

szabad sav képződik. A szabad sav azután egy sor vegyület, például a glutársav, a prolin, vagy az 1,5-pentán-diol kiindulási anyaga lehet.

Mind az öt szénatomos glutaminsav mind a szintén öt szénatomos *itakonsav* ugyancsak a központi anyagcsereút, a citromsav ciklus terméke. Bizonyos fonalas gombákban a citromsav → izocitromsav átalakulás köztiterméke, a cisz-akonitinsav átalakulhat a telítetlen kötést tartalmazó itakonsavvá. Az itakonsav mellett, hogy platform-alkotó, azaz egy sor vegyület kiindulási anyaga, maga is széleskörű felhasználással rendelkezik. Keresztkötő ágens vinil-vegyületekben, textilszálak gyártásánál, akril-polimereknél mint harmadik monomert használják. Az itakonsav-kopolimerekből átlátszó, plexi tulajdonságú és speciális lencsék alapanyagául használható műanyagok készíthetők, akrilsav és itakonsav kopolimerizációjával kelátképző gyanták hozhatók létre és így tovább.

A biotechnológiában tehát – akár a *de novo* eljárásokat, akár a bioátalakításokat tekintjük – nagy lehetőség rejlik amiatt, hogy egyes, hagyományosan petrokkémiai alapon gyártott alapanyagok felválthatók cukoralapú alapanyagokkal. Egy-egy ilyen alapvegyületből nagyszámú intermedier, illetve végtermék állítható elő.

A bioeljárások területén nagyon gyors fejlődés várható. Ennek következményeként

a kémiai ipar jelentősen át fog alakulni, és a mai vegyipari technológiák meghatározó részét biotechnológiák fogják felváltani. A fentiekben említett eljárások zöme már ma is adott, csupán gazdasági kérdés, hogy mikor kerülnek bevezetésre.

A gyors fejlődést az teszi lehetővé, hogy a biotechnológiában hihetetlen sebességgel keletkeznek új tudományos eredmények. Genomikai és proteomikai technológiák új enzimekhez, biokatalizátorokhoz vezetnek, amelyeket alapanyagok, intermedierek és termékek előállítására lehet felhasználni. Rekombináns technológiával és a genetikai mérnökség eredményeinek felhasználásával új mikrobákat állítanak elő, illetve extremofileket és más új exotikus mikrobákat vonnak be az ipari és környezetvédelmi eljárásokba. Ezáltal biomasszából kiindulva kémiai alapanyagok, polimerek, enzimek, üzemanyagok állíthatók elő (Frost, 2005).

A várható fejlődési ütemet jelzi, hogy egy kormányzati bizottsági jelentés szerint az USA-ban a biomassza mai, kb. 5%-os részeseését a vegyi anyagok előállításában 2010-re 12, 2020-ra 18, míg 2030-ra 25%-ra kívánatos növelni (Gavrilescu – Chisti, 2005)

Kulcsszavak: *biotársadalom, fehér biotechnológia, cukoralapú technológiák, platformalkotó vegyületek*

nology—A Sustainable Alternative for Chemical Industry. *Biotechnology Advances*. **23**, 471–499.  
NREL – National Renewable Energy Laboratory (2005): *What is a Biorefinery?* <http://www.nrel.gov/biomass>

## GAMMA-VALEROLAKTON, A FENNTARTHATÓ VEGYIPAR EGYIK LEHETSÉGES FOLYÉKONY ALAPANYAGA

Horváth István Tamás

az MTA doktora,  
Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézet  
istvan.t.horvath@att.net

Az emberiség legfontosabb célja, hogy a civilizáció folyamatos fejlődése mellett az emberek egyéni és kollektív tevékenysége folytatható legyen a végtelen jövőben a mostanival legalább azonos, de ha lehet még jobb életkörülmények között. A fejlődésnek hosszú távon is fenntarthatónak kell lennie, vagyis úgy kell kielégíteni egy adott generáció igényeit, hogy ennek lehetőségét ne vegyék el a következő generációktól. A *fenntartható fejlődés* koncepciójának egyik fontos eleme, hogy olyan sebességgel kell a természetes nyersanyagokat felhasználni, hogy azok mennyisége ne csökkenjen egy elfogadhatatlanul alacsony szint alá. A vegyipari szerves alapanyagok és intermedierek több mint 90%-át kőolajból állítjuk elő. Ugyanakkor, a belső égésű motorok számának rohamos növekedésével a közlekedés is egyre több kőolajat fogyaszt, a növekvő energiafelhasználás miatt pedig hatalmas mennyiségeket égetünk el erőművekben. Mivel e folyamatok eredményeként a rendelkezésre álló kőolaj belátható időn belül el fog fogyni, a fenntartható civilizáció egyik legfontosabb technológiai kihívása a kimerülőben lévő szén alapú nyersanyagok kiváltása az energiatermelésben és a vegyiparban. A molekuláris hidrogén (H<sub>2</sub>)

várhatóan már századunk közepén jelentős szerepet fog játszani a különböző fenntartható energia rendszerekben (Turner, 1999, Hoffert et al., 2000). Míg a következő huszonöt-ötven évben a hidrogént szénhidrogénekből állítják elő, a későbbiekben a fenntartható energiával működtetett vízbontás veszi majd át a kulcsszerepet. Ennek várhatóan az lesz a következménye, hogy jelentős mennyiségű és aránylag olcsó hidrogén áll a vegyipar rendelkezésére. Így logikusnak tűnik egy olyan új vegyipar felvázolása, amely a szerves alapanyagokat és intermediereket növényi eredetű, azaz újratermelhető nyersanyagok részleges vagy teljes hidrogénezésével állítja elő. A hidrogénezésre azért van szükség, mert a növényi eredetű nyersanyagok nagymértékben oxidáltak, és sok, általában oxigéntartalmú funkciós csoporttal rendelkeznek. Például a glükóz (szőlőcukor), amely az egyik leggyakoribb szerves vegyület a Földön, a hexán-1-ol vagy akár n-hexán alternatív nyersanyaga lehetne. Amíg a hexán-1-olból könnyedén lehetne hex-1-ént előállítani, addig a n-hexán a „megújuló szintetikus olaj” szerepét tölthetné be, amelyből minden – ma kőolajból gyártott – petrokkémiai és szerves vegyipari terméket elő lehetne állítani.

Noha a Földön a fotoszintézis eredményeként évente 170 000 millió tonna biomassza képződik, jelenleg ennek csak mintegy 3%-a hasznosul. Ugyanakkor nő az érdeklődés az újrahasznosítható források iránt, mivel biomasszából, cellulózból, keményítőtől vagy egyéb poliszacharidból kiindulva a monoszacharidon át, számos iparilag fontos vegyület elkészíthető. Fontos megjegyezni, hogy a hagyományos nyersanyagok (szén, olaj, földgáz) háromdimenziósak, vagyis a lelőhely mélységében is kiterjedt. Emiatt kis helyen nagy mennyiségben tárolódnak. A mezőgazdasági ültetvények viszont két irányban terjeszkednek, így azonos mennyiségű alapanyagot sokkal nagyobb területen lehet előállítani. A növényi eredetű nyersanyagok szükség szerint időszakos jellegűek, csak az év egy bizonyos részében állnak rendelkezésre. Az ipari termelés és a szükségletek viszont időben folyamatosak, nem lehet évszaktól és időjárástól függővé tenni az alapanyag-ellátást. További problémát jelent, hogy a növényi eredetű nyersanyagok jelentős része egyben az élelmiszeripar nyersanyaga is, így ezek használata – például hirtelen árnövekedések miatt – nehézségeket okozhat az élelmiszer-ellátásban (Horváth – Anastas, 2007).

Mivel az elmúlt ötven év bebizonyította, hogy egy megfelelő folyadék – mint a kőolaj – mind energiaforrásként, mind a szén-alapú vegyületek alapanyagaként szolgálhat, a jövő vegyiparát is egy új, *fenntartható folyadéknak* kellene alapozni. Azért folyadéknak és nem gáznak szilárd halmazállapotú anyagra, mert ezt a legkönnyebb tárolni és szállítani.

Az ideális *fenntartható folyadék* alkalmas mind energiatermelésre, mind a szén-alapú termékek előállítására. Növényi eredetű alapanyagokból termelhető, könnyen és biztonságosan lehet nagy mennyiségben tárolni és szállítani. Alacsony az olvadáspontja (hogy használható legyen hideg időben is), magas a forrás- és lobbanáspontja (hogy használható legyen meleg időben és alacsony maradjon az emisszió), jellemző és könnyen felismerhető illata vagy szaga van (hogy szivárgását könnyen észlelni lehessen), nem mérgező, vízben oldható (a természetes lebomlás miatt), továbbá vízzel és oxigénnel lehetőleg ne lépjen könnyen reakcióba. Végül, de nem utolsósorban fontos szempont, hogy kémiaiilag ne legyen több vegyület keveréke, mert egy adott vegyület koncentrációja sokkal könnyebben mérhető, ellenőrizhető és szabályozható, mint ahogy ez vegyületek keverékénél meg-

tehető (Horváth et al., 2008). A szóba jöhető folyadékok közül (1. táblázat) talán a gamma-valerolakton (GVL) fizikai és kémiai tulajdonságai a legmegfelelőbbek a fenntarthatóság szempontjából (Horváth et al., 2008).

Fontos megjegyezni, hogy a GVL előfordul gyümölcsökben, kellemes az illata, és gyakran alkalmazzák adalékként az élelmiszeriparban. Kísérletileg kimutattuk, hogy a GVL gőznyomása jelentősen kisebb, mint más lehetséges folyadékoké. Amennyiben a GVL víz jelenlétében könnyen hidrolizálna, akkor a képződő gamma-hidroxi-pentánsav korróziós problémákat okozhatna tárolás és szállítás közben. Ettől szerencsére nem kell tartani, mert GC-MS-módszerrel bizonyítható, hogy gamma-hidroxi-pentánsav nem képződik víz jelenlétében hónapok után sem, sőt a GVL reverzibilis hidrolízise sem észlelhető, ha <sup>18</sup>O-izotóppal jelzett vizet és GVL-t két hónapig 60 °C-on kevertetünk. Azt is kimutattuk, hogy a GVL levegő alatt, zárt üvegben, fény kizárásakor peroxidokat nem képez, így hosszú ideig lehet biztonságosan tárolni, és nagy távolságra szállítani (Horváth et al., 2008).

Az összetett cukrok (az ún. oligoszacharidok) homogén vagy heterogén katalizátorok jelenlétében az őket felépítő egyszerű cukrokká (monoszacharidokká) hidrolizálhatók, amelyek tovább redukálhatók összetett alkoholokká (poliolokká). Iparilag fontos reakció a 5-hidroximetil-2-furfural, valamint a levulinsav és hangyasav előállítása hexózokból, szelektív savas dehidratációval. A folyamatot erős ásványi savak, ammóniumsók, kationcserélő gyanták és zeolitok katalizálják (Román-Leshkov et al., 2006). A levulinsav redukáláskor GVL keletkezik. Ebből további hidrogénezéssel 2-metil-tetrahidrofurán (2-Me-THF) képződik, amely benzinnel jól elegyedő

üzemanyag-adalék. A Biofine cég által kidolgozott eljárás szerint ha szilárd cellulózhulladékot 200–220 °C között, kénsavban feloldanak, tizenöt perc elteltével levulinsav képződik, 70–90%-os kitermeléssel (Dagani, 1999). Fontos megjegyezni, hogy a poli- és diszacharidok savkatalizált víz addíciójakor egyszerű cukrok képződnek, amelyek savkatalizált dehidratálása számos, egy vagy több C=C vagy C=O kötést tartalmazó intermediert és végterméket eredményezhet (Horvat et al., 1985). A telítetlen kötések *in situ* hidrogénezésével egyre kevesebb oxigénatomot tartalmazó termékek alakulnak ki. További dehidratálás, hidrogénezés és/vagy hidrogenolízis akár alkánok képződéséhez is vezethetnek.

A szénhidrátok gamma-valerolaktonná való alakítása során a hozamot meghatározó lépés a szénhidrát dehidratálása levulinsavvá. A dehidratálás savkatalizált folyamat, ezért az eddigiek során alkalmazott kénsav mellett sósavat, illetve néhány szilárd savat is kipróbáltunk. Sósavat használva azt tapasztaltuk, hogy redukív körülmények között a szacharóz szorbitollá és mannitollá alakul. Ezért a továbbiakban a sósavval való dehidratálást és a redukciót elkülönítve végeztük. A dehidratálás után a reakcióelegyet ugyanabban a reaktorban, a levulinsav kinyerése nélkül, hidrogénnyomás alá helyeztük. Míg a kénsavval végzett kísérleteknél 40–43%-os volt a levulinsav és a GVL összhozama, sósav esetében 52–57%-ot sikerült elérni. A heterogén katalizátorok előnye, hogy könnyen elválaszthatók és újrahasznosíthatók. Szilárd savak közül a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al-MCM-41, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O, és Nafion-NR50 katalitikus hatékonyságát vizsgáltuk. Ezek közül a legjobbnak a H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O, és Nafion-NR50 bizonyult, de ezek esetén is alacsony, 30–40%-os volt a levulinsav hozama. A fruktóz dehidratálását lehet úgy

Metanol Etanol MTBE<sup>1</sup> ETBE<sup>2</sup> GVL<sup>3</sup> 2-Me-THF<sup>4</sup>

Mólsúly (g/mol)	32,04	46,07	88,15	102,17	100,12	86,13
Szén (w%)	37,5	52,2	66,1	70,53	60	69,7
Hidrogén (w%)	12,6	13,1	13,7	13,81	8	11,6
Oxigén (w%)	49,9	34,7	18,2	15,7	32	18,7
Forráspont (°C)	65	78	55	72–73	207–208	78
Fagyáspont (°C)	-98	-114	-109	-94	-31	-136
Sűrűség (°C)	0,7910	0,8	0,74	0,742	1,05	0,86
Lobbanáspont (°C)	16,1	14	-33	-19	96	-11
LD <sub>50</sub> , orális-patkány (mg/kg)	5628	7060	4800	5000	8800	N/A

1. táblázat • Fenntartható folyadékként szóba jöhető vegyületek

(<sup>1</sup>Metil-tercierbutil-éter; <sup>2</sup>Etil-tercierbutil-éter; <sup>3</sup>Gamma-valerolakton; <sup>4</sup>2-Metil-tetrahidrofurán)

végezni, hogy az 5-hidroximetil-2-furfural hozama magas legyen, ebből ugyanis levulinsav állítható elő. Kimutattuk, hogy az 5-hidroximetil-2-furfuralt csak 54%-os hozammal lehet levulinsavvá alakítani Nafion NR50 jelenlétében.

A szacharóz hidrogénezését vizes oldatban  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-RuCl}_3\text{-NaI-P}[\text{m-SO}_3\text{Na-C}_6\text{H}_4\text{]}_3$  katalitikus rendszer jelenlétében vizsgáltuk. Amíg híg kénsavas oldatban csak D-szorbitol, addig töményebb savas ( $\text{HCl}$  vagy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) közegben levulinsav, hangyasav és gamma-valerolakton képződik (Mehdi et al., 2003). Kimutattuk azt is, hogy ezzel a katalizátorral 100%-os konverzióval lehet a gamma-valerolaktont előállítani levulinsavból (Mehdi et al., 2008). Az irodalomban nincs példa arra, hogy homogén katalitikus körülmények között transzfer-hidrogénezéssel sikerült volna levulinsavat gamma-valerolaktonná hidrogénezní. A transzfer-hidrogénezés jelentősége abban áll, hogy a gáz halmazállapotú hidrogén helyett más hidrogéndonor-molekulák szolgálnak hidrogénforrásként. Ilyen hidrogéndonor lehet a hangyasav vagy annak nátriumsója. A hangyasav a szacharóz dehidratálásakor keletkező levulinsav társterméke. Így transzfer-hidrogénezéssel a szénhidrátból származó levulinsavat a szintén szénhidrátból képződő hangyasavval lehet hidrogénezní. A  $\{(\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6)\text{Ru}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}\}\{\text{SO}_4^{2-}\}$  katalizátor jelenlétében sikerült homogén transzfer-hidrogénezéssel levulinsavat hangyasavval gamma-valerolaktonná alakítani 50%-os kitermeléssel (Mehdi et al., 2008).

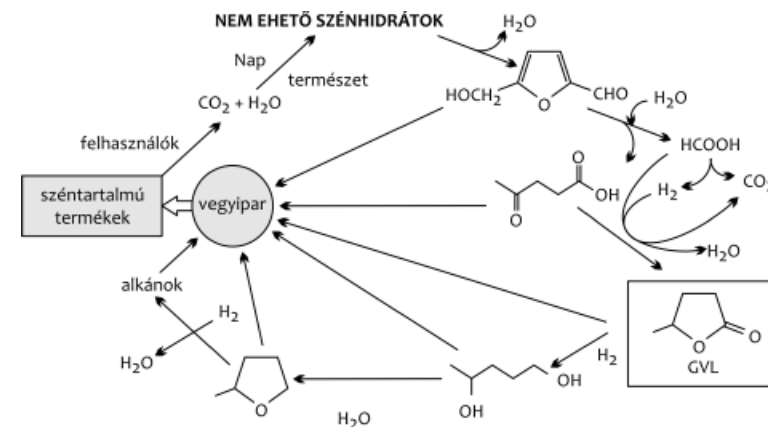
Az irodalomban ismert néhány lakton homogén katalitikus redukciója, de a GVL hidrogénezését eddig csak réz-kromit, illetve más krómtartalmú heterogén katalizátorokkal sikerült elfogadható hozammal megoldani. A ruténium-trisz(acetil-acetonát),  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ,

tributilfoszfin,  $\text{PBu}_3$ , és az ammónium-hexafluorofoszfát,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , tartalmú katalizátorrendszerrel sikerült 2-Me-THF-t 72%-os hozammal előállítani. Mivel a levulinsav könnyen hidrogénezhető gamma-valerolaktonná, megkíséreltük a levulinsav 2-metil-tetrahydrofuránná való átalakítását is. A  $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{PBu}_3/\text{NH}_4\text{PF}_6$  rendszer alkalmazásakor a levulinsav teljesen átalakult 2-metil-tetrahydrofuránná. A  $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{PBu}_3$  katalizátorrendszer segítségével, azaz  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  nélkül elvégezve a reakciót, a levulinsav teljes mértékben átalakult; pentán-1,4-diol és GVL (1.7:1) keveréke keletkezett. A pentán-1,4-diol sav jelenlétében könnyen alakítható át gamma-valerolaktonná (Mehdi et al., 2008).

A 2-Me-THF további hidrogénezését erős savakban, platinatartalmú katalizátorok jelenlétében kíséreltük meg. A 2-Me-THF alkánná való átalakításához először trifluor-metánszulfonsav és  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  szükséges. GC-MS-mérések szerint a termékegy főként izo-butánt és izo-pentánt tartalmaz, de emellett jelen van még metán, etán, propán, és ötnél több szénatomot tartalmazó szénhidrogének is. A 2-Me-THF hidrogénezését sikeresen oldottuk meg trifluor-metánszulfonsavban  $\text{Cl}_2\text{Pt}(2,2'\text{-bipirimidin})$  katalizátor jelenlétében is (Mehdi et al., 2008).

Összefoglalva elmondható, hogy szacharózból kiindulva, megfelelő katalizátorok alkalmazásával különböző oxigéntartalmú vegyületek és alkánok állíthatók elő, amelyek közül a GVL lehet a fenntartható vegyipar egyik folyékony alapanyaga. A gamma-valerolaktonra épülő szerves vegyipar egy lehetséges sémáját az 1. ábrán vázoltuk fel.

Fontos kiemelni: amíg a Földön az éhezés nem szűnik meg, addig a biomassza különböző lehetséges alapanyagai közül csakis a nem ehető szénhidrátok átalakítása lehet a



1. ábra • A gamma-valerolaktonra épülő vegyipar sémája

GVL-termelés, illetve bármely más alapanyag, például „bioetanol” vagy „biodízel” alapja. A  $\text{C}_6$ -szénhidrátokat tartalmazó biomasszából közvetlenül GVL-t előállító technológia kifejlesztése – a talán meg sem valósítható távlati cél, rövid távon az 5-hidroximetil-2-furfural hidrolízise során képződő levulinsav és hangyasav ekvimoláris keverékének katalitikus átalakítása tűnik gazdaságosan megoldható útnak. A GVL-alapú vegyipar sikeréhez számos olyan új reakciót kell felfedezni, amelyek elvezetnek a mai vegyipar legfontosabb alapanyagaihoz. Természetesen egy új alap-

anyag idővel számtalan olyan intermedier és termék előállítását teheti lehetővé, amelyeket ma még nem ismerünk. A GVL energiahordozóként való alkalmazásához az olcsó és nagy volumenű termelés mellett az is szükséges, hogy az energia-átalakítók, mint az égőfejek, a motorok vagy fűtőcellák, a GVL tulajdonságaihoz igazodjanak.

Kulcsszavak: *gamma-valerolakton, fenntartható vegyipar, fenntartható folyadék, újratermelhető nyersanyagok, katalitikus hidrogénezés, összetett cukrok*

## IRODALOM

- Dagani, Ron (1999): *Green Chemistry. Chemical and Engineering News*. July 5, 30–32.
- Hoffert, Martin I. et al. (2000): Advanced Technology Paths to Global Climate Stability: Energy for a Greenhouse Planet. *Science*. 298, 981–987.
- Horvat, J. – Klaić, B. – Metelko, B. – Sunjic, V. (1985): Mechanism of Levulinic Acid Formation. *Tetrahedron Letters*. 26, 2111–2114.
- Horváth István Tamás – Anastas, Paul T. (2007): Innovations and Green Chemistry. *Chemical Reviews*. 107, 2169–2173. <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr078380v?prevSearch=&searchHistoryKey>
- Horváth István Tamás – Mehdi, Hasan – Fábos V. – Boda L. – Mika L. T. (2008):  $\gamma$ -Valerolactone—A Sustainable Liquid for Energy and Carbon-based

- Chemicals. *Green Chemistry*. 10, 238–242.
- Mehdi, Hasan – Fábos V. – Tuba R. – Bodor A. – Mika L. T. – Horváth I. T. (2008): Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid,  $\gamma$ -Valerolactone, 1,4-Pentandiol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes. *Topics in Catalysis*. 48, 49–54.
- Mehdi, Hasan – Tuba R. – Bodor A. – Horváth I. T. (2003): ACS Meeting, 2003. 09. 7–11, NY, USA
- Román-Leshkov, Yuriy – Chheda, J. N. – Dumesic, J. A. (2006): Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. *Science*. 312, 1933–1937.
- Turner, John A. (1999): A Realizable Renewable Energy Future. *Science*. 285, 687–689.