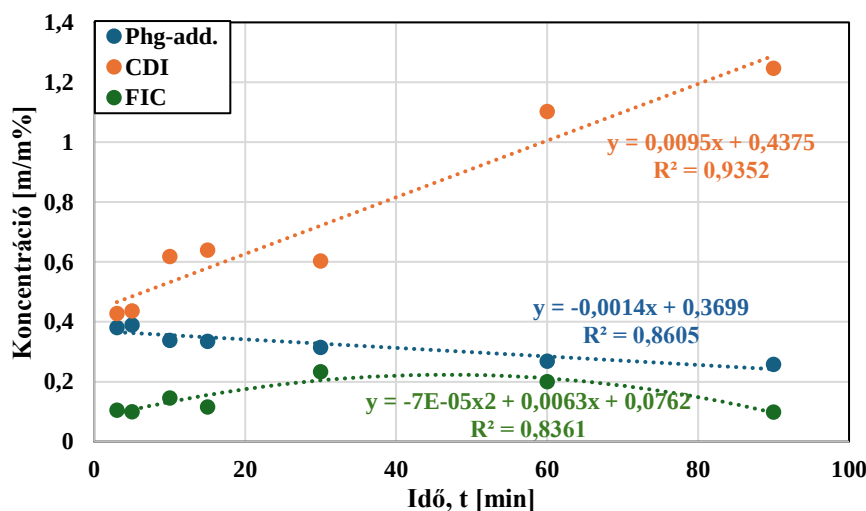


17. ábra: Bomlási minta GC kromatogramja

A FIC jelenléte egyértelműen utal arra, hogy az addukt az izocianát irányába is bomlik, így alátámasztva korábbi feltételezéseinket. Másrészt, ha megnézzük a vett mintáknak a színét, akkor egyre jobban látszik ennek a mintasorozatnak a színmélyülése (15. ábra).

A próbakísérlet nyomon követéseit ábrázolva jó előrejelzést kaptam a későbbi kinetikai kísérletek elvégzéséhez. A lent található diagramon (18. ábra) szemléletesen látható, hogy az addukt mennyisége lineárisan csökken, tehát a bomlás folyamatos. Az is látható, hogy a karbodiimid mennyisége az idő függvényében folyamatosan és lineárisan növekszik, tehát a bomlás a visszaalakulás irányába is biztosan történik. Érdekesebb tendenciát mutat a FIC koncentrációja az elegyben, ugyanis a reakcióidő előrehaladtával elér egy maximumot, majd csökkenni kezd a mennyisége. Ebből arra következtethetünk, hogy elreagál. Mint ahogyan a fejezet elején részleteztem az izocianát a mellette megképződött diklóriminnel elreagálva

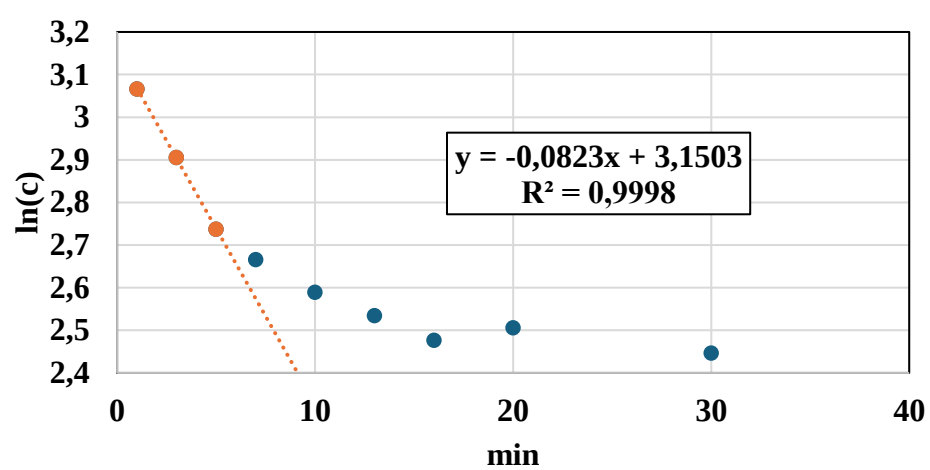
klórgyököket ad, így a savtartalom és a kinodiális szerkezetű izocianát melléktermék képződéshez vezethet. Feltételezhetően ez történik az elegyben.



18. ábra: Bontási próbakísérlet

A próbakísérletet követően már nem volt szükség a reakció teljes végbemenetelére, ugyanis kinetikai számításokhoz majd a kísérletek kezdeti szakaszait célszerű figyelembe venni. Minden további kísérlet során vettem mintát a 0., 1., 3., 5., 7., 10., 13., 16., 20., 30. percben, amiknek a tömegszázalékos koncentrációját az IR spektroszkópiás mérés után, az előzetesen megállapított kalibrációval tudtam meghatározni. A bomlást a foszgén-addukt fogyásán keresztül követtem, így figyeltem a bomlás reakciósebességét. Az IR mérésen kapott értékeket átváltottam tömegszázalékról mmol/dm³-re, és vettem a természetes alapú logaritmusát. A kapott logaritmus értékeket ábrázoltam az idő függvényében. Például az egyik 140 °C fokos kísérlet görbéje a 19.ábrán látható módon alakult.

A diagramról leolvasható, hogy a foszgén-addukt elsőrendű bomlási kinetikát követ, és bár a bomlás két irányba történik, elég az addukt bomlását követni ahhoz, hogy megfelelő kinetikát kapjunk a későbbiekben.



19. ábra: foszgén-addukt bomlásának alakulása 140°C-on

Összefoglalás

A kiindulási anyagot, a difenil-karbodiimidet sikeresen preparáltam fenil-izocianátból, MPPO katalizátor segítségével, oldószerként toluolt alkalmazva. A biztonság megőrzése érdekében, az üzemivel szemben nem direkt, hanem közvetett foszgénezési eljárást alkalmaztam a laboratóriumban. Egy foszgén tartalmú üzemi mintából kihajtottam a foszgént, és átoldottam hűtött toluolba. További CDI tartalmú toluolhoz hozzáadtam az elkészült foszgénes toluol oldatot, amit szintén folyamatos hűtés alatt tartottam. A karbodiimid és a foszgén között lezajlott az addíciós reakció, így sikeresen előállítottam a modell vegyületet: a foszgén-adduktot.

Miután előállítottam direkt módon az üzemi technológiában nyomnyi melléktermékként megjelenő foszgén-adduktot, vákuumdesztilláció segítségével, alacsony hőmérsékleten lehajtottam róla az oldószert, majd az ismert mennyiségű anyagot ODCB-vel elegyítettem. Kalibráló oldatsorozatot készítettem, majd infravörös spektroszkópon, KBr küvettát alkalmazva kifejlesztettem egy analitikai módszert, mely segítségével meg tudjuk határozni egy minta CDI és Phg-addukt tartalmát. Az ODCB-ben oldott foszgén-adduktot vizsgáltam a termikus bomlása szempontjából. Ezen kísérleteket elvégeztem 3 különböző hőfokon, mely eredményeképp látható, hogy van relevanciája későbbi terveimnek, a pontos kinetika kimérésének.

Terveim között szerepel a bomlási kísérletek elvégzése különféle hőfokon, valamint a kísérleti adatokból a bomlási kinetikát megállapítani, és elméleti kémiai úton is meghatározni a bomláshoz szükséges aktiválási entalpia értékét, illetve felvázolni a bomlási sebesség hőmérsékletfüggését, mely segítségével egyértelműen megmondható, milyen változtatás szükséges az üzemi paraméterekben.

Klímaadaptáció

Kiváló minőségű terméket csak kiváló minőségű alapanyagból lehet gyártani. Annak érdekében, hogy magas színvonalú poliuretánt lehessen előállítani, törekedni kell az izocianát minőségének optimalizálására. Kutatásaim során a célom az volt, hogy az izocianát termelésláncban megtaláljam azokat a melléktermékeket, amiknek a helyét lokalizálva optimalizációs feladatokat lehet elvégezni, miközben a termék minősége nem romlik, vagy akár javul. Ez sikerült is. Mind a karbodiimiddel végzett vizsgálatok, mind a foszgén-addukt bomlását vizsgáló kísérletek arra szolgáltak, hogy az ipari gyártás során alkalmazott paramétereket optimalizálva jobb minőséget érhesünk el úgy, hogy a felhasznált energiát csökkentjük. Egy adott folyamategység optimalizálásakor fontos tudni, hogy az üzemeltetési paraméterek változása hogyan hat a termék minőségére, kutatásaim ezt hivatottak vizsgálni, így teret engedve az üzemi körülmények finomítására, a gyártás során alkalmazott kémiai tér jobb megismerésével.

Az általam vizsgált addíciós terméknek a megjelenését az üzemben az egyik foszgénező reaktor hőcserélőjén vettük észre. Kutatásaimat követően ezen a műveleti egységen a hőmérsékletet 10 °C-al csökkentve, elértük azt, hogy kisebb legyen a foszgén-addukt mennyisége, ezáltal a hőcserélőn lévő kirakódásé is. Ennek köszönhetően, nemcsak a foszgén-addukt mennyiségét csökkentettük a termékben, hanem a felhasznált energiamennyiség is csökkent, sőt a kirakódások megszűnésével a hőcserélők termikus ellenállása jóval kisebb lett. Amint a gyártáskörülményeket optimalizáltuk, úgy értünk el jobb termékminőséget, hogy közben az energiafelhasználást csökkentettük, így egy óriási lépést tettünk előre a klímatudatosság szempontjából. Kevesebb energiával tudjuk felfűteni a reaktort, amivel nemcsak energiát, és költséget spóroltunk, hanem a CO₂ kibocsátást is visszafogtuk.

A BorsodChem Zrt. által előállított termék, más feldolgozóknak alapanyagul szolgál. Jobb minőségű alapanyag feldolgozása szintén lehet energiahatékonyabb, valamint a végtermék tartósságát, és hatékonyságát is befolyásolja ezáltal az alapanyag minősége. Vegyük példának a poliuretánt, amit számos területen alkalmaznak. Alapanyaga az általunk optimalizált MDI, ami már kevesebb energiát, adalékanyagot igényel a feldolgozás szempontjából, mint egy olyan MDI, ami esetlegesen nemkívánatos mellékterméket, szennyeződést tartalmaz. Az optimalizált MDI-ből készült szigetelés a ház falán, kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik, több energiát fog megspórolni, mint egy kevésbé hatékony, rosszabb minőségű izocianátból készült társa. Vagy egy poliuretánból készült cipőtalp később fog elkopni, elérni, elévülni, ha megfelelő

minőségű alapanyagból gyártják azt, ezáltal is csökkentve a fastfashion termékek elértéktelenedését. Sokkal hosszabb ideig lehet egy termék a felhasználói ciklusban.

Számos különféle szempont alapján vizsgálhatjuk kutatásom jelentőségét, ám én az energia- és költségmegtakarítást választottam. Úgy gondolom a mai világban a tartósság érték. Az, ha valami értékálló, és tartja a minőségét, az nem csak energia-, de költséghatékony is, azaz környezet- és pénztárca kímélő. Bízom benne, hogy kutatásaim eredményei nagyban hozzájárulhatnak ahhoz az üzemi termékminőség optimalizáláshoz, ami hatással van a minket körülvevő életterre is, ezáltal ránk is.

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt óriási köszönettel tartozom a Miskolci Egyetem felé a duális képzési formáért, hogy ezt lehetővé tették, hiszen így elmondhatom, hogy magyar viszonylatban a legszínvonalasabb gyakorlati oktatási formában van részem. Hálás vagyok Viskolcz Béla professzor, és intézetigazgató Úrnak a konzultációkért és a támogatásért. Ő alapozta meg a fizikai-kémiai ismereteimet, melyeket a kutatás elvégzése során gyarapíthattam és kamatoztathattam.

Köszönöm a Wanhua-BorsodChem Zrt. vállalatnak, azon belül is a Technológiai Támogatás Egységének és Farkas Lászlónak, hogy duális gyakorlati időszakom alatt folyamatosan foglalkoztak velem, bevontak különféle vállalati projektekbe, feladatokba, és ha kérdésem merült fel, az sosem maradt megválaszolatlanul. Köszönettel tartozom Tóth Péter K+F mérnök felé, aki az egész projektem alatt mentorált és segített mind a lexikális, mind a gyakorlati tudás, mind a mérnöki gondolkodásmód elsajátításában.

„A KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS MINISZTERIUM EGYETEMI KUTATÓI ÖSZTÖNDÍJ PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.”



Irodalomjegyzék

- [1] “Polyurethane applications.” <https://www.americanchemistry.com/industry-groups/center-for-the-polyurethanes-industry-cpi/applications-benefits/polyurethane-applications>
- [2] “BorsodChem története.” <https://borsodchem.com/het-evtizedes-vegypari-tapasztalattal-a-fenntarthato-fejlodes-szolgalataban>
- [3] June Callison, “The Investigation of a Side Reaction Leading to Colour Formation in a Polyurethane Production Chain,” *PhD Thesis*, 2018, [Online]. Available: <https://theses.gla.ac.uk/id/eprint/2498>
- [4] E. Sharmin and F. Zafar, “Polyurethane: An Introduction,” in *Polyurethane*, InTech, 2012. doi: 10.5772/51663.
- [5] S. Ozaki, “RECENT ADVANCES IN ISOCYANATE CHEMISTRY,” 1972.
- [6] H. Ulrich, “Chemistry and technology of carbodiimides,” p. 294, 2007.
- [7] D. V. Bax *et al.*, “Fundamental insight into the effect of carbodiimide crosslinking on cellular recognition of collagen-based scaffolds,” *Acta Biomater.*, vol. 49, pp. 218–234, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2016.11.059.
- [8] F. Kurzer and K. Douraghi-Zadeh, “Advances in the chemistry of carbodiimides,” *Chem. Rev.*, vol. 67, no. 2, pp. 107–152, 1967, doi: 10.1021/cr60246a001.
- [9] T. Vilaboy José, B. András, F. László, F. Károly, M. Andrea, and W. Li, “Aromás izocianát átalakítása karbodiimiddé,” 2013.
- [10] J. Callison *et al.*, “Origin of impurities formed in a polyurethane production chain. Part 2: A route to the formation of colored impurities,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 34, pp. 11021–11030, 2012, doi: 10.1021/ie300987v.
- [11] C. R., “Background Slides on MDI Colour,” *Intern. Rep.*, 2007.
- [12] Ebrary.net, “Production of MDI.” <https://ebrary.net/14342/environment/production>
- [13] H. E. Livius Cotarca, *Phosgenations: A Handbook*. 2005.
- [14] P. S. Joshi, “Phosgenation – a unique unit process of industrial importance –,” *Chem. Ind. Dig.*, 2018, [Online]. Available: <https://chemindigest.com/phosgenation-a-unique-unit-process-of-industrial-importance-prof-shreerang-joshi/>
- [15] J. Franck, M. Wisztorski, J. Stauber, M. Elayed, and M. Salzert, “FTIR-ATR Application Note,” p. 6512, 2007.
- [16] M. N. R. S. Lily, “Infrared soectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 12, pp. 343–350,

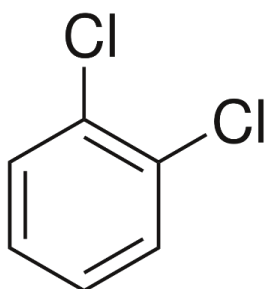
[Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/a1999908r>

- [17] A. B. Sándor, Bárány, Péter Baumli, János Emmer, Zsuzsanna Göndör Hutmáiné, “Fizikai kémia műszakiaknak,” *Nemzeti Tankönyvkiadó*.
- [18] Marcell Dániel Csécsi ;Virág Kondor, “Theoretical and Experimental Study on Carbodiimide Formation,” *MDPI*, vol. 25, no. 14, p. 7991, 2024, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms25147991>.

Mellékletek

Az oldószerek

ODCB



1,2-diklórbenzol; orto-diklórbenzol

Empirikus képlet: $C_6H_4Cl_2$

CAS-szám: 95-50-1

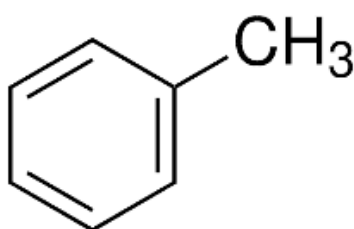
Molekulatömeg: 147 g/mol

Forráspont: 180-183°C

Standard körülmények közt színtelen, szúrós szagú folyadék.

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

Toluol



Lineáris képlet: $C_6H_5CH_3$

CAS-szám: 108-88-3

Molekulatömeg: 92.14 g/mol

Forráspont: 110,6°C

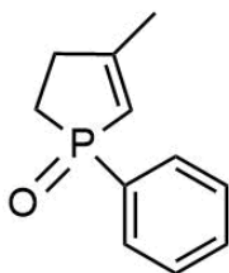
Standard körülmények közt színtelen, erős szagú folyadék.

Apoláris oldószerként alkalmaztam a kísérletek során.

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

A katalizátor

MPPO



Az 1-etil-3-metil-3-foszfolén-oxid egy fehér, szilárd, por állagú katalizátor, amely higroszkópos jellege miatt légmentes tárolást igényel, vízzel oldható.

CAS-szám: 70693-06-0

Molekulatömeg: 144,13 g/mol

Forráspont: ~85 °C

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

Preparált Difenil-karbodiimid tisztaságvizsgálata IR spektroszkóppal

