

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

SZERVES VEGYIPARI ALAPANYAGOK CUKORCIROK ALAPÚ ELŐÁLLÍTÁSA

Tudományos Diákköri Dolgozat

Készítette:

RÉTFALVI NÓRA
Környezettan alapszakos hallgató

Témavezető:

DR. MIKA LÁSZLÓ TAMÁS
egyetemi docens

Belső konzulens:

DR. DIBÓ GÁBOR
egyetemi docens



Budapest
2012.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	1
Bevezetés	2
I. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS	3
1. Fenntartható fejlődés és kihívásai.....	3
2. Alternatív megoldások a jövő vegyiparának számára	6
2. 1. Metanolgazdaság.....	6
2. 2. Hidrogéngazdaság.....	7
2. 3. Biomassza, mint megújuló energia- és nyersanyagforrás	8
3. GVL-gazdaság	11
3. 1. GVL, mint fenntartható folyadék	11
3. 2. Platform molekulák a GVL-gazdaságban	12
3. 3. A GVL előállítása	13
4. Szénhidrátok savkatalizált dehidratálása	15
4. 1. A levulinsav előállítása	15
4. 2. Mikrohullámú technika	18
5. Egy természetes alapanyag: a cukorcirok.....	19
5. 1. A cukorcirok növény	19
5. 2. A cukorcirok préselő technológiája.....	20
II. KÍSÉRLETI MUNKA.....	22
6. Célkitűzések.....	22
7. A kísérleti rész leírása.....	23
7. 1. Anyagok és készülékek	23
7. 2. Cukorciroklé kénsav-katalizált dehidratálása	23
7. 3. Cukorciroklé Lewis-sav-katalizált dehidratálása.....	24
8. Eredmények és kiértékelésük.....	27
8. 1. Cukorciroklé kénsav-katalizált dehidratálása	27
8. 2. Cukorciroklé Lewis-sav-katalizált dehidratálása.....	30
Összefoglalás.....	34
Abstract.....	35
Köszönetnyilvánítás.....	36
Irodalomjegyzék	37

Bevezetés

Napjainkban energiaszükségletünk túlnyomó részét nem megújuló, fosszilis energiaforrásokból fedezzük. A vegyipar különösen nagy mennyiségű kőolaj-felhasználása sem a készletek fogyása és azok egyre nehezebb elérhetősége, sem környezeti szempontból nem fenntartható. A metanol-, illetve hidrogéngazdaság lehetőségei mellett kiemelkedően fontos kutatási terület a biomassa – mint alternatív energia- és nyersanyagforrás – vegyiparban történő felhasználási módjainak kifejlesztése.

A gamma-valerolakton (GVL), mint lehetséges fenntartható folyadék, fizikai és kémiai tulajdonságai lehetővé teszik mind energiaforrásként, mind platform molekulaként történő alkalmazását. Sokoldalú felhasználása – miszerint egyaránt alkalmazható üzemanyag-adalékként, gyújtófolyadékként, vegyipari alapanyagként és ionos folyadékként is – bizonyítja, hogy nem elképzelhetetlen a „GVL-gazdaság” megvalósítása. A GVL szintézisének legígéretesebb alapanyaga a levulinsav, amelyből katalitikus hidrogénezéssel könnyen előállítható. A levulinsav maga savkatalizált dehidratálással jó hozammal kinyerhető mind növényi-, mind állati eredetű szénhidrátokból.

Munkám célja, hogy ezzel az eljárással egy valódi, természetes anyagból állítsak elő levulinsavat. Ilyen lehetséges alapanyag a cukorcirok (*Sorghum saccharatum*), amely az egyik legmagasabb zöldhozamú és -cukortartalmú, Magyarországon is elterjedt igénytelen mezőgazdasági növény. Munkám során a növény szárából préssel és membránszűréssel előállított cukorciroklé mintákat használtam fel, amikor is mikrohullámú reaktorban, kénsav, illetve Lewis-sav katalizátor segítségével állítottam elő levulinsavat. A kísérletek során a reakció hőmérséklet-, idő- és savkoncentráció-optimalizálását végeztem, megtalálva ezzel a vizsgált tartományon belül a legnagyobb levulinsavhozam eléréséhez szükséges körülményeket. A hagyományos kénsav katalizátor mellett sikerrel vizsgáltam a levulinsav előállítását egy ritkábban alkalmazott, lantanida alapú Lewis-sav katalizátor jelenlétében is.

Dolgozatomban a kísérleti munka során elért levulinsavhozamokat és a vizsgált reakcióparaméterek hatását mutatom be a két különböző reakcióút során.

I. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

1. Fenntartható fejlődés és kihívásai

Kétségtelen, hogy ma a „rekordok világában” élünk. Egy olyan világban, ahol minden eddiginél magasabb és gyorsabban növekszik az emberiség népessége, ahol minden eddiginél több energiát állítunk elő és használunk fel, ahol minden eddiginél több élelmet termelünk és mégis egyre nő az éhezők száma, ahol minden eddiginél jobban szennyezzük környezetünket, ahol minden eddiginél gyorsabban csökkentjük a biodiverzitást a fajirtással. Ezen okok miatt világunk egyre nagyobb ökológiai válságba kerül, melyben az emberiség legnagyobb kihívása a túlnépesedés, az energiatermelés és -felhasználás, az élelmiszertermelés és -elosztás, az ivóvízellátás, az éghajlatváltozás és a környezetszennyezés problémáinak megoldása. Be kell látnunk, hogy a „végtelen növekedés”, mely az ember minden tevékenységére jellemző, illetve annak célja, nem valósulhat meg egy határokkal rendelkező, véges Földön.

A klasszikus természet-, illetve környezetvédelem mellett az utóbbi évtizedekben teret nyert a fenntartható fejlődés (*sustainable development*) témaköre. A mára szinte közhellyé vált kifejezés egy olyan elvrendszert takar, melynek követése elengedhetetlen a globális problémák megoldásához. A „fenntarthatóság” (*sustainability*) gondolata már a nyolcvanas évek elején megjelent, a fenntartható fejlődés fogalmát pedig az 1987-es „Közös Jövőnk” című jelentésben fogalmazta meg az ENSZ Közgyűlése által létrehozott Környezet és Fejlődés Világbizottság („Brundtland Bizottság”).¹ Ezen meghatározás, miszerint

„A fenntartható fejlődés olyan fejlődés, amely kielégíti a jelen szükségleteit, anélkül, hogy veszélyeztetné a jövő nemzedékek esélyét arra, hogy ők is kielégíthessék szükségleteiket.”,

igen röviden és tömören írja le a kérdéses fogalmat, mindazonáltal máig az egyik legelterjedtebb és legelfogadottabb definíció. Vitathatatlan, hogy a fenntartható fejlődés gondolata, a jövő generációk környezetének és életszínvonalának megóvása nem hagyható figyelmen kívül, azonban megvalósításának egyelőre számos akadálya van. Ezek közül talán az egyik legnagyobb kihívás az emberiség energiaszükségletének fenntartható módon való kielégítése. Az mai életkörülmények fenntartása – gondoljunk akár a közlekedésre, mezőgazdaságra, vegyiparra – folyamatos energiaelőállítás igényel, mely során az ember nemcsak jelentősen szennyezi környezetét, de a Föld készleteit is egyre inkább kiaknázza.

A világ egyre növekvő energiaszükségletének tetemes részét, 81,1%-át fosszilis energiaforrásokból fedezzük, melyek közül legnagyobb arányban a kőolaj (32,4%), azt követően a kőszén (27,3%), végül a földgáz (21,4%) játszik szerepet.² Ezeknek a nem megújuló energiaforrásoknak a kiaknázása az ipari forradalom idején, a 18-19. században kezdett jelentős mértéket ölteni. A kőolaj, kőszén és földgáz több millió év alatt került ilyen formában a Föld mélyére, az ember pedig néhány száz év alatt számottevő részüket kitermelte, tehát jóval gyorsabb ütemben használjuk fel ezeket a forrásokat, mint ahogy újratermelődni képesek. A fenntartható fejlődés koncepciója szerint azonban olyan sebességgel szabadna csak a természetes nyersanyagokat felhasználni, hogy azok mennyisége ne csökkenjen egy kritikusan alacsony szint alá.³ Bár nem tudni pontosan, mikor fogynak el ezek a tartalékok, annyi bizonyos, hogy egyre nehezebben és egyre nagyobb energia felhasználásával fogjuk tudni elérni, illetve kitermelni őket, melynek eredményeképpen az árak is jelentősen növekszik.

Nem hagyhatjuk figyelmen kívül azt sem, hogy a fosszilis nyersanyagok bányászata és használata nagymértékben környezetszennyező, különös tekintettel az égetésükre, amikor is egyéb anyagok mellett jelentős mennyiségű szén-dioxid, illetve metán kerül a légkörbe, növelve ezzel a légköri üvegházhatást, befolyásolva tehát a globális klímaváltozást. Szállításuk és tárolásuk is számos kockázatot rejt magában, melyre bizonyítékként szolgálhatnak a nagy tankhajó-balesetek és egyéb olajkatasztrófák.

Szükségszerű tehát ezen anyagok kiváltására megoldást keresni, vagyis olyan energiaforrásokat találni, melyek amellet, hogy megújulóak, a környezetre és az egészségre lényegesen kevésbé ártalmasak. Az alternatív energiaforrások, mint a víz-, nap-, szél- és biomassza energia egyelőre nem képesek teljes mértékben kiváltani a fosszilis energiahordozókat, de egyre több tudományos kutatás és technológiai újítás törekszik arra, hogy minél nagyobb szerepet kapjanak energiaszükségletünk kielégítésében.

A fenntartható fejlődés kihívásaihoz nemcsak az energiaszükséglet fenntartható forrásból való fedezése tartozik. Kiemelkedően fontos emellet az energia előállításának vagy bármely más ipari tevékenységnek a környezetbarát módon történő megvalósítása is. Tehát nemcsak a nyersanyagok megújuló mivoltát kell biztosítanunk, hanem többek között azt is, hogy a termeléshez szükséges anyagok a lehető legkevesbé legyenek veszélyesek a környezetre és egészségre nézve, hogy a keletkező hulladék mennyisége a lehető legkisebb legyen vagy hogy a lehető legtöbb anyagot újrahasznosítsuk.

A vegyipar ennek megfelelő eljárásaival a zöldkémia foglalkozik, melynek tizenkét alapelvét, mint a koncepció „kivonatát” Anastas és Warner fogalmazta meg a *Green Chemistry: Theory and Practice* c. könyvükben⁴:

- 1. Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni.*
- 2. Szintézisek tervezésénél törekedni kell a kiindulási anyagok maximális felhasználására (minél nagyobb atomhatékonyság).*
- 3. Lehetőség szerint már a szintézisek tervezésénél olyan reakciókat célszerű választani, melyekben az alkalmazott és a keletkező anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak.*
- 4. Kémiai termékek tervezésénél törekedni kell arra, hogy a termékekkel szembeni elvárások teljesítése mellett mérgező hatásuk minél kisebb mértékű legyen.*
- 5. Segédanyagok (oldószeres, elválasztást elősegítő reagensek, stb.) használatát minimalizálni kell, s amennyiben mégis szükségesek, ezek „zöldek” legyenek.*
- 6. Az energia-felhasználás csökkentésére kell törekedni (szobahőmérséklet és atmoszférikus nyomás).*
- 7. Megújuló nyersanyagokból válasszunk vegyipari alapanyagokat.*
- 8. A felesleges származékképzést kerülni kell.*
- 9. Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni.*
- 10. A kémiai termékeket úgy kell megtervezni, hogy használatuk végeztével ne maradjanak a környezetben, és bomlásuk környezetre ártalmatlan termékek képződéséhez vezessen.*
- 11. Új és érzékeny analitikai módszereket kell használni a vegyipari folyamatok in situ ellenőrzésére, hogy a veszélyes anyagok keletkezését idejében észleljük.*
- 12. A vegyipari folyamatokban olyan anyagokat kell használni, amelyek csökkentik a vegyipari balesetek (kémiai anyagok kibocsátása, robbanás, tűz) valószínűségét.*

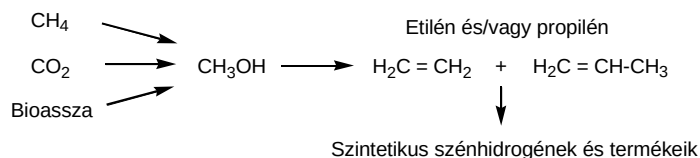
A zöldkémia alapelveinek alkalmazása világszerte egyre rohamosabban terjed, mely nagyrészt annak köszönhető, hogy hosszú távon a környezetkímélő és kevésbé ártalmas termékek, illetve technológiák a leggazdaságosabbak. A zöldkémia egyre nagyobb népszerűségét mutatják a témában folyamatosan megjelenő publikációk, illetve az 1999 óta létező *Green Chemistry* című folyóirat is, melyet az Angol Királyi Kémiai Társaság (*Royal Society of Chemistry*) jelentet meg. A kémia és a vegyipar tehát az alábbi területeken játszhat főszerepet a fenntarthatóságban: a gazdaság energiaigényének kielégítése megújuló energiaforrások bevonásával; a vegyipari és rokonipari termelés átváltása megújuló alapanyagokra és a környezetterhelő technológiák felváltása környezetbarát megoldásokkal.⁵

2. Alternatív megoldások a jövő vegyiparának számára

Amikor a kőolaj kiváltásának fontosságát emlegetjük, legtöbbször energiaforrásként és üzemanyagként gondolunk erre az anyagra. Habár hatalmas mennyiségeket égetünk el erőművekben és a belső égésű motorok számának növekedésével a közlekedés is egyre többet fogyaszt, nem szabad elfelejtenünk, hogy a kőolaj mindezek mellett a vegyipar egyik legfontosabb alapanyagául is szolgál. Az itt alkalmazott szerves alapanyagok több mint 95%-ának nyersanyaga. Szinte „minden kőolajból van”, ami körülvesz minket, gondoljunk akár gyógyszerekre, kozmetikumokra, műanyagokra, ruházatra vagy elektronikára. Egyre nehezebb elérhetőségét figyelembe véve olyan alternatívák (metanol, hidrogén, biomassza, stb.) kidolgozására van szükség, melyek biztosítják az emberiség számára az energiatermelést, üzemanyagokat, platform molekulákat és vegyipari intermediereket egyaránt.

2. 1 Metanolgazdaság

A metanol mellett, hogy hatékony eszköz lehet az energia tárolására, üzemanyagként és a mesterséges szénhidrogének, illetve az abból készült termékek alapanyagául is szolgálhat. Előállítása főként fosszilis tüzelőanyag-alapú szintézisgázból (CO és H₂ keveréke) történik, de a metán oxidatív-, vagy a légköri szén-dioxid redukzív átalakítása során is kinyerhető.⁶



1. ábra. A metanol vegyipari hasznosítása

A metanol leggyakrabban alapanyagként szolgál a vegyiparban, különböző vegyületek szintéziséhez alkalmazzák, például ecetsav, formaldehid, dimetil-éter és metil-terc-butil-éter. Könnyen átalakítható etilénné vagy propilénné (1. ábra)⁷, melyek a műanyagok előállításának legfontosabb alapanyagai. Ezenkívül megfelelő üzemanyaga lehet a belső égésű motoroknak akár magában, akár benzinnel többnyire 20-40%-os arányban keverve. Hozzá kell tenni, hogy sajnos a térfogati energiasűrűsége csak fele akkora, mint a gázolajnak vagy a benzinnak. Felhasználható ezenkívül oldószerekben vagy fagyálló folyadékokban is, bár erősen mérgező hatása miatt ezek kevésbé elterjedtek.

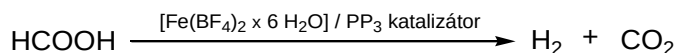
Üzemanyagcellaként történő használatát Oláh és kutatócsoportja fejlesztette ki, ez az ún. direkt metanolos tüzelőanyag-cella (DMFC).⁸ Ebben a metanolt szén-dioxidból állítják elő

úgy, hogy a folyamat végén víz keletkezik, így nemcsak környezetbarát, de elterjedt alkalmazásával a légköri üvegházhatást is csökkenteni képes. Előnye, hogy a metanolt (vagy más szerves tüzelőanyagokat) közvetlenül alakítja át elektromos árammá. Ezenkívül képes az elektromos energia tárolására is, és hatásfoka jobb a hagyományos akkumulátorokénál. Hátránya, hogy vízzel korlátlanul elegyedik, valamint színtelen, szagtalan, így a környezetbe jutva mérgező jelenléte nehezen felismerhető.

2. 2 Hidrogéngazdaság

A hidrogén a legegyszerűbb kémiai szerkezettel rendelkező molekula, melyre ma már a fosszilis tüzelőanyagokat kiváltani képes energiahordozóként tekintenek. Az elektromos áramhoz hasonlóan a hidrogén is másodlagos energiaforrás, melyet primer energiahordozók felhasználásával, vízből vagy szerves anyagokból nyerhetünk ki. Napjainkban a hidrogén több mint 99%-át földgázból nyerik vízgőz-metán technológiával (vízgáz-reakció), emellett egyéb szénhidrogénekből részleges oxidációval és pirolízissel is előállítható.⁹ A fenntartható fejlődés szempontjából ez az eljárás kevésbé elfogadható, hiszen fosszilis nyersanyagok használata szükséges hozzá. A hidrogén azonban előállítható vízelektrolízis során is (ehhez elektromos energia szükséges), valamint vegyipari melléktermékként is jelentős mennyiség keletkezik, melyet szintén hasznosíthatunk. Abban az esetben, ha az áramot megújuló energiaforrásokból szolgáltatjuk (pl. napelem), a technológia nemcsak fenntartható lehet, de jó hatásfokkal is rendelkezik (80-95%).

A hidrogéngazdaság alapvető koncepciója, hogy a hidrogén égése során energia-felszabadulás mellett tiszta víz az égéstermék, így környezetkímélő is. A hidrogén felhasználható belső égésű motorok üzemanyagaként, illetve üzemanyagcellák tüzelőanyagként, amikor is kémiai energiából elektromos energia keletkezik (így elektromotorok meghajtására alkalmas).¹⁰ Problémás azonban a tárolása és szállítása, mivel gáz halmazállapotban rendkívül robbanásveszélyes. Ennek megoldására Laurenczy és Beller fejlesztett ki egy eljárást, mely a hidrogén hangyasav formájában való tárolása mellett annak visszaforgatására is alkalmas.¹¹



2. ábra. A hidrogén hangyasavból történő előállítása

A csoport vaskatalizátor segítségével állított elő hangyasavból hidrogént (2. ábra), mely így az eddig használatos drága átmenetifém-katalizátorokkal szemben olcsó és környezetkímélő eljárás, és segítségével szükségtelenné válik a hidrogén gázhalmazállapotban történő tárolása.

2. 3 Biomassza, mint megújuló energia- és nyersanyagforrás

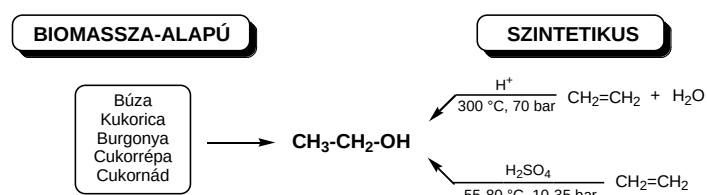
Napjainkban egyre érdekeltőbb alternatív megoldás a biomassza felhasználása. Nem kell olyan „mélyre ásunk”, mint a fosszilis tüzelőanyagok esetében, a természet folyamatosan, elérhető közelségben termeli körülöttünk a biomasszát. A biomassza kifejezés a Földön lévő összes élő tömeget jelenti, beleértve minden szerves anyagot, amelyet a növények, állatok és mikroorganizmusok állítanak elő.¹² Ezzel szemben a leginkább elterjedt értelmezése olyan mezőgazdasági élelmiszer- és takarmánynövényeket, energiatermelési célú növényeket és fákat, mezőgazdasági és erdészeti hulladékokat, vízinövényeket, valamint állati és kommunális hulladékot takar, melyek a szénalapú üzemanyagok és kemikáliák forrásai lehetnek.¹³ Magyarországon a biomassza hivatalos fogalmát, miszerint

„Biomassza: a mezőgazdaságból - a növényi és állati eredetű anyagokat is beleértve, erdőgazdálkodásból és a kapcsolódó iparágakból, többek között a halászatból és az akvakultúrából - származó, biológiai eredetű termékek, hulladékok és maradékanyagok biológiailag lebontható része, valamint az ipari és települési hulladék biológiailag lebontható része.”,

a 2010. évi CXVII. törvényben határozzák meg.¹⁴ A természet 170 milliárd tonna biomasszát termel évente, melynek mindössze 3-4%-át használja fel az emberiség.¹⁵ A növények fotoszintézissel képesek vízből és légköri szén-dioxidból napfény segítségével szénhidrátokat és oxigént előállítani. Erre az átalakításra egyelőre csak a természet képes.

A biomasszának igen széleskörű felhasználása ismert. Az élelmiszer-termelés, takarmányozás és agráripari termékek alapanyaggyártása mellett energetikai hasznosítása is fontos. Mivel elégetésekor csak a fotoszintézis során felhasznált mennyiségű szén-dioxid keletkezik, ezért energetikai célú használata tulajdonképpen „szén-dioxid-semleges”, noha a termeléshez szükséges energiát (műtrágyagyártás, mezőgazdasági gépészet) is figyelembe kell venni. A biomasszára alapuló energetikai alapanyagoknak négy fő típusa van: fás szárú- (pl. akác, éger, fűz), lágyszárú- (pl. energiafű, nádfélék), biodízel-előállításához szükséges olajos magvú- (pl. repce, napraforgó) és etanol-előállításra alkalmas növények (pl. búza, árpa, kukorica).¹⁶ Az üzemanyagként szolgáló biodízel legelterjedtebb előállítási módja a növényi olajok vagy állati zsírok átészterezése. Európában leginkább a repcét és a napraforgót, az USA-ban a szóját és a napraforgót alkalmazzák nyersanyagként.¹⁷ Előnye többek között, hogy elhasznált étolajból is előállítható, hátránya azonban a rossz kémiai stabilitás, mely a zsírsavakban előforduló telítetlen szén-szén kötéseknek köszönhető. Ez nemcsak az

üzemeltetésben okozhat problémát a kokszképződés által, de tárolási nehézségekhez is vezet. A bioetanol (vagy etanol) szintelen éghető folyadék, olyan magas cukor- vagy keményítőtartalmú növényekből állítják elő, mint pl. a gabonafélék, burgonya és cukorrépa, de szintetikus gyártása is ismert (3. ábra).⁹ A búza és a kukorica mellett Európában a cukorrépát, Amerikában a cukornádat részesítik előnyben. A bioetanol előnye, hogy nehézfémektől mentes, a benzinnél tisztábban ég, illetve jóval alacsonyabb a SO_x-, NO_x- és CO-kibocsátása is.¹⁸ Hátránya, hogy gőze robbanásveszélyes, valamint két lépésben történő előállításakor igen energiaigényes folyamat a 95%-os etanolból történő vízkivonás.¹⁹

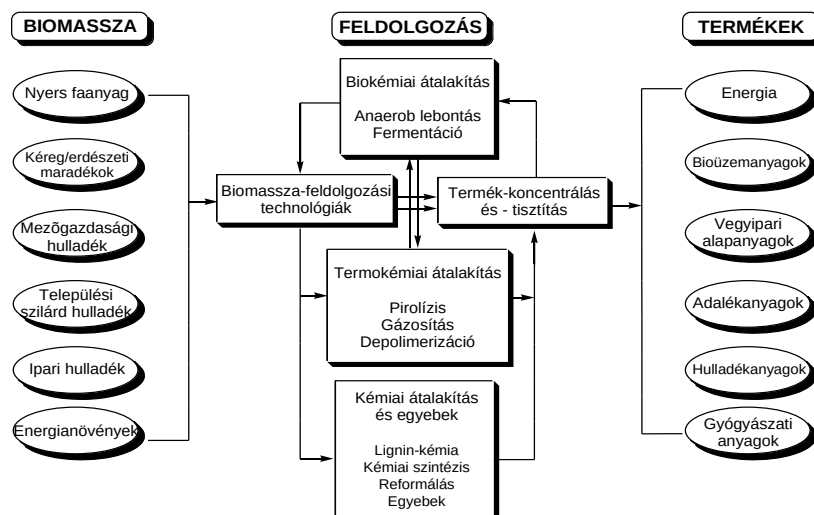


3. ábra. Az etanol előállítása biomassza-, illetve szintetikus alapanyagokból

A biomassza, mint nyersanyagforrás nagy előnye, hogy 75%-a szénhidrát, vagyis a természet csaknem 130 milliárd tonnát állít elő belőle évente. Leggyakoribbak közülük a hatszénatomos hexózok (pl. glükóz) és az ötszénatomos pentózok (pl. xilóz), ezek azonban leginkább polimerek formájában fordulnak elő (cellulóz, hemicellulóz, keményítő). A legnagyobb mennyiségben előállított anyag a Földön a növények sejtfalát felépítő lignocellulóz, mely 40-50% cellulóz, 25% hemicellulóz és 25% lignin összetételű.²⁰ A cellulóz glükóz egységekből felépülő, nem elágazó láncú poliszacharid; a hemicellulóz hexózokból (glükóz, mannóz, galaktóz) és pentózokból (xilóz, arabinóz) felépülő, amorf szerkezetű polimer; a lignin pedig háromféle fenilpropén egységből felépülő térhálós polimer. A lignocellulóz három komponensének elválasztása után a szénhidrát frakciók etanollá vagy egyéb terméké erjeszthetők, a lignin pedig szilárd tüzelőanyagként hasznosítható.

A rengeteg mennyiségű szénhidrátnak a hasznosítása nem elsősorban bioetanol-gyártás szempontjából alapvető fontosságú (4. ábra). A cukorrépából és cukornádból állítják elő a szacharózt, vagyis az étkezési cukrot. A keményítőből (burgonya, kukorica, rizs) fermentációval vagy savas hidrolízissel készítik a glükózt, mely a leggyakrabban használt monoszacharid, az élelmiszeriparnak és a gyógyszeriparnak is nélkülözhetetlen alapanyaga. Fermentációjával a vegyiparban is használatos anyagokat, pl. tejsavat, borostyánkőssavat és glutaminsavat állítanak elő, katalitikus hidrogénezésével pedig szorbitolt, amely a C-vitamin-gyártás egyik intermediere. A pentózok savas hidrolízise során 2-furfural, hexózok savas

hidrolízise során pedig 5-(hidroximetil)-2-furfural, illetve levulinsav keletkezik, melyek szintén vegyipari szempontból fontos anyagok. A biomassza fermentációs és kémia úton történő átalakítását kombinálja a Zeachem-eljárás, amely során esetsav, etil-acetát és etanol keletkezik.¹³ Termokémiai átalakítással szintézisgáz is nyerhető, melyből a Fischer-Tropsch-eljárás vagy metanol szintézis során folyékony szénhidrogének keletkeznek.⁹



4. ábra. A biomassza sokoldalú hasznosítása

Az eddig tárgyalt első generációs bioüzemanyagok és biomassza alapú vegyipari alapanyagok hátránya, hogy a növények termesztéséhez szükséges területet az élelmiszer-termelés termőföldjei elől veszik el. A Földön 870 millió ember éheznek,²¹ így fontos szempont, hogy ezeket az anyagokat lehetőleg élelmezési célokra alkalmatlan mezőgazdasági hulladékokból (vagy legalább is egyéb nem-ehető biomasszából) vonjuk ki, tehát ne legyenek versenyben az élelmiszer-alapanyagok előállításával.²⁰ Ilyen hulladék többek között a kukorica feldolgozásánál a kukoricaszár, a papírgyártás során melléktermékként visszamaradt lignin vagy a háztartásokban elhasznált étolaj. Ezen hulladékok igen változatos összetételűek, kémiai feldolgozhatóságuk szempontjából négy csoportba sorolhatók: poliszacharidok, trigliceridek (zsírok és olajok), fehérjék és lignin.²² A lignin az egyetlen nagy mennyiségben előforduló megújuló alapanyag, mely tartalmaz a vegyipar számára fontos aromás vegyületeket, azonban lebontása hasznos anyagokká nagy kihívást jelent.

A növényi biomasszának szintén hátránya, hogy a növények növekedése, illetve terméshozama időszakos jellegű, az emberiség energia- és nyersanyag szükséglete azonban folyamatos ellátást igényel. Ezenkívül az egy területegységre jutó energiasűrűségük is jóval kisebb, hiszen míg a fosszilis energiahordozók a Föld mélyén háromdimenziós formában helyezkednek el, addig a biomassza a Föld felszínén csak két dimenzióban.

3. GVL-gazdaság

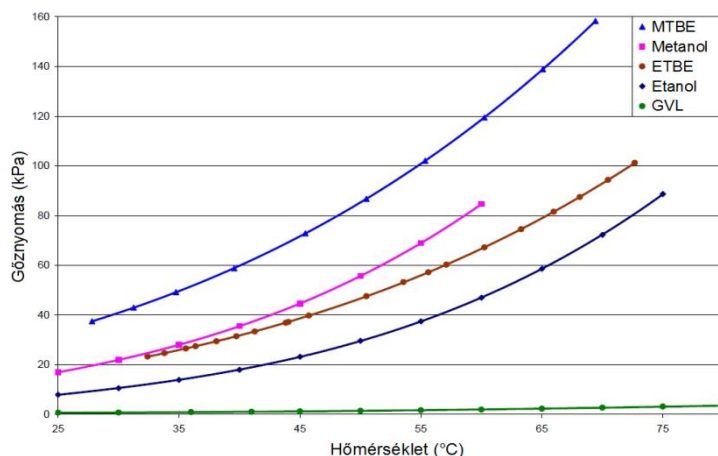
3. 1. GVL, mint fenntartható folyadék

A fenntartható energia- és vegyipar számára az eddig felsorolt alternatív megoldások mellett létezik egy olyan folyadék, melynek a fizikai és kémiai tulajdonságai talán a legmegfelelőbbek a kőolaj kiváltásának szempontjából. Ez a gamma-valerolakton (GVL), melynek előnyeire Horváth és munkatársai hívták fel először a figyelmet.¹⁹ A GVL előnyös tulajdonságait a többi fenntartható folyadékként szóba jöhető vegyülettel szemben (metanol, etanol, metil-terc-butil-éter, 2-metil-tetrahidrofuran) a 1. táblázat mutatja be.

Tulajdonság	Metanol	Etanol	MTBE	2-Me-THF	GVL
Moláris tömeg (g/mol)	32,04	46,07	88,15	86,13	100,12
C (w%)	37,5	52,2	66,1	69,7	60
H (w%)	12,6	13,1	13,7	11,6	8
O (w%)	49,9	34,7	18,2	18,7	32
Forráspont (°C)	65	78	55	78	207-208
Olvadáspont (°C)	-98	-114	-109	-136	-31
Sűrűség (g/cm ³)	0,791	0,8	0,74	0,86	1,05
Lobbanáspont (°C)	11	17	-33	-11	96
LD ₅₀ : orális, patkány (mg/kg)	5628	7060	4800	N/A	8800

1. táblázat. A GVL és néhány oxigenát fizikai és kémiai tulajdonsága

Eddig a gamma-valerolaktont leginkább élelmiszer-adalékként alkalmazták, azonban számos olyan előnye van, mely lehetővé teszi az erre a vegyületre alapozott GVL-gazdaság kialakítását. Alacsony fagyáspontja, magas forrás- és lobbanáspontja (azaz széles tartományban lévő folyékony halmazállapota) révén könnyen és biztonságosan szállítható, illetve tárolható. Párolgási vesztesége, gyúlékonysága és robbanásveszélye is jelentősen alacsonyabb, mint a metanol, etanol, metil- vagy etil-tercbutil-éter esetében, ugyanis gőznyomása ezeknél jóval kisebb (5. ábra).

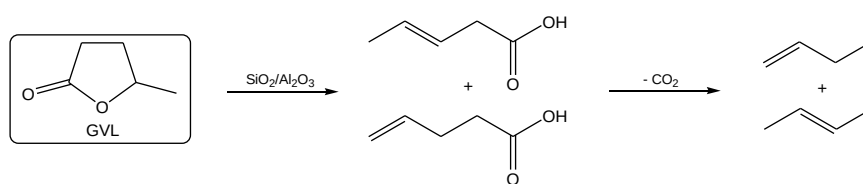


5. ábra. A GVL gőznyomása

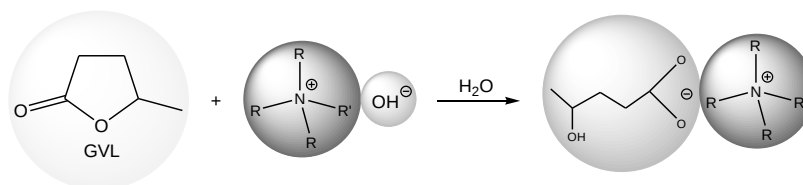
Biztonságosságát igazolja emellett, hogy egy hónapos zárt edényben történő tárolás után sem hajlamos peroxidosodásra.²³ Illata nem erőteljes, de kellemes. A vízzel korlátlanul elegyedik, ami környezetben való lebomlását segíti, levegőn stabil. Vízmentes előállítása szempontjából előny, hogy nem képez azeotróp elegyet, így vizes oldattól könnyen elválasztható.²⁴

Széleskörű felhasználását az elmúlt években több területen is bizonyították. Sikeresen alkalmazták üzemanyag-adalékként²⁵. A 95-ös oktánszámú motorbenzin és GVL 9:1 arányú elegyének tulajdonságai hasonlóak az ugyanezen motorbenzin és etanol azonos arányú elegyének tulajdonságaival, melyet a MOL Rt. TKD DS Technológia- és Projektfejlesztés Analitika által laboratóriumi motorokban végzett kísérletek mutattak ki.

A GVL alkalmas üzemanyag- és olefin-előállításra²⁶ (6. ábra), valamint oldószerként²³, ionos folyadékként²⁷ (7. ábra) és gyújtófolyadékként történő alkalmazásra is.²⁸ Sokkal előnyösebb, mint a korábban használt petróleum alapú éghető folyadékok. Magasabb hőmérsékleten ég (ami által kevesebb szén-monoxid szabadul fel), nem lobban be hirtelen (így használata kevésbé veszélyes), a láng pedig nem kormoz, hanem füstmentesen és egyenletesen ég.²⁸



6. ábra. Olefinek előállítása gamma-valerolaktonból



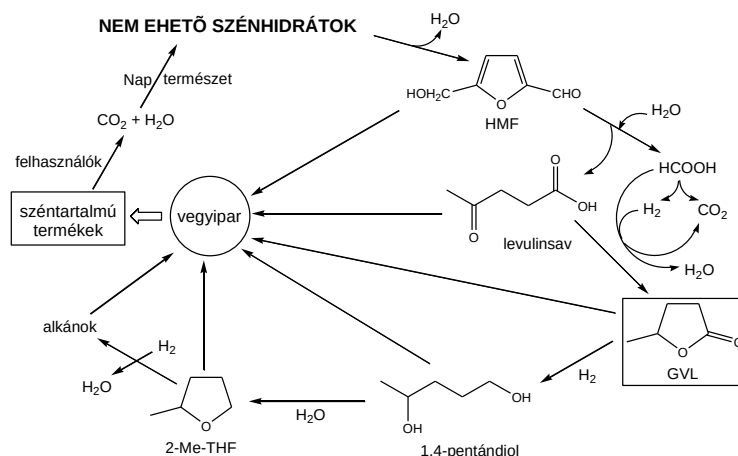
7. ábra. A gamma-valerolakton ionos folyadékként történő alkalmazása

Számos előnyös tulajdonsága és felhasználási lehetősége révén a GVL könnyen a vegyipar sokrétű, kőolajat helyettesítő anyagává válhat. Amellett, hogy mind energia-, mind szénforrásként szolgálhat, talán az egyik legnagyobb előnye, hogy szénhidrát-alapon is előállítható, mely így a biomassza-felhasználás lehetősége miatt megújulóvá teszi.

3. 2. Platform molekulák a GVL-gazdaságban

Több platform molekula is szerepel a GVL elővegyületeként a rá épülő vegyiparban, illetve nyerhető az átalakításával. A szénhidrátok dehidratálással kombinált katalitikus hidrogénezése

különböző oxigéntartalmú vegyületek képződését eredményezik (8. ábra).³ A GVL mellett ilyen platform molekula az 5-(hidroximetil)-2-furfural (HMF), a levulinsav (LA), az 1,4-pentándiol és a 2-metil-tetrahidrofuran (2-Me-THF).²⁵



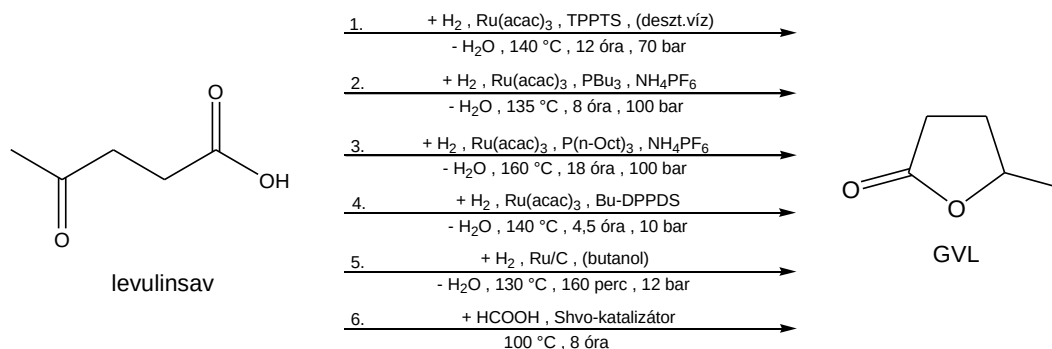
8. ábra. A gamma-valerolaktonra alapozott vegyipar vázlata³

A HMF előállítható hexózok (glükóz, fruktóz, mannóz) savas dehidratálásával, bár ennél gazdaságosabb, ha a 2-furfural formaldehiddel történő reakciója során nyerik ki, melyet viszont pentózokból (xilóz) állítanak elő. HMF-ből számos műanyagipari szempontból fontos származék, gyógyászati- és finomvegyszeri alapanyag, furán-polimer, valamint levulinsav is előállítható, mely a GVL-gazdaságban betöltött valódi szerepe. A HMF savas dehidratálása során a levulinsav mellett hangyasav, illetve polimerek is keletkeznek. A levulinsavat az iparban cellulózból, hemicellulózból, illetve mezőgazdasági hulladékokból állítják elő. Hidrogénezésével kapják a GVL-t, annak további redukciójával pedig 1,4-pentándiol, illetve 2-Me-THF keletkezik. A levulinsav további alkalmazási lehetőségeit és előállítását az **4. 1. fejezetben** foglalom össze. A 2-Me-THF benzinnel jól elegyedő üzemanyag-adalék.³ További hidrogénezésével eljuthatunk az olefinekig és alkánokig, melyek a vegyipar kulcsfontosságú alapanyagai, bár hagyományos esetben fosszilis forrásokból nyerik őket.

3. 3. A GVL előállítása

A gamma-valerolakton levulinsavból történő előállítása katalitikus hidrogénezéssel történik. A vegyület szerkezetét 1881-ben írta le elsőként Messerschmidt²⁹ és Wolff³⁰. Az előbbi allil-ecetsavból állította elő (hidrogén-bromid oldattal történő reakcióval), az utóbbi pedig levulinsavat redukált gamma-hidroxivaleriánsavvá (nátrium-amalgám hozzáadásával), melyből egy molekula víz kilépésével keletkezik a GVL. Az azóta eltelt idő során számos különböző eljárás kipróbálásra került, melyek közül a levulinsav hidrogéngázzal történő

redukciója nyert teret. Katalizátorokból is többfélét használtak már, pl. nikkel, platina-oxid, réz-kromit és rénium alapú vegyületeket. 100%-os GVL-hozamot rénium(IV)-oxid hidrát 150°C-on és 200 atm nyomás alatt történő alkalmazásával sikerült először elérni.³¹ A legelterjedtebb katalizátorok azonban a homogén- és a heterogén katalitikus hidrogénezésnél is ruténium-alapúak. A 9. ábra néhány közelmúltban elvégzett katalitikus hidrogénezési eljárást foglal össze (az utolsó nyílon látható reakció kivételével, amely katalitikus transzferhidrogénezés körülményeit ábrázolja).



9. ábra. Néhány példa a GVL hidrogénezéssel történő előállítására

Mehdi és társai (9. ábra, 1-2.) ruténium-trisz(acetil-acetonát) [Ru(acac)₃] katalizátor segítségével állítottak elő levulinsavból GVL-t, trifenilfoszfin-triszulfonát (TPPTS) ligandum esetében 95%, tributil-foszfin (PBu₃) ligandummal pedig >99,9%-os hozammal.²⁵ Leitner és társai (9. ábra, 3.) a levulinsav hidrogénezése során szintén >99,9%-os GVL-hozamot értek el [Ru(acac)₃]/P(n-Oct)₃ katalizátorral³², mint ahogy Tukacs és társai (9. ábra, 4.) is [Ru(acac)₃]/Bu-DPPDS katalizátorral³³. Utóbbiak nemcsak oldószer- és adalékanyag-mentes rendszerben állították elő a GVL-t, de a katalizátort is sikeresen újrahasznosították. Csaknem ilyen kiváló, 98,3%-os GVL-hozamot ért el Palkovits és társai (9. ábra, 5.) Ru/C katalizátort alkalmazva.³⁴

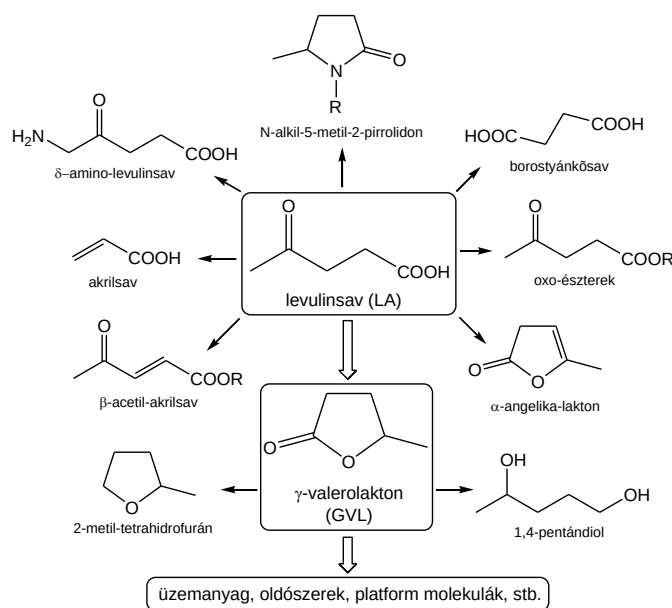
A GVL alternatív előállítási módja a transzferhidrogénezés, melynek lényege, hogy hidrogéndonor molekulák szolgálnak hidrogénforrásként, nem pedig hidrogéngáz. Ilyen hidrogéndonor lehet a hangyasav, mely a szénhidrátok dehidratálásakor keletkező levulinsav társterméke. Fábos és társai elsőként alkalmazták ezt a hangyasavat a levulinsav transzferhidrogénezésének segítésére, Svho-katalizátor ($\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\}$ Ru₂(CO)₄ (μ-H)) jelenlétében (9. ábra, 6.).²³

A gamma-valerolakton előállításának tehát nélkülözhetetlen alapvegyülete a levulinsav, így a következőkben ennek tulajdonságaival, alkalmazási lehetőségeivel és szénhidrátok savkatalizált dehidratálásával történő előállításával foglalkozom.

4. Szénhidrátok savkatalizált dehidratálása

4. 1. A levulinsav előállítása

A levulinsav (más néven 4-oxopentánsav) a GVL legfontosabb alapanyaga, így egyben a GVL-gazdaság kulcsfontosságú vegyülete. Szerkezetét tekintve egy keto- és egy karboxil csoportot tartalmazó öt szénatomból álló lánc. Fehér színű kristály, mely jól oldódik vízben, alkoholban és éterben.

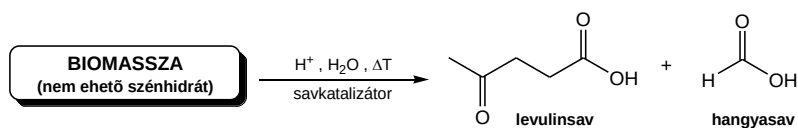


10. ábra. A levulinsavból átalakított néhány vegyület

A levulinsav egyike a DOE (Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériuma) biomassza eredetű nyersanyagok top 12-es listájának.³⁵ Igen sokoldalú felhasználása (10. ábra) ismert: észtereit oldószerként, ételízesítőként (gyümölcslevek, lekvárok, zselék savanyítására), lágyítóként vagy akár üzemanyag-adalékként; kalcium sóját intravénás Ca-injekcióként; a nátrium-levulinátot pedig környezetkímélő fagyállóként alkalmazzák.³⁶ Ezenkívül átalakítható egyéb heterociklusos vegyületekké, telített és telítetlen ketonokká is.³⁷ Növényvédőszerként is használható, melynek előnye, hogy biológiailag lebontható. Az élő szervezetben az 5-amino-levulinsav fontos szerepet játszik a klorofill és a B₁₂-vitamin előállításában.

A szénhidrátok legrégebben ismert és leginkább kutatott átalakítása a sav jelenlétében történő dehidratálásuk, melynek legfontosabb termékei az 5-HMF, a levulinsav és a hangyasav.³⁸ Ezzel a módszerrel állította elő elsőként Mulder a levulinsavat az 1840-es években: ásványi sav (sósav) jelenlétében melegített kristálycukrot.³⁹ A savas melegítés során

a glikozidos kötés felbomlása révén ekvimoláris mennyiségű levulinsav és hangyasav keletkezik (11. ábra).



11. ábra. Szénhidrátok savkatalizált dehidratálása

A reakció mechanizmusát Horváth és munkatársai vizsgálták, és izotópjelzéses technika segítségével. Megállapították, hogy a levulinsav alapanyagának (5-HMF) képződése fruktózból történik.³⁸ A bonyolult egyensúlyi reakciók magukban foglalják olyan protonált intermedierek képződését, amelyek a reakció melléktermékeként megjelenő huminok képződésének kiindulási alapanyagai. Fontos tehát megjegyezni, hogy a huminok megjelenése elkerülhetetlen, azonban mennyiségük befolyásolható.

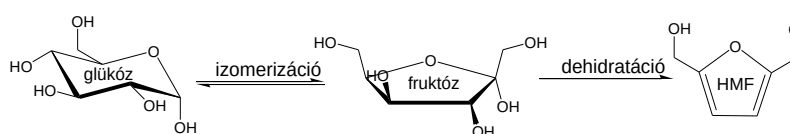
A levulinsav termelése ipari méretekben mezőgazdasági hulladékok, cellulóz, illetve hemicellulóz átalakításával történik. Az eljárás alapjait már az 1940-es években kidolgozták⁴⁰, miszerint a nyersanyagot kezdetben 100 °C-on hidrolizálják erős sav (kénsav vagy sósav) katalizátor jelenlétében – melynek következtében hexózok elegye keletkezik –, majd 190-200 °C-on híg sósavas kezeléssel alakítják tovább levulinsavvá. A folyamat hatékonyságát azonban jelentősen csökkentik a reakció során keletkező egyéb polimerek.³⁸ A hozam növelése érdekében számos kutatás irányult a levulinsav hatékony előállítására. A '90-es években Fitzpatrick fa-, illetve papírhulladék, mint cellulóztartalmú kiindulási anyagok átalakítása során 60-70%-os levulinsavhozamot is el tudott érni. Az eljárás ipari méretű levulinsav-előállításához került szabadalomba, melynek első lépéseként a nyersanyagot egy reaktorban 210-230 °C-on hidrolizálják ásványi savval (13-25 másodperc), a keletkező 5-(hidroximetil)-2-furfuralt pedig egy másik reaktorban 195-215 °C-on tovább hidrolizálják (15-30 perc) levulinsavvá.⁴¹

A későbbi kísérletek során Efremov és társai faanyagon kívül cellulózból állítottak elő levulinsavat 25%-os hozammal (kénsav, 150 °C).^{42,43} Mehdi és társai a Mulder-féle eljárást³⁹ követve 1,8 M kénsavas hidrolízissel 35%-os hozamot értek el asztali kristálycukorból 8 órán át tartó reakcióval (140 °C).²⁵ A legfrissebb kutatások igazolták, hogy a levulinsav-termelés hatékonysága – többek között a reakcióidő csökkentése révén – jelentősen növelhető mikrohullámú technika segítségével. Szabolcs és társai mikrohullámú fűtés alkalmazva optimálták a levulinsav nem ehető szénhidrátokból történő előállítását (2 M kénsavval), mely során a legjobb eredmények csupán 10-50 perc reakcióidő alatt születtek. A technikát

sikeresen alkalmazták növényi- és állati eredetű szénhidrátoknál is: cellulózból 23% (170 °C), cellobiózból 28% (170 °C), glükózaminokból és kitozánokból 11-26% (190 °C), kitinből pedig 22%-os hozam elérésével (190 °C) nyertek ki levulinsavat (a hozamok tömeg%-ban értendők).⁴⁴ Kutatási eredményeik azt mutatták, hogy sósavat alkalmazva még jobban növelhető a levulinsav hozama, azonban fontos megjegyezni a zöldkémia koncepciójának megfelelően, hogy a sósav használata a klór jelenléte és esetleges környezetbe jutása miatt kevésbé elfogadható. Egy olasz kutatócsoport természetes alapanyagból, olasznádból nyert ki 23%-os hozammal levulinsavat (180-190 °C, 0,4 M sósav), 80 °C-os előkezelés után.⁴⁵ A csoport különböző növényi alapú hulladékokkal is foglalkozott (olajfák lemetszett ágai, nyárfa fűrészpor, papírgyári salak, búzaszalma, vágott dohánymaradék), melyekből szintén sósavas dehidratálással állítottak elő levulinsavat hagyományos és mikrohullámú melegítéssel is (200 °C), 15-32%-os hozammal.⁴⁶

Az eddig említett kutatások mind ásványi savakkal történő reakciókra irányultak, a szénhidrátok dehidratálása azonban Lewis-savakkal is megvalósítható. Köztük a különbség a sav-bázis elméletek alapján definiálható. Az ásványi savak (pl. HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) a Brønsted-Lowry-féle sav-bázis elméletnek felelnek meg, miszerint a savak protonátadásra, a bázisok protonfelvételre képesek, kettejük reakciója tehát egy protoncsere.⁴⁷ A Lewis-féle elmélet szerint a bázisok elektronátadásra, a savak elektronfelvételre képesek (pl. ZnCl₂, AlCl₃, BF₃), végeredményül egy komplex keletkezik.⁴⁷

Több kutatás is foglalkozott a HMF lantanida-alapú Lewis-sav-katalizált előállításával, mely további dehidratálással levulinsavvá alakítható. Ishida és Seri lantanida-kloridokat (La, Sm, Eu, Ho, Er, Yb, stb.) használtak katalizátorként, melyekkel sikeresen alakítottak át glükózt HMF-fé, ez azonban 140 °C-on (10 atm nitrogénnyomás alatt) nem alakult át levulinsavvá.⁴⁸ Ishida és társai foglalkoztak cellulóz dehidratálásával is, mely során LaCl₃ katalizátor segítségével (250 °C-on) cellobiózzá és glükózzá bomlott, majd tovább alakult HMF-fé és levulinsavvá.⁴⁹ A HMF glükózból történő átalakulását a 12. ábra mutatja be. Egy másik kutatócsoport több különböző szénhidrát (maltóz, keményítő, cellobióz, cellulóz) Lewis-sav katalizátorral (LaCl₃, YbCl₃, DyCl₃) történő átalakításával is nyert HMF-et.⁵⁰ A mikrohullámú technika szintén alkalmazásra került már hasonló kutatások során. Dutta és társai mikrohullámú fűtéssel, AlCl₃ katalizátorral dehidratáltak glükózt HMF-fé.⁵¹



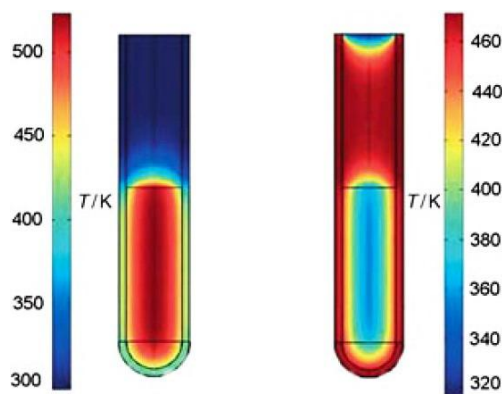
12. ábra. A HMF glükózból történő átalakítása

4. 2. Mikrohullámú technika

A kémiai reakciók termikus segítése a Bunsen-égő feltalálása (1855) révén terjedt el, melynek helyébe később többféle hevítési eljárás lépett (pl. olajfürdő), az elmúlt néhány évben pedig egyre népszerűbb lett a mikrohullámú energia alkalmazása. Ezt a nem mindennapi fűtési technikát Gedye⁵² és Giguere⁵³ használta először szerves kémiai átalakításokra az 1980-as években. Hatékonyságát többek között a reakcióidő drámai lecsökkentése – napok, órák helyett akár percek, másodpercek alatt lezajlik a reakció –, a termék hozamának növelése, valamint tisztaságának javítása adja, a nem kívánt mellékreakciók csökkentésével.⁵⁴

A mikrohullámú sugárzás 0,3-300 GHz frekvenciatartományú elektromágneses sugárzás. Minden kémiai mikrohullámú reaktor és konyhai -sütő 2,45 GHz frekvencián működik. A hagyományos fűtéssel ellentétben, ahol az energia átvitele a reakcióedény falának melegítésén keresztül történik, a mikrohullámú besugárzás közvetlen kapcsolatot tesz lehetővé a reakcióelegyben jelenlévő molekulákkal, így hatékony belső fűtést eredményez.⁵⁴ Ez a reakcióedénynek alkalmazott mikrohullám számára átjárható anyagoknak köszönhető (kvarc, teflon, boroszilikát üveg), melyek lehetővé teszik a hagyományos fűtéssel szembeni fordított hőmérséklet gradiens kialakulását (13. ábra).⁵⁵ A mikrohullámú energiának gyengesége révén nincs hatása a kémiai kötésekre, így csupán termikus aktiválást végez, a vegyületek moláris szerkezetét nem változtatja meg.

A mikrohullámmal történő fűtés egyszerűsége, hatékonysága és számos egyéb előnye miatt saját kutatási munkám során is ezt a technikát alkalmaztam a reakciók elvégzéséhez.



13. ábra. A mikrohullámú (balra) és hagyományos (jobbra) fűtés összehasonlítása⁵⁵

5. Egy természetes alapanyag: a cukorcirok

5. 1. A cukorcirok növény

A cukorcirok (*Sorghum saccharatum*) – melyet silóciroknek vagy édesciroknak is neveznek – a palkavirágúak rendjén (*Cyperales*) és a pázsitfűfélék családján (*Poaceae*) belül a cirok nemzetséghez (*Sorghum*) tartozó növény. Első ránézésre a fajtától függően 1-4 méter magas cukorcirok leginkább a kukoricára hasonlít: szára igen lédús, 2-3 cm vastag szalmaszár, levelei párhuzamos erezetűek, szemtermése pedig tömött, barna színű bugavirágzatban fejlődik. Forró égövi, trópusi-szubtrópusi eredetéből adódóan melegkedvelő, kiemelkedően jó szárazságtűrő, rendkívül jó vízgazdálkodású, összességében véve igénytelen növény.

Bár a két világháború között nagyobb mértékben termesztették, a II. világháború után a belőle kisajtolt és besűrített cukordús szirup helyettesítette a cukrot, amíg be nem indult a cukorgyártás. Magyarországi termesztése a '70-es évek végén jelentősen növekedett, ma pedig elsősorban silókukoricával együtt vetve használják szilázs takarmány készítésére. Hazánkban a cukorcirok az egyik legnagyobb biomassza tömeg előállítására képes szántóföldi növény, zöldhozama eléri az 50-90 tonnát hektáronként és az ehhez tartozó 4-9 tonna cukortartalmat.⁵⁶ Ennél nagyobb hozama csak a cukorrépának van, amely viszont az egyik legigényesebb növényünk talaj és csapadék szempontjából.

A hazai viszonyok igen kedvezőek a cukorcirok elterjesztésére, mivel e növény kedvezőtlen vízellátás esetén is biztos termést ad, akár 70 tonnát hektáronként.⁵⁷ Emellett termesztése az ország bármely területén beilleszthető a hagyományos gabona és ipari növények vetésforgóiba, és más kultúrákkal szemben a kiemelkedő hozamok kisebb költséggel biztosíthatók, mivel egyszerű, meglévő mezőgazdasági eszközökkel termesztendő. Energiatermelése 16,37 MJ/kg, amely megegyezik a közepes minőségű barnaszén fűtőértékével (14-16 MJ/kg), 2 kg cirokszár pedig 1 m³ gáz fűtőértékével.⁵⁶

Kedvező tulajdonságai révén felhasználása több területen lehetséges. Az élelmiszeriparban a szárból nyert magas cukortartalmú préslevet és a cirokmagot alkalmazzák, takarmányozási célokra a buga és a levél szolgál, energetikai hasznosításra pedig a bagaszt (préselés utáni szármaradék) és a présle fermentációját használják. A növény amellet, hogy – cukortartalmából és igénytelenségéből kifolyólag – versenytársa lehet a cukorrépának a cukorgyártásban, az energiaiparban is jól hasznosítható. Egy hektár cukorcirok által termelt oldható cukrokból akár 8.000 liter etanol is előállítható: ez kétszer több mint amennyi egy hektár kukoricából, és 30%-kal több, mint amennyi egy hektár brazil

cukornádból termelhető.⁵⁸ Bár etanolgyártás szempontjából már ipari léptékben is létezik a préslevet hasznosító technológia, a bagasz felhasználására az égetésen kívül eddig nem sok alternatíva kínálkozott. Ez is potenciális alapanyag lehet a második generációs bioetanolgyártásban, azonban ilyen célú felhasználását eddig viszonylag kevesen vizsgálták. Az energiaiparban biogáz-előállításnál is szolgálhat alapanyagként. Egyébiránt a bagasz alkalmazható takarmányozásban (széna vagy szilázs), papírgyártásban, valamint szintézisgáz- és bioolaj-előállításához is.⁵⁹

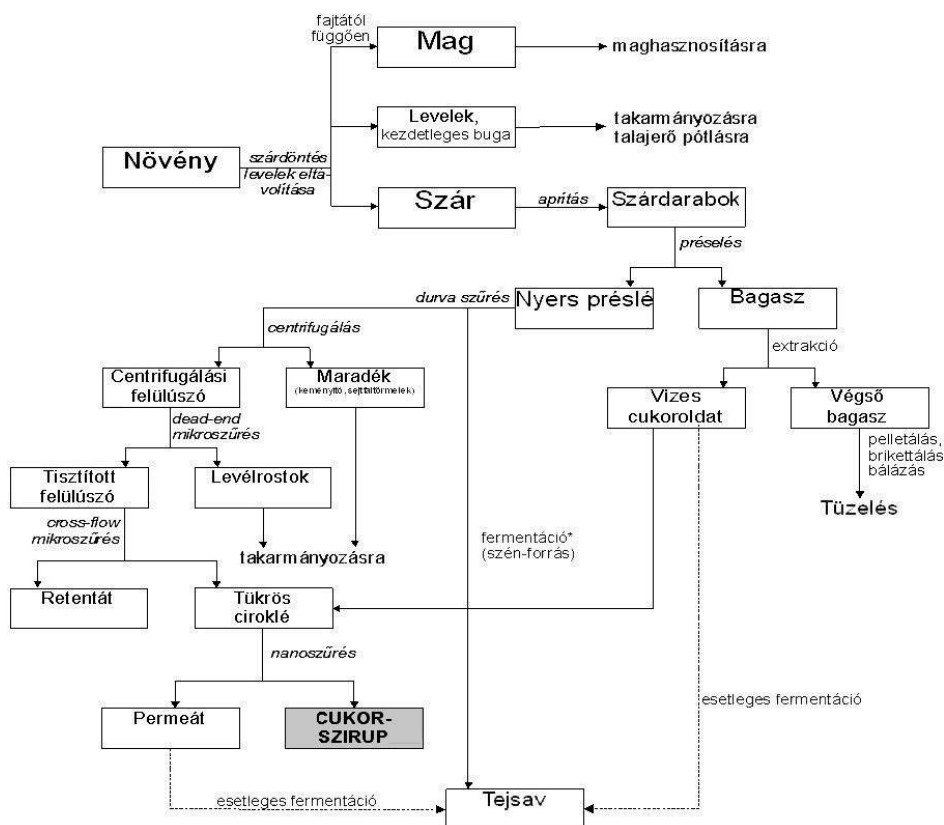
A cukorcirok préselése sem csak cukor- és etanolgyártáshoz használható. Fermentációjából számos egyéb potenciális termék nyerhető, többek között acetone, butanol, tejsav, különböző lipidek, hidrogén és metán.⁵⁹ Számomra a legfontosabb, hogy magas cukor-, azaz szénhidráttartalmú folyadék lévén a préselés savas dehidratálással levulinsav előállítására is alkalmas, mely kutatási munkám fő célja. A cukorcirok jelenleg nem vállal főszerepet az élelmiszertermelésben, így a GVL-gazdaság koncepciójának megfelelően, mint nem ehető szénhidrát alkalmazható a gamma-valerolakton előállításának alapanyagaként.

5. 2. A cukorcirok préselési technológiája

Bár a cukorcirok ígéretes biofinomító alapanyag, hátránya, hogy a szárából préseléssel kinyert lé magas cukor- és víztartalma miatt erjedési folyamatoknak indul a tárolása során. Már öt óra elteltével habzó és savanyú szagú lesz, 24 óra után pedig háromszorosára nő benne a *Lactobacillus*ok száma, ami által fokozódik a cukor lebontása. Ez kiküszöbölhető, ha a tárolás cukorszirup formájában történik, melyet a préselés betöményítésével állítanak elő, kombinált környezetbarát eljárásokkal.⁶⁰ Ez a szirup később nemcsak bármely célú felhasználási technológiához cukoralapanyagként alkalmazható, de ezáltal a technológiák gazdaságosabbá is tehetők, mivel alapanyaguk folyamatosan rendelkezésre áll.

A növény szárának belsejében olyan szivacsos állományú szövet található, melynek sejtjei cukortartalmú nedvvel telítettek. Az ebből kipréselt lé átlagos cukortartalma 10-20 tömeg% között változik, ez azonban nagymértékben függ a növény fejlődési szakaszától. A tenyészidő vége felé (szeptember, október) egyre csökken a szár víztartalma, emiatt ilyenkor a legmagasabb benne a cukor- és keményítőkoncentráció. Az aratás időpontját leginkább az határozza meg, hogy milyen célra kívánják felhasználni a növényt. A komplex hasznosítás szempontjából akkor a legcélszerűbb aratni, amikor még elég nedves a szár, de már sok benne a préseléssel könnyen kinyerhető cukor.

Magyarországon a cukorcirok présle eltarthatóságának vizsgálatával a *Cukorcirok1 Konzorcium* nevű projekt foglalkozik.⁵⁶ A cukorszirup előállítását a konzorcium által vizsgált háromlépcsős technológiával végzik, mely a centrifugálás, mikroszűrés és nanoszűrés műveletét kombinálja.⁶⁰ Ennek a többlépcsős betöményítésnek az alkalmazása olcsóbb és energiatakarékosabb, mint a bepárlásos betöményítésé, mivel alacsony hőmérsékleten elvégezhető műveletekből tevődik össze. Bár a nanoszűrés a hozzá szükséges nagy nyomás miatt eléggé energiaigényes folyamat, a felére történő térfogati redukcióval gazdaságosan megoldható. A cukorcirok feldolgozása (14. ábra) a növény szárdöntésével kezdődik, majd miután eltávolították a leveleket és a bugát, felaprítják a szárat és lepréselik a szárdarabokat, melyből nyers présle és bagasz keletkezik. Ezt követően a nyers présleből centrifugálással előkezelt többlépcsős membránszűréssel állítják elő a cukorszirupot. A folyamat öt lépésből áll: durva szűrés (méretesebb növényi részek leválasztása), centrifugálás (homokot, keményítőt és kloroplasztiszt tartalmazó sejtörmelék eltávolítása), dead-end mikroszűrés (szivacsos állagú szármadaradványok szeparálása), cross-flow mikroszűrés (nagy molekulájú oldott anyagok és a cukorbontásért felelős mikroorganizmusok kiszűrése) és nanoszűrés (a tükrös ciroklé cukortartalmának betöményítése). A folyamat végén tömény cukorszirup keletkezik, mely alkalmas hosszú távú tárolásra is.



14. ábra. A cukorcirok növény biofinomító elven történő feldolgozása⁶⁰

II. KÍSÉRLETI MUNKA

6. Célkitűzések

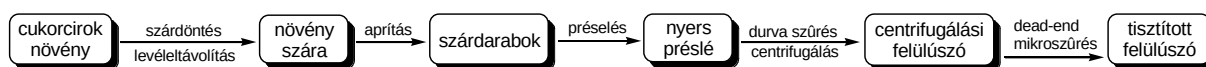
Az irodalmi összefoglalásban ismertettek szerint a levulinsav a biomassa alapú nyersanyaggyártás kulcsfontosságú vegyülete, mivel a kőolaj kiváltására alkalmas gamma-valerolakton legfontosabb alapanyaga, és előállítható a természetben nagy mennyiségben előforduló szénhidrátokból. Kutatócsoportunk, a Dibó Gábor és Mika László Tamás vezette kutatócsoport eredményei bizonyították a levulinsav nem ehető szénhidrátokból történő előállításának lehetőségét. A csoport munkájába a valódi biomassa, vagyis olyan természetes alapanyagú mezőgazdasági termékek felhasználásának kutatásával kapcsolódtam be, melyek szó szerint „a szántóföldről érkeztek”. Céлом, hogy megvizsgáljam, illetve optimalizáljam a levulinsav cukorcirokból történő előállítását, mely amellet, hogy az egyik legmagasabb zöldhozamú és -cukortartalmú növény hazánkban, igénytelensége révén gazdaságosan termeszthető.

A laboratóriumi kísérleteim során felhasznált cukorcirok alapanyagot a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen, az említett projekt keretein belül készítették.⁶⁰ Munkám célja, hogy a zöldkémia alapelveinek figyelembevételével a korábban már kifejlesztett, mikrohullámú fűtést alkalmazó savkatalizált dehidratálásnak⁴⁴ vessem alá mintáimat, és így a lehető legnagyobb mennyiségű levulinsavat állítsak elő a különböző cukrokat tartalmazó cukorcirokléből. Az ehhez legalkalmasabb körülmények megtalálásához szükséges elvégezni a reakció hőmérséklet-, idő- és savkoncentráció-optimalizálását is. Kísérleteim során a dehidratálást mind kénsav-, mind lantanida alapú Lewis-sav katalizátorral elvégeztem. A mintaanalízist a megfelelő feldolgozása után NMR spektroszkópia segítségével végeztem el, mely kiválóan alkalmas a termékek kvantitatív meghatározására.

7. A kísérleti rész leírása

7. 1. Anyagok és készülékek

A kísérletekhez felhasznált cukorcirok alapanyagot a *Cukorcirok1 Konzorcium* nevű projekt keretein belül készítették a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszékén. Mintáim elkészítéséhez kétféle cukorciroklevet használtam: a nyers présleből durva szűrőssel és centrifugálással (30 perc tartózkodási idő, 5000 1/perc fordulatszám) előállított „centrifugálási felülúszót”; valamint a nyers présleből durva szűrőssel, centrifugálással (20 perc tartózkodási idő, 5000 1/perc fordulatszám) és dead-end mikroszűrőssel előállított „tisztított felülúszót” (15. ábra). A katalizátorként szolgáló savakat, valamint a feldolgozásnál használt etil-acetátot és dietil-étert a Molar Chemicals Kft-től, az NMR mérésekhez alkalmazott deuterált oldószereket pedig az Eurisotop Inc.-től rendeltük. A reakciókat *Milestone Multisynth AFC-FO 300* mikrohullámú szintézis készülékben végeztem, mely 10 ml belső térfogatú és kvarc-reaktorral szerelt. Az NMR spektrumokat *Bruker Avance-250 NMR* spektrométeren vettem fel.



15. ábra. A felhasznált cukorcirok minták előállítása

7. 2. Cukorciroklé kénsav-katalizált dehidratálása

Mintáim elkészítéséhez a „tisztított felülúszó” cukorciroklevet használtam. Egy mintát minden esetben 4 ml végtérfogatúra mértem ki: 1 ml ciroklé és 3 ml kénsav. Mivel csak 5 ml-es reakcióedények álltak a rendelkezésemre, a könnyebb feldolgozhatóság érdekében azonos körülmények között mindig két mintával végeztem el a reakciót, majd a mintákat összeöntöttem, így végül 8 ml oldatot kaptam.

A hőmérséklet-optimalizálás érdekében öt különböző hőmérsékleten: 100, 120, 140, 160, 180 és 200 °C-on végeztem a reakciókat. A reakcióidő-optimalizálás érdekében pedig négy különböző időhosszon: 15, 30, 45 és 60 percig végeztem a reakciókat. Ezeken kívül minden minta esetében 3 percre állítottam a felfűtési-, illetve ugyanennyire a lehűtési szakasz idejét. A katalizátor savkoncentrációjának optimalizálása érdekében kezdetben 2 M töménységű-, majd 1,5 M töménységű kénsavat használtam. A különböző hőmérsékleteket és reakcióidőket végigpróbálva összesen 24 db 2 M kénsavas és 24 db 1,5 M kénsavas mintát kaptam (melyek

a méretnövelés érdekében történő duplázásból, azaz 2 x 48 db reakcióban keletkezett oldat összeöntéséből keletkeztek). A cukorcíroklének köszönhetően a minták kezdetben halványzöldes-sárgás színűek voltak, a mikrohullámú reaktorban pedig zavaros narancssárgás színűvé váltak.

A minták feldolgozását szűréssel kezdtem, ami által eltávolítottam az elszenesedett részeket. A reakcióedényben visszamaradt szilárd anyagot 2 ml desztillált vízzel és 2 x 2 ml etil-acetáttal mostam át a szűrőn. Végeredményül kristálytiszta narancssárga oldatot kaptam, melyet 4 x 10 ml etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist magnézium-szulfáton egy napig szárítottam a maradék víz eltávolítása céljából. Miután a magnézium-szulfátot szűrővel leválasztottam az oldattól, az oldószer lepárlását rotadeszt segítségével végeztem el, melynek eredményeképp sűrű, barna folyadékot kaptam. Ehhez deuterált kloroformot és 10 µl benzolt adva készítettem el a termékek azonosításához szükséges végleges mintát, melyet $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiás méréssel végeztem. (A benzol a meghatározás alapegységül szolgál.)

Az extrahálás során leválasztott vizes fázisokat egy nagy közös gyűjtőbe öntöttem. A további célom ezzel a savmaradékkal, hogy a folyamatba történő visszaforgatásával újra katalizátorként használjam. A bepárlás során leválasztott etil-acetát és az eszközök mosogatásakor összegyűjtött aceton desztillálás útján szintén visszanyerhető és újrahasználható.

7. 3. Cukorcíroklé Lewis-sav-katalizált dehidratálása

a) A leghatékonyabb Lewis-sav kiválasztása a glükóz dehidratálását vizsgálva

A megfelelő Lewis-sav katalizátor kiválasztásához az alábbi ritkaföldfémek kloridjait használtam: lantán (La), samárium (Sm), európium (Eu), holmium (Ho), erbium (Er) és itterbium (Yb). Ezekből 10 ml térfogatú, 10 mmol töménységű törzsoldatot készítettem: az ennek megfelelő mennyiségű kloridot egy 10 ml-es mérőlombikba mértem, majd desztillált vízzel jelig töltöttem. A glükóz oldatot egy 25 ml-es mérőlombikban készítettem ugyanezen módszerrel, 2,5 g glükózból és desztillált vízből.

Minden lantanidából három különböző összetételű, 5 ml térfogatú mintát készítettem:

- a) 1 ml törzsoldat + 1 ml glükóz oldat + 3 ml desztvíz
- b) 2 ml törzsoldat + 1 ml glükóz oldat + 2 ml desztvíz
- c) 4 ml törzsoldat + 1 ml glükóz oldat

Így összesen 18 minta állt a rendelkezésemre, melyekkel a reakciót mikrohullámú reaktorban, 4 perc időtartammal, 150 °C hőmérsékleten végeztem.

A minták feldolgozását szintén szűréssel kezdtem, melynek révén eltávolítottam az elszenesedett részeket. A reakcióedényben visszamaradt szilárd anyagot 2 ml desztillált vízzel és 2 x 2 ml etil-acetáttal mostam át a szűrőn. Így kristálytiszta oldatot kaptam, melyet 4 x 5 ml etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist magnézium-szulfáton egy napig szárítottam a maradék víz eltávolítása céljából. Miután a magnézium-szulfátot szűrővel leválasztottam az oldattól, az oldószer lepárlását rotadeszt segítségével végeztem el, melynek eredményeképp sűrű folyadékot kaptam. Ehhez deutertált acetont és 10 µl benzolt adva készítettem el a termékek azonosításához szükséges végleges mintát, melyet (¹H)-NMR spektroszkópiás méréssel végeztem.

b) A katalizátor és a glükóz megfelelő mennyiségi összetételének vizsgálata

Miután glükózból kiindulva a legjobb levulinsavhozamot az erbium-klorid (ErCl₃) katalizátorral értem el, ezzel folytattam tovább az optimálást. A megfelelő katalizátor- és glükózkonzentrációs minta kiválasztásához négy különböző összetételt próbáltam ki:

- a) 4 mmol ErCl₃ + 0,25 g glükóz
- b) 2 mmol ErCl₃ + 0,25 g glükóz
- c) 4 mmol ErCl₃ + 0,50 g glükóz
- d) 2 mmol ErCl₃ + 0,50 g glükóz

Az ezeknek megfelelő mennyiségű erbium-kloridot (2 mmol esetén 0,763 g, 4 mmol esetén 1,526 g) és glükózt bemérve a reakcióedénybe, majd 5 ml desztillált víz hozzáadásával készítettem el a mintákat. Mind a négy mintával mikrohullámú reaktorban, 90 perc időtartammal, 150 °C hőmérsékleten végeztem a reakciót. Az egyszerűbb és gyorsabb meghatározás érdekében a termékek azonosítása nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) eljárással, minimális feldolgozás után történt. Ennek során a minták szűrés után desztillált vízzel 25 ml végtérfogatúra lettek hígítva egy mérőlombikban, majd ebből minden esetben 20 µl mintatérfogat került a HPLC készülékbe.

c) A hőmérséklet és reakcióidő optimálása a glükóz dehidratálását vizsgálva

A leghatékonyabb mintaösszetételnek a 2 mmol ErCl₃ katalizátor és 0,25 g glükóz bizonyult, ezért ezzel végeztem el a hőmérséklet és reakcióidő optimálását. Négy különböző hőmérsékleten: 120, 140, 160 és 180 °C-on, illetve három különböző időhosszon: 20, 40 és 60 percre végeztem a reakciókat. Ezekon kívül a felfűtési- és a lehűtési szakasz idejét minden minta esetében 3-3 percre állítottam.

Összesen 12 minta állt tehát a rendelkezésemre. A termékek azonosítása szintén HPLC eljárással történt. Az ehhez szükséges feldolgozás során a minták szűrés után desztillált vízzel 25 ml végtérfogatúra lettek hígítva egy mérőlombikban, majd ebből minden esetben 20 μ l mintatérfogat került a HPLC készülékbe.

d) Cukorciroklé Lewis-sav-katalizált dehidratálása

A reakciókörülmények előbbi 12 variációja közül a legmagasabb levulinsavhozamot 160 °C hőmérsékleten, 60 perces reakcióidővel értem el a glükóz esetében, ezért a cukorciroklé ErCl_3 -katalizált dehidratálását ezen körülmények között végeztem. A minták elkészítéséhez kétfajta ciroklevet használtam. Az egyik, a tisztított felülúszó esetén a mintakészítéskor 2 mmol (0,763 g) ErCl_3 -ot, 1,46 ml ciroklevet és 3,54 ml desztillált vizet mértem a reakcióedénybe. A másik, a centrifugálási felülúszó esetén szintén 2 mmol ErCl_3 -ot, 1,64 ml ciroklevet és 3,36 ml desztillált vizet mértem a reakcióedénybe. Így mindkét esetben megegyezett a katalizátor mennyisége, az össztérfogat és a vizsgálandó szárazanyag-mennyiség a glükóz dehidratálásakor bemért anyagok paramétereivel.

Ezt követően mindkét mintával mikrohullámú reaktorban, 160 °C hőmérsékleten, 60 percig végeztem a reakciókat. Ismét HPLC eljárással történt a termékek azonosítása. Az ehhez szükséges feldolgozás során a minták szűrés után desztillált vízzel 25 ml végtérfogatúra lettek hígítva egy mérőlombikban, majd ebből minden esetben 20 μ l mintatérfogat került a HPLC készülékbe.

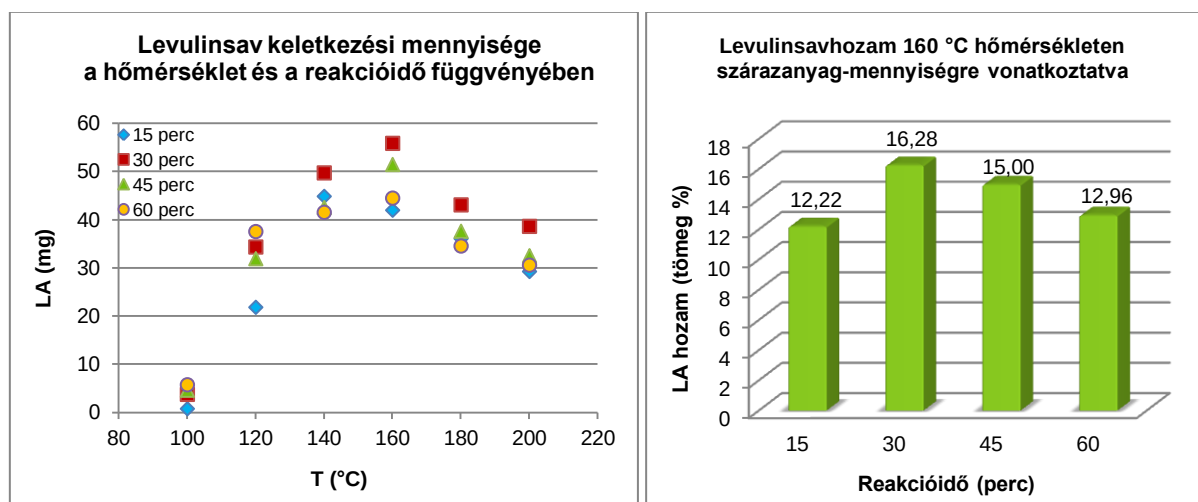
8. Eredmények és kiértékelésük

8. 1. Cukorciroklé kénsav-katalizált dehidratálása

Ezen reakciókhoz felhasznált mintáim alapanyagát a „tisztított felülúszó” ciroklé adta, amely a cukorcirok növény szárából préselés, durva szűrés, centrifugálás (20 perc tartózkodási idő, 5000 1/perc fordulatszám) és dead-end mikroszűrés lépéseket követve készült. A BME-ről érkezett másik ötféle cirokléminta (nyers présle, centrifugálási felülúszó, illetve még háromféle tisztított felülúszó: 40, 60, illetve 90 perc centrifugálási tartózkodási idővel) savkatalizált dehidratálásával a kutatócsoport egy másik tagja, Novodárszki Gyula foglalkozott.

Munkám során katalizátorként csak 1,5 M és 2 M töménységű kénsavat alkalmaztam. Korábbi kutatási eredmények^{38,44} igazolják, hogy 1,5 M alatti savtöménység inkább a HMF képződésének kedvez anélkül, hogy átalakulna levulinsavvá, 2-2,5 M savtöménység felett pedig az anyag elroncsolódása miatt keletkezik csekély mennyiségű levulinsav.

Elsőként 1,5 M töménységű kénsavat használtam. A hőmérséklet- és időoptimalás elvégzése, a minták feldolgozása, valamint a termékek NMR spektroszkópiával történő azonosítása és mennyiségük meghatározása után az 1. grafikonon látható eredményeket kaptam. A mintában lévő 2 ml ciroklé szárazanyag-tartalma 342,66 mg.

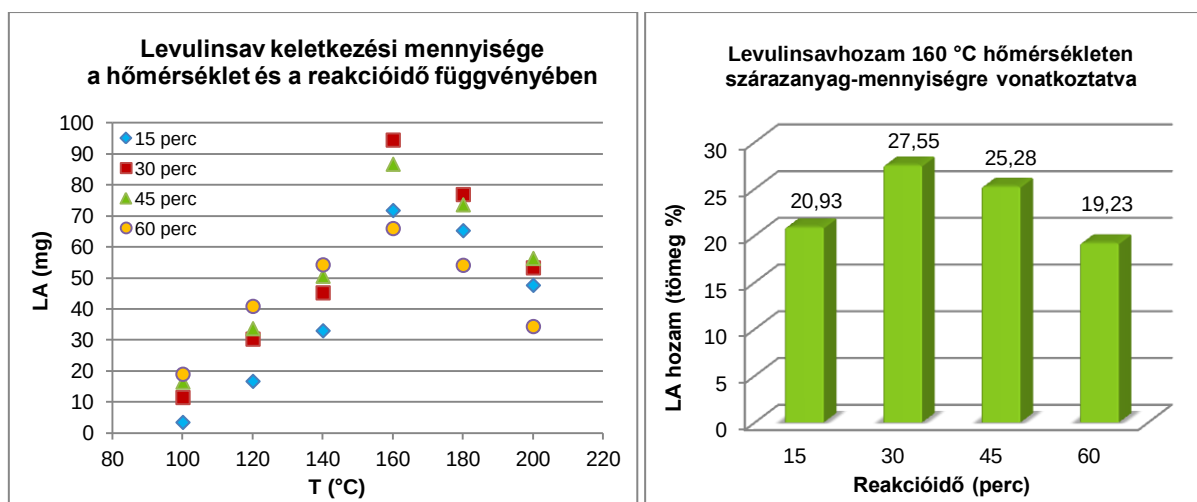


1-2. grafikon. Levulinsav keletkezési mennyisége és hozama 1,5 M kénsav katalizátorral

A grafikonon jól látszik, hogy 100 °C-on a levulinsav (a továbbiakban LA) keletkezési mennyisége minimális, csupán 0,68 és 5,67 mg közötti, mely 1-2%-os hozamnak felel meg. Ez nem váratlan, hiszen a szénhidrátok savkatalizált dehidratálásáról korábban publikált eredmények is azt mutatják, hogy az LA hozama 140-200 °C-on a legmagasabb.^{25,39,42-46}

Látható, hogy a hőmérséklet emelésével 100 és 160 °C között egyre több LA keletkezik, majd 160 °C fölött csökkenni kezd. Ez a minta magasabb hőmérsékleteken való elszenesedésének köszönhető. A reakcióidők közül a 30 perces bizonyult a legserencsésebbnek LA-keletkezés szempontjából. Mivel a hat különböző hőmérséklet közül 160 °C-on keletkezett a legnagyobb mennyiségű LA, a hozamokat (tömeg%) csak ezen a hőmérsékleten ábrázoltam (2. grafikon). A hozam könnyen kiszámolható a keletkezett LA mennyiségének (mg) és a minta eredeti szárazanyag-tartalmának (mg) arányából. A tisztított felülúszó mintából 1,5 M töménységű kénsav katalizátor használatával tehát a legmagasabb LA-hozam 16,28% (55,77 mg), melyet 160 °C hőmérsékleten, 30 perc alatt értem el.

Ennél jóval hatékonyabbnak bizonyult ugyanilyen ciroklé minta esetében a 2 M töménységű kénsav alkalmazása, melynek eredményei a 3. grafikonon láthatóak. Ez esetben az előzőeknél magasabb LA-mennyiségek keletkeztek, a legkevesebb 3,37 mg volt, a legtöbb pedig 94,41 mg. Érdekes, hogy míg 100-140 °C-on a 15 perces, addig 160-200 °C-on a 60 perces reakciók bizonyultak a leggyengébbnek. Ennek magyarázata, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken az LA HMF-ből való keletkezéséhez több időre van szükség, ellenben magasabb hőmérsékleteken ilyen hosszú idő alatt a minta elszenesedik. Mivel a 2 M kénsav esetében szintén 160 °C-on keletkezett a legnagyobb mennyiségű LA, ezért az LA-hozamokat itt is csak ezen a hőmérsékleten ábrázoltam (4. grafikon).

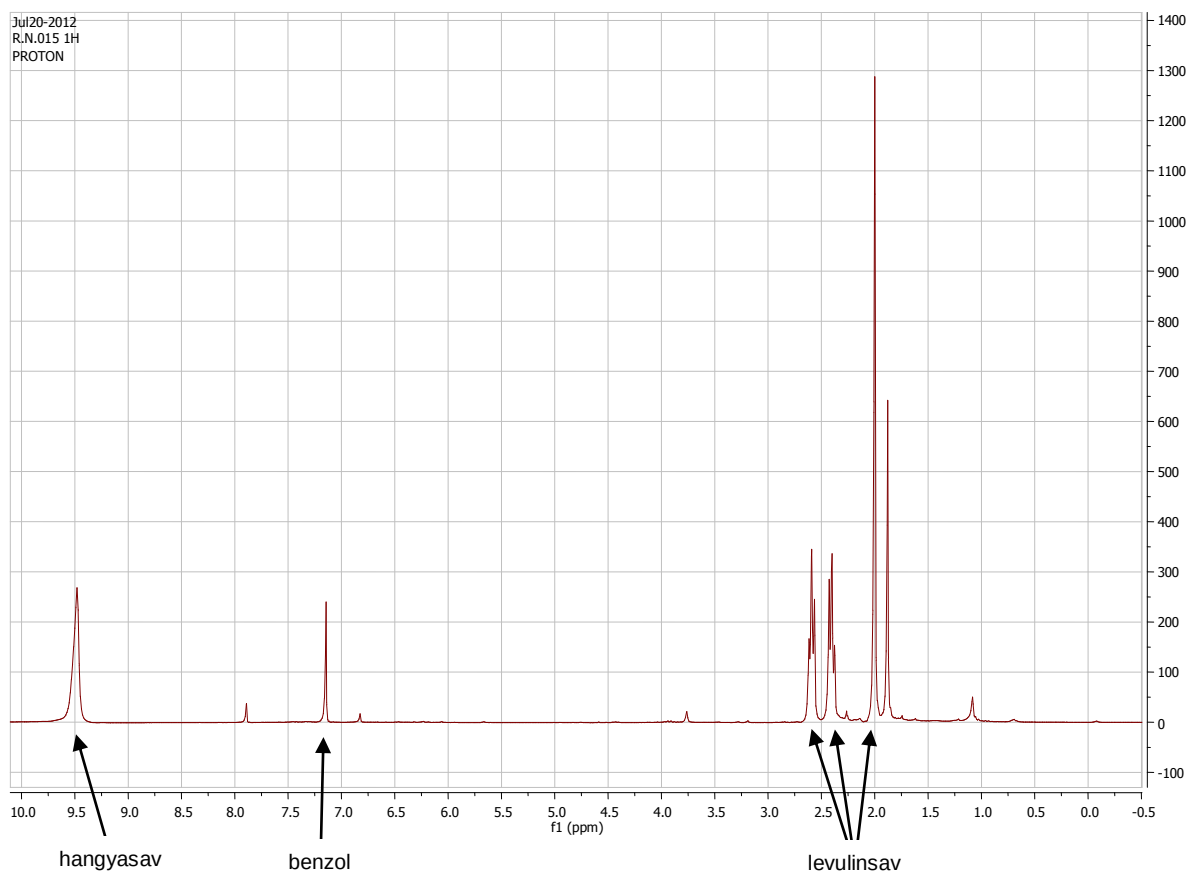


3-4. grafikon. Levulinsav keletkezési mennyisége és hozama 2 M kénsav katalizátorral

Kiemelkedően jó eredmények születtek 30, illetve 45 perces reakcióidőt alkalmazva. A legjobbnak az előbbi bizonyult, melynek eredményeképp 27,55%-os hozamot sikerült elérni, amely megfelel a tiszta glükózból, mint mintavegyületből kapott optimális értéknek (27,5%).⁴⁴ Az LA valódi természetes alapanyagokból (mint amilyen a cukorcirok) történő

előállítására nem találtam ilyen magas hozamú példát a szakirodalomban. Az olasznyadati alkalmazó kísérletek során is csak 23%-os LA-hozamot sikerült elérni, nem figyelmen kívül hagyható szempont azonban, hogy nem kénsav, hanem sósav jelenlétében.⁴⁵

A kutatások azt igazolják, hogy a szénhidrátok sósavval történő dehidratálása magasabb LA-hozamhoz vezet, mint kénsav esetében, azonban fontos ismét megjegyezni, hogy a sósav használata a klór jelenléte és esetleges környezetbe jutása miatt a zöldkémia elveinek megfelelően kerülendő. Munkám során ebből kiindulva kizárólag kénsavat alkalmaztam. Egyéb törekvéseimmel is igyekeztem megfelelni a zöldkémia koncepciójának. A kísérletek során felhasznált nagy mennyiségű etil-acetát a rotadeszt segítségével történő leválasztása után külön gyűjtésre került, mellyel célom, hogy a desztillálás útján visszanyerjem az eredeti tisztaságú anyagot és újrahasználgom. Hasonlóan jártam el az eszközök mosogatásához szükséges acetonnal is, mely desztillálással szintén visszanyerhető, így használata nemcsak veszteségmentes, de környezetkímélő is. Az extrakció során elválasztott savas-vizes fázisokat szintén újrahasználat céljából gyűjtöttem külön, ebből azonban a kénsav visszanyerésének kidolgozása még folyamatban van.



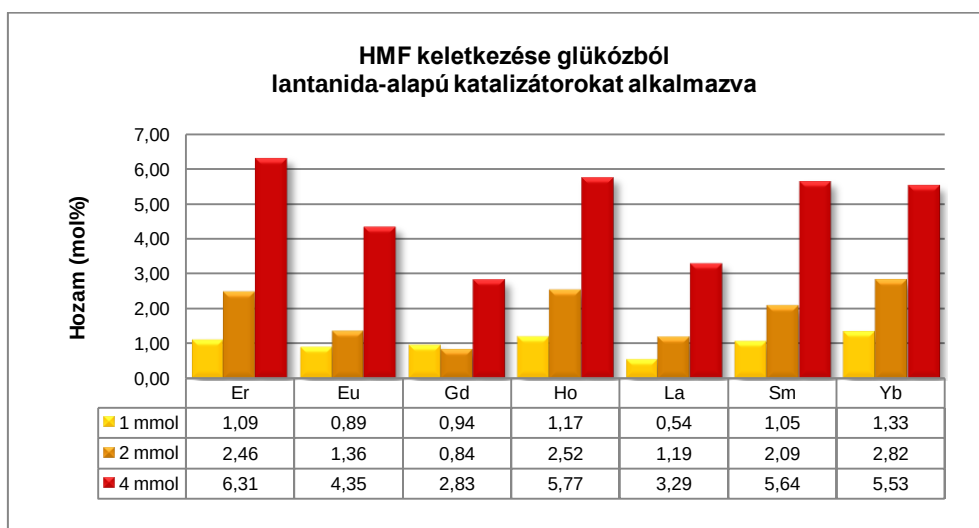
5. grafikon. A legjobb LA-hozamot (27,55%) elérő minta NMR spektruma

8. 2. Cukorciroklé Lewis-sav-katalizált dehidratálása

Kutatási munkám során a cukorciroklé Lewis-sav katalizátor jelenlétében történő dehidratálása kezdetleges stádiumban tart. A kísérletek reprodukálása és az eredmények validálása még folyamatban van.

a) A leghatékonyabb Lewis-sav kiválasztása a glükóz dehidratálását vizsgálva

A levulinsav előállítására cukorcirokból nemcsak kénsavval, hanem lantanida-alapú Lewis-savval is célt volt. Ennek érdekében hat különböző lantanida (La, Sm, Eu, Ho, Er, Yb) kloridját vizsgáltam katalizátorként, melyek közül a legmegfelelőbb kiválasztásához glükóz dehidratálását végeztem. A kénsavval katalizált reakciókat tavaly aratott cukorcirok mintákkal készítettem, melyekből sajnos igen korlátozott mennyiség állt rendelkezésre, ezért a Lewis-savas optimálási kísérletekhez más anyagot választottam. A glükóz a legegyszerűbb és legolcsóbb kapható alapvegyület, mely a reakciókörülmények között fruktózára, azaz a HMF kiindulási anyagára izomerizálódik. A vizsgálathoz elegendő volt 4 perces reakcióidőt beállítani, mivel HMF ennyi idő alatt is keletkezett, a hőmérsékletnek pedig közepes értéket, 150 °C-ot választottam. A vizsgált katalizátorok közül az ErCl_3 bizonyult a leghatékonyabbnak (6. grafikon).



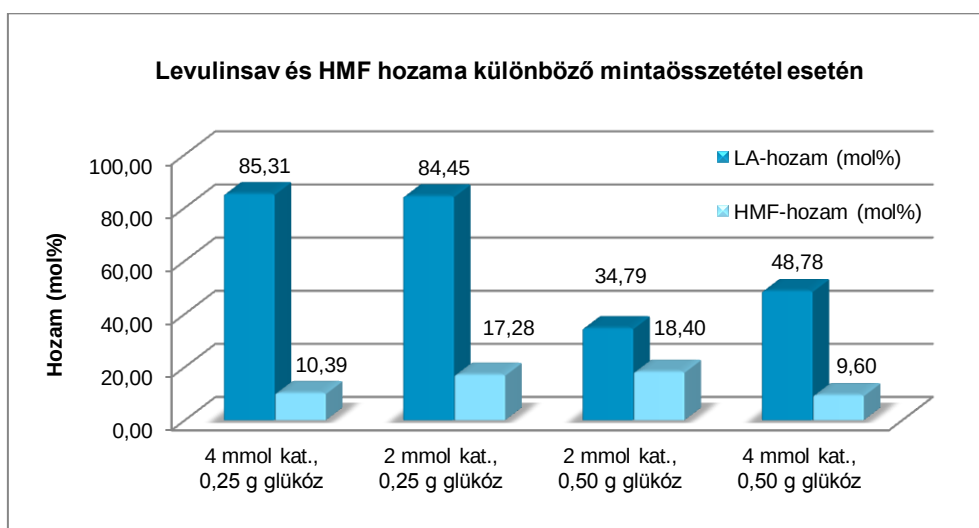
6. grafikon. A különböző lantanida-katalizátorok hatása a HMF keletkezésére (150 °C)

A legmagasabb HMF-termelést elérő ErCl_3 reprezentálja egy korábbi kutatás, Ishida és társai munkáját⁴⁸, mely során 13 különböző lantanida-klorid katalizátor került kipróbálásra, és ugyancsak az ErCl_3 bizonyult a leghatékonyabbnak, valamint azt szintén a HoCl_3 és YbCl_3 követték a sorban. Ezek mellett a SmCl_3 HMF-termelése biztató.

A grafikon az egyes lantanidák HMF-termelése mellett jól mutatja az összefüggést az oldat savtöménysége és a HMF keletkezése között is. A katalizátor ugyanazon térfogatú oldathoz adott mennyiségének növelésével egyre nőtt a glükóz átalakulása HMF-fé.

b) A katalizátor és a glükóz megfelelő mennyiségi összetételének vizsgálata

Miután kiválasztottam a leghatékonyabb Lewis-savat (ErCl_3), célom a minták megfelelő glükóz és katalizátor összetételének a vizsgálata volt, továbbra is glükóz dehidratálása során. A 0,25 g és 0,50 g glükóz, valamint a 2 mmol és 4 mmol katalizátor lehetséges variációit próbáltam ki, szintén 150 °C-on (7. grafikon). A katalizátormennyiségeket Ishida és társai munkája alapján választottam ki, mely szerint a katalizátor hatékonysága 2 és 5 mmol/dm³ között éri el a maximumot.⁴⁸



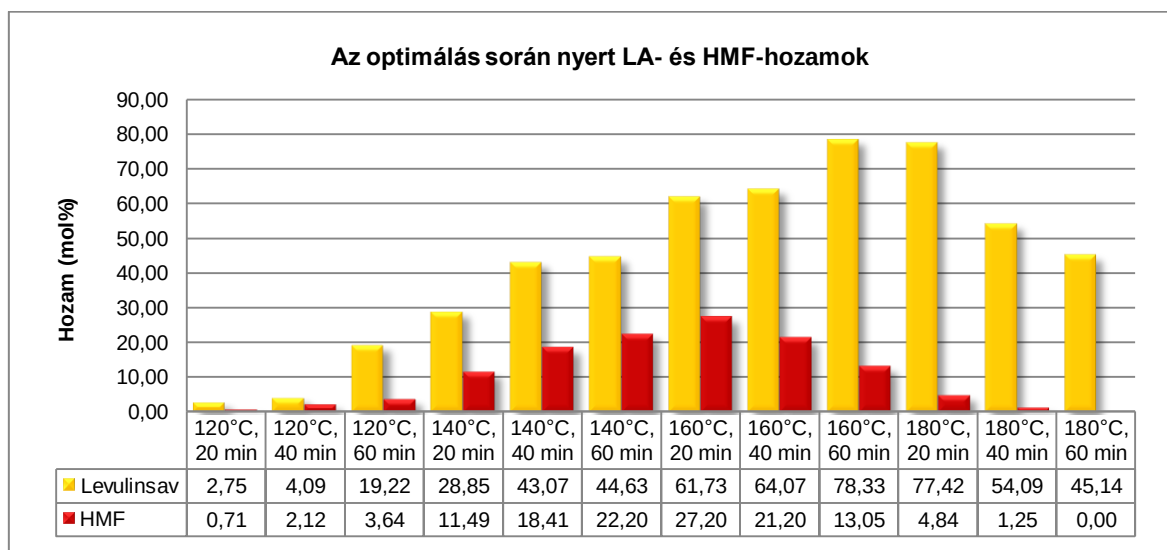
7. grafikon. A különböző mintaösszetételek hatása a HMF keletkezésére (150 °C)

A kapott eredmények alapján a 0,25 g glükóz és 4 mmol, illetve 2 mmol katalizátor összetételű minta bizonyult a legjobbnak. Bár 4 mmol ErCl_3 esetében minimálisan (<1%-kal) magasabb levulinsavhozamot értem el, mégis a 2 mmol katalizátoros összetételt választottam, mivel itt a HMF-hozam jóval magasabb volt. Kellően hosszú reakcióidő beállításával ebből a HMF-ből is levulinsav keletkezhet.

c) A hőmérséklet és reakcióidő optimalálása a glükóz dehidratálását vizsgálva

A legjobb mintaösszetételnek tehát a 2 mmol ErCl_3 katalizátor és 0,25 g glükóz bizonyult, ezért ezzel végeztem el a hőmérséklet és reakcióidő optimalálását a későbbi cukorcirok-dehidratáláshoz. A legalacsonyabb hőmérséklet 120 °C volt, mivel ez alatt az átalakulás csupán HMF-ig történik, a legmagasabb pedig 180 °C, mivel e fölött a minta

nagyrészt elszénesezik. A reakciók hosszát 20, 40, illetve 60 percre állítottam. Az LA- és HMF-hozamokat ábrázoló grafikon (8. grafikon) gyönyörűen kirajtolja a HMF, illetve LA keletkezésének görbéjét. Minimális HMF és LA már 120 °C-on, 20 percig tartó reakcióval is keletkezik. A HMF 160 °C-on, 20 perc alatt éri el a maximumát, a LA pedig 160 °C-on, 60 perc alatt, ezért az utóbbi reakciókörülményeket választottam a további vizsgálathoz. Érdeemes megemlíteni, hogy 180 °C-on 60 perc alatt egyáltalán nem keletkezik HMF, a szelektivitás tehát 100%-os, a LA-hozam azonban jóval alacsonyabb, csak 45%.

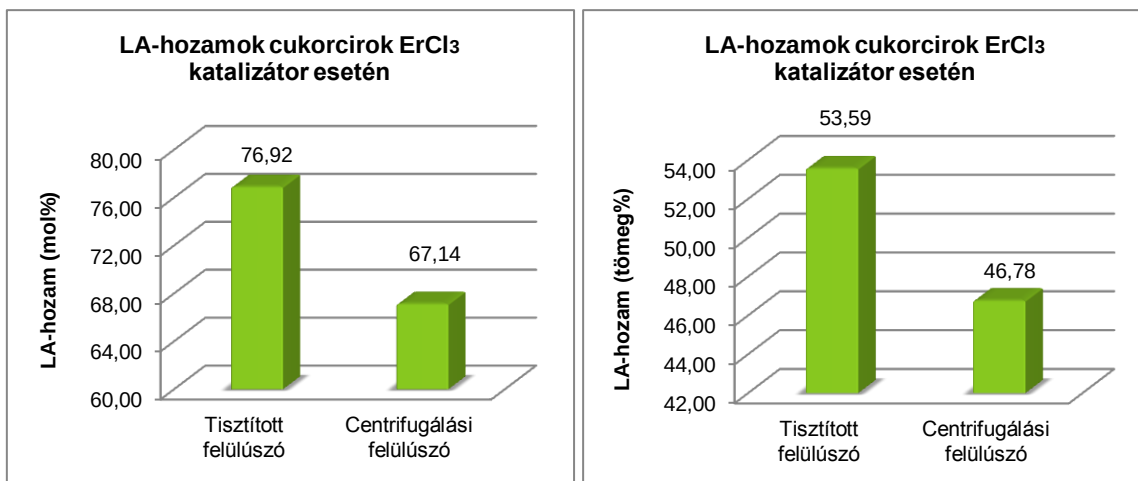


8. grafikon. Az ErCl_3 és glükóz összetételű minta reakciókörülményeinek optimálása

d) Cukorciroklé Lewis-sav-katalizált dehidratálása

A cukorcirok ErCl_3 katalizátorral történő dehidratálását 160 °C-on, 60 percig tartó reakcióval végeztem (9. grafikon). A centrifugált- és tisztított felülúszó cukorcirok mintákat használtam, mivel a korábban saját magam és Novodárszki Gyula által kénsavval történő optimálások azt mutatták, hogy a legnagyobb LA-hozamok ezen kétféle ciroklé esetén érhetők el.

A minták elkészítésekor ügyeltem arra, hogy a hozzáadott ciroklé szárazanyag-tartalma megegyezzen a korábbi ErCl_3 -os minták esetében hozzáadott glükóz mennyiségével (0,25 g), valamint a hozzáadott ciroklé és desztillált víz együttes térfogata is megegyezzen a korábban hozzáadott desztillált víz térfogatával (5 ml).



9. grafikon. Cukorcirokból ErCl_3 katalizátorral nyert LA-hozamok (160 °C)

A két minta közül a magasabb LA-hozamot (76, 92 mol% és 53,59 tömeg%) a tisztított felülúszó, az alacsonyabb hozamot (67,14 mol% és 46,78 tömeg%) a centrifugálási felülúszó dehidratálásával értem el, ellenben a kénsav katalizátornál, az utóbi bizonyult jobbnak.

Mindent összevetve a kísérletekkel sikeresen igazoltam, hogy természetes alapanyagokból Lewis-sav katalizátorral is előállítható a levulinsav, az eredmények pedig hasonlóak a szakirodalomban olvasott egyéb szénhidrátok dehidratálásához.⁴⁸⁻⁵¹

Összefoglalás

Napjainkban kiemelkedően fontos a biomassa, mint megújuló energia- és nyersanyagforrás hatékonyan történő felhasználásának kutatása. Egy gamma-valerolaktonra, mint a kőolajat szénforrásként és energetikai szempontból egyaránt helyettesíteni képes fenntartható folyadékra alapozott gazdaság megvalósítása könnyen elképzelhető természetes alapanyagok használatával. A gamma-valerolakton legfontosabb alapanyaga a levulinsav, mely mind növényi, mint állati eredetű szénhidrátokból kinyerhető, munkám során pedig sikerrel állítottam elő savkatalizált dehidratálással a cukorcirok (*Sorghum saccharatum*) nevű növényből. Ez hazánkban az egyik legnagyobb zöldhozammal- és cukortartalommal rendelkező igénytelen mezőgazdasági növény, mely lévén gazdaságosan termeszthető.

Kísérleti munkám összefoglalásaként elmondhatom, hogy sikerrel optimáltam a cukorciroklé kénsavval katalizált dehidratálásának körülményeit, az elért levulinsavhozamok pedig közel azonosak, esetenként magasabbak, mint az eddig publikált természetes alapanyagokból történő előállítás. A legjobb eredmény 160 °C hőmérsékleten, 30 perces reakcióidővel, 2 M töménységű kénsav alkalmazásával született, mely során a levulinsavhozam elérte a 27,55 tömeg%-ot. A cukorcirok hagyományos kénsavas dehidratálása mellett a kevésbé használatos Lewis-savval történő átalakítást is vizsgáltam, melyhez a lantanida-alapú katalizátorok közül leghatékonyabbnak bizonyuló erbium-kloridot alkalmaztam. A legjobb eredményt 160 °C hőmérsékleten, 60 perces reakcióidővel, 2 mmol töménységű Lewis-sav alkalmazásával értem el, mely során csaknem 77 mol%-os levulinsavhozamot kaptam.

A cukorcirok növény tehát magas cukortartalmának köszönhetően megfelelő alapanyag lehet a levulinsav, és ezáltal a gamma-valerolakton hatékony, biomassa alapú, fenntartható módon történő előállításában. Alacsony vízigénye révén termesztése különösen előnyös hazánkban, ahol a klímaváltozás következtében egyre szárazabb nyaraknak nézünk elébe. A szárából nyert présle vegyipari alkalmazása mellett a cirokmag az élelmiszeriparban, a buga és a levelek takarmányozási célokra, a bagasz pedig energetikai szempontból hasznosítható. A cukorcirok komplex felhasználásának lehetősége tehát még méltóbbá és alkalmasabbá teszi a növényt a Magyarországon történő nagyobb mértékű termesztésre.

Abstract

In the near future, biomass can be an alternative energy source for use in the chemical industry. It has been shown, that gamma-valerolactone (GVL) exhibits the most important properties of a sustainable liquid and can be used as energy source and platform molecule. GVL can be easily produced from levulinic acid (LA) by catalytic hydrogenation. It was demonstrated, that biomass of both plant and animal origin could be used as raw material for producing levulinic acid. Sweet sorghum (*Sorghum saccharatum*), which is a high sugar-containing agricultural plant could be a possible raw material for levulinic acid production. „Sweet sorghum juice” having high sugar content can be converted to levulinic acid by applying mineral acid and Lewis-acid catalysis for dehydration under microwave irradiation.

The summary of my experiments is that the sulfuric acid-catalyzed dehydration of sweet sorghum juice generated comparable to results of previous research. These samples were hydrolyzed in order to find the optimum reaction conditions: acid-concentration, reaction temperature, irradiation time, sugar content for the degradation and transformation of sweet sorghum. Sorghum juice was successfully converted to levulinic acid under the optimized conditions (160 °C, 30 min) in the presence of mineral sulfuric acid with a yield of 27,55 wt%, and also in the presence of erbium-chloride Lewis-acid (160 °C, 60 min) with a yield of 77 mol%.

To conclude, based on my experiments and results, sweet sorghum plant can be corresponding feedstock for effective biobased production of levulinic acid and gamma-valerolactone. Because of low water demand the cultivation is particularly advantageous in our country, where the summers are very dry. The possibility of complex use of sweet sorghum makes the plant more suitable for great cultivation in Hungary.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni hálás köszönetemet témavezetőmnek, **Dr. Mika László Tamás** egyetemi docensnek, aki felhívta figyelmemet a téma nyújtotta lehetőségekre, biztatott a kutatásba való bekapcsolódásra, valamint akinek szakmai támogatása és bizalma nélkül dolgozatom nem valósulhatott volna meg.

Köszönettel tartozom **Dr. Dibó Gábor** egyetemi docensnek, aki szintén támogatta a kutatócsoportban való részvételemet, és ösztönző segítsége hozzájárult tudományos munkám elvégzéséhez.

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet **Novodárszki Gyulának** szakmai és emberi támogatásáért, valamint az NMR mérésekben és a spektrumok kiértékelésében nyújtott segítségéért, illetve **Farkas Norbertnek** a kísérletekkel kapcsolatos ötletekért és a HPLC mérésekben való segítségért.

Köszönöm **Dr. Cséfalvay Edit** egyetemi adjunktusnak a cukorcirok alapanyagokat, melyek nélkül kísérleti munkám nem jöhetett volna létre.

Szeretném megköszönni a kutatócsoport tagjainak, **Molnár Márknak**, **Szabolcs Árminnak** és **Tukacs József Márknak** szüntelen segítőkészségüket és a laboratóriumban megteremtett vidám hangulatot, mely nagy segítséget jelentett munkám során.

Köszönöm **Földesi Marcella** csoporttársamnak fáradhatatlan baráti támogatását és az együtt töltött értékes pillanatok az elmúlt három év során.

Hálával tartozom **kedvesemnek** lelki támogatásáért és végtelen türelméért a sokszor reggeltől estig tartó laboratóriumi munka és az éjszakába nyúló szakirodalmazások miatt.

Végezetül szeretném megköszönni **szüleimnek**, **testvéreimnek** és **barátaimnak** a sok biztatást, belém fektetett hitüket és a kutatási munkából adódó hosszú távollétem iránti megértésüket.

Irodalomjegyzék

-
- ¹ International Institute for Sustainable Development, <http://www.iisd.org/> (2012. 10. 13.)
- ² International Energy Agency, *2012: Key World Energy Statistics*, **2012**
- ³ Horváth, I. T., *Magyar Tudomány*, **2010**, 3, 274-279.
- ⁴ Anastas, P.T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1998**
- ⁵ Szépvölgyi, J., *Magyar Tudomány*, **2010**, 3, 260-269.
- ⁶ Olah, G. A.; *Angewandte Chemie*, **2005**, 44, 2636-2639.
- ⁷ Olah, G. A.; Goeppert A.; Prakash, G. K. S., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2009**
- ⁸ Halpert, G.; Narayanan, S. R.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Smart, M. C.; Surumpudi, S.; Wang, Q. S., **2001**, Szabadalom WO 98/22989
- ⁹ Weissermel, K.; Arpe, H.-J., *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**
- ¹⁰ Crabtree, G. W.; Dresselhaus, M. S.; Buchanan, M. V., *Physics Today*, **2004**, 57, 39-44.
- ¹¹ Boddien, A.; Mellmann, D.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ludwig, R.; Beller, M., *Science*, **2011**, 333, 1733-1736.
- ¹² U.S. Energy Information Administration, <http://www.eia.gov/> (2012. 10. 15.)
- ¹³ Sheldon, R. A., *Catalysis Today*, **2011**, 167, 3-13.
- ¹⁴ 2010. évi CXVII. törvény, *A megújuló energia közlekedési célú felhasználásának előmozdításáról és a közlekedésben felhasznált energia üvegházhatású gázkibocsátásának csökkentéséről* című jogszabály.
- ¹⁵ Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., *Chemical Reviews*, **2007**, 107, 2411-2502.
- ¹⁶ Dinya, L., *Magyar Tudomány*, **2010**, 8, 912-925.
- ¹⁷ Binet, M., *Iparjogvédelmi és Szerzői Jogi Szemle*, **2007**, 5, 5-30.
- ¹⁸ Magyar Bioetanol Szövetség, <http://etanol.info.hu/> (2012. 10. 22.)
- ¹⁹ Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T., *Green Chemistry*, **2008**, 10, 238-242.
- ²⁰ Horváth, I. T.; Anastas, P. T., *Chemical Reviews*, **2007**, 107, 2169-2173.
- ²¹ Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), **2012**

-
- ²² Tuck, C. O.; Pérez, E.; Horváth, I. T.; Sheldon, R. A.; Poliakoff, M., *Science*, **2012**, 337, 695-699.
- ²³ Fábos, V.; Koczó, G.; Mehdi, H.; Boda, L.; Horváth, I. T., *Energy & Environmental Science*, **2009**, 2, 767-769.
- ²⁴ Horváth, I. T., *Green Chemistry*, **2008**, 10, 1024-1028.
- ²⁵ Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L. T.; Horváth, I. T., *Top. Catal.*, **2008**, 48, 49-54.
- ²⁶ Bond, J. Q.; Alonso, M. D.; Wand, D.; West, R. M.; Dumesic, J. A., *Science*, **2010**, 327, 1110-1114.
- ²⁷ Fegyverneki, D.; Orha, L.; Láng, Gy.; Horváth, I. T., *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1078-1081.
- ²⁸ Horváth, I. T.; Fábos, V.; Mika, L. T.; *Szabadalom WO 2009/136213A1*, **2008**
- ²⁹ Messerschmidt, A., *Ann.* **1881**, 208, 96.
- ³⁰ Wolff, C., *Ann.*, **1881**, 208, 104.
- ³¹ Broadbent, H. S.; Selin, T. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 28, 2343.
- ³² Geilen, F. M. A.; Engendahl, B.; Harwardt, A.; Marquardt, W.; Klankermayer, J.; Leitner, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5510-5514.
- ³³ Tukacs, J. M.; Király, D.; Strádi, A.; Novodárszki, Gy.; Eke, Zs.; Dibó, G.; Kégl, T.; Mika, L. T., *Green Chemistry*, **2012**, 14, 2057-2065.
- ³⁴ Al-Shaal, M. G.; Wright, W. R. H.; Palkovits, R., *Green Chemistry*, **2012**, 14, 1260-1263.
- ³⁵ U.S. Department of Energy, Energy Efficiency & Renewable Energy, <http://www.eere.energy.gov/> (2012. 11. 01.)
- ³⁶ Campbell, G. M.; Webb, C.; McKee, S. L., *Cereals: Novel Uses and Processes*, Plenum Press, New York, USA, **1997**
- ³⁷ Timokhin, B. V., *Russian Chemical Reviews*, **1999**, 68, 73-84.
- ³⁸ Akien, G. R.; Qi, L.; Horváth, I. T., *Chemical Communications*, **2012**, 48, 5850-5852.
- ³⁹ Mulder, G. J., *J. Prakt. Chem.*, **1840**, 21, 219.
- ⁴⁰ Moyer, W. W., *U.S. Patent 2,270,328*, **1942**
- ⁴¹ Fitzpatrick, S. W., *U.S. Patent 5,608,105*, **1997**
- ⁴² Efremov A, Pervyshina G, Kuznetsov B, *Chem. Nat. Compd.* **1998**, 34, 182-185.
- ⁴³ Efremov A, Pervyshina G, Kuznetsov B, *Chem. Nat. Compd.* **1997**, 33, 84-88.
- ⁴⁴ Szabolcs, Á.; Molnár, M.; Dibó, G.; Mika, L. T., *Green Chemistry*, **2012** in press.
- ⁴⁵ Galletti, A. M. R.; Antonetti, C.; Ribechini, E.; Colombini, M. P.; Di Nasso, N. N.; Bonari, E., *Applied Energy*, **2012** in press.

-
- ⁴⁶ Galletti, A. M. R.; Antonetti, C.; Luise, V.; Licursi, D.; Di Nasso, N. N., *BioResources*, **2012**, 7, 1824-1835.
- ⁴⁷ Veszprémi, T., *Általános Kémia*, Akadémia Kiadó, Budapest, Magyarország, **2008**
- ⁴⁸ Ishida, H.; Seri, K., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1996**, 112, L163-L165.
- ⁴⁹ Seri, K.; Sakaki, T.; Shibata, M.; Inoue, Y.; Ishida, H., *Bioresource Technology*, **2002**, 81, 257-260.
- ⁵⁰ Wang, T.; Pagán-Torres, Y. J.; Combs, E. J.; Dumesic, J. A.; Shanks, B. H., *Top. Catal.*, **2012**, 55, 657-662.
- ⁵¹ De, S.; Dutta, S.; Saha, B., *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2859-2868.
- ⁵² Gedye, R.; Smith F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J., *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 279-282.
- ⁵³ Giguere, R. J.; Bray, T. L.; Duncan, S. M.; Majetich, G., *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 4945-4948.
- ⁵⁴ Kappe, C. O., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6250-62584.
- ⁵⁵ Schanche, J.-S., *Molecular Diversity*, **2003**, 7, 293-300.
- ⁵⁶ Cukorcirok1 Konzorcium, <http://cukorcirok.hu/> (2012. 10. 27.)
- ⁵⁷ Kocsis, L., *Mezőgazdasági Technika*, **2009**, 7, 12-14.
- ⁵⁸ Guigou, M. G.; Lareo, C.; Pérez, L. V.; Lluberas, M. E.; Vázquez, D.; Ferrari, M. D., *Biomass & Bioenergy*, **2011**, 35, 3058-3062.
- ⁵⁹ Whitfield, M. B.; Chinn, M. S.; Veal, M. W., *Industrial Crops and Products*, **2012**, 37, 362-375.
- ⁶⁰ Cséfalvay, E.; Barabás, N.; Géczi, N.; Mizsey, P.; Németh, Á.; Tömösközi, S., *Energiagazdálkodás*, **2012** in press.