

Válasz

DR. GUBICZA LÁSZLÓ, MTA doktora, egyetemi tanár

„Biomassza-alapú platform molekulák előállítása és alkalmazása”

című értekezésemről írt bírálatára

Szeretném megköszönni GUBICZA LÁSZLÓ professzor úrnak értekezésem alapos áttanulmányozását, bírálatát, elismerő szavait, valamint kritikai és formai megjegyzéseit. A megfogalmazott kérdésekre, felvetésekre és megjegyzésekre az alábbi válaszokat adom.

Egyetértek professzor úr azon megjegyzésével, hogy a „biomassza-alapú” kifejezés írásmódja - sajnálatosan - pont a dolgozat és a tézisfüzet címében tér el, az általánosan használt kötőjeles írásmódtól. Az „Anyagok és vizsgálati módszerek” fejezet valóban rövid, azonban a nagyszámú kísérletre vonatkozó általános leírások még tovább növelték volna a Bírálóim által megemlített jelentős oldalszámot. Noha H-Cube® készülék működésének ismertetése kimaradt a fejezetből, a fejlesztő ThalesNano cég honlapján számos információ könnyen elérhető a készülékről.

Az „Eredmények és értékelésük” fejezetben a furfurool furfuril-alkohollá történő redukcióját tárgyaló 5.3 fejezet 3,5 oldal. Ezt a terjedelmet egy még tömörebb fogalmazás mellett meglátásom szerint csupán a 37. táblázat néhány sorának törlésével lehetett volna csökkenteni, különben több fontos, a katalizátor rendszer működésével kapcsolatos információ nem jelent volna meg, amelyek így esetleg kérdésként merülhetnek volna fel Bírálóimban.

A furfurool helyesírása a 2., 4. és 30. ábrákon nem a magyar szabályokat követi. Természetesen törekedtem a magyar kémiai helyesírás maradéktalan betartására, de valóban a felsorolt ábrákon az eredetileg angolul szerkesztett ábráimról maradt meg az elnevezés.

A 4. oldalon említett *„az Egyesült Államokban a belsőégésű motorokban felhasznált éves tüzelőanyag-mennyiség kukoricakeményítőből származó bioetanol alapú előállításához az ország jelenleg megművelt földterületének 214%-án kellene kukoricát termelni”* megállapítással kapcsolatosan nyilvánvaló, hogy ennek reális megvalósulása lehetetlen. A százalék feltüntetésével a pontos értéket szándékoztam közölni.

Egyetértek Bírálóm megállapításával a „nem szulfonált” kifejezés eltérő írásmódjára vonatkozóan. A helyes írásmód a 20. táblázat fejléce szerinti külön írás. A 4-hidroxivalériánsav írása megfelel a helyesírási szabályoknak.

Köszönöm a furfurol Péti Nitrogénművekben 1950-ben megvalósított előállítására vonatkozó kiegészítést és köszönettel fogadnám, ha Bírálóm tudna erre a fontos magyar technológiára vonatkozólag referenciával szolgálni.

A több paraméteres kísérleti tervezés valóban kiváló és hatékony módszer egy ismert paraméterterén (pl. hőmérséklet, nyomás, katalizátor koncentráció) belüli optimum meghatározására. Esetemben ennek a paraméterternek a határai nem ismertek, és az sem biztos, hogy a paraméterter egyes tartományain belül nincs a két választott jellemző közötti kapcsolatot leíró függvénynek változása, vagy épp szakadása. Ezeket szem előtt tartva a kísérletszám csökkentés koránt sem egyértelmű a módszer alkalmazásával.

A 2. táblázatban a kőolaj esetében a C:H = 7,1-es aránya a helyes. A széntartalomra vonatkozó 80 m/m% szerepel tévesen a táblázatban. A helyes átlagos érték 85 m/m% (Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. In Chemical Industries Series, 5th ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1999; p 188.), amivel a kerekítést is figyelembe véve a 7,1 arány helyes.

Bírálóm megemlíti, hogy a 3. táblázatban a két saját publikációban közölt, tézisponthoz is felhasznált eredmény van. Ez nem tudatos feltüntetés volt.

A fosszilis-alapú platform molekulák ára valóban ~ 1 USD/kg érték. A biomassza-alapú platform molekulák ára jelenleg ezeknél magasabb. Az pl. 5-(hidroximetil)-2-furfurol esetében 500–1500 USD/kg, a levulinsav ára ~ 5 USD/kg, a γ -valerolaktoné pedig ~ 100 USD/kg (www.nmb29.com Global Industry Analysis 2019, hozzáférés 2019. június 7.).

Az állati eredetű szénhidrátok átalakításánál a nyersanyag mennyisége 300 mg volt, ez az információ sajnálatosan kimaradt a 16. táblázat lábjegyzetéből. A hulladékok esetében azért került 400 mg helyett 500 mg minta feldolgozásra, mert a modellvegyületek esetén alkalmazott 8 mL helyett, az átalakítás nagyobb térfogatban (10 mL) történt.

Egyetértek Bírálómmal miszerint a magas nedvesség tartalmú hulladékok alkalmazása már jelentősebb savkoncentráció változást okozhat. A 33. és 36 ábrák alapján, ahogy Bírálóm is megemlíti, a savkoncentráció változása egyes szubsztrátumok esetében igen eltérő. Figyelembe véve, hogy a magas ($\sim 90\%$) nedvesség tartalmú banánehéj esetében a szárított és nem szárított minták átalakításával kapott levulinsav hozamok 12,6 és 12,7 m/m%, a hígulás nem okozott érzékelhető hozamvesztést. Megjegyzem, hogy a hulladékok egyéb összetételében is

jelentős különbségek lehetnek. Például a hamutartalom is 1,9–14,8 m/m% között változhat és pont a banánhéj esetében ez magas érték (14,8 m/m%). Ennek kedvező hatása a levulinsav képződésére természetesen nem zárható ki. Fogalmazásom tehát valóban pontatlan volt, mert megállapításomban csupán a víztartalomra utaltam és más paraméterek hatását nem említettem, így a kijelentést ebben a formában nem tartom fent. A savkoncentráció és a hozam közötti egyértelműbb összefüggés további kísérletsorozattal lehetne megállapítani, azonban ezt minden egyes szubsztrátumra, külön kellene elvégezni.

A kísérletek alapján 10 mL 2 M kénsav felhasználásával a hulladékokból kb. 25 m/m% értéknövelt anyag, levulinsav állítható elő. Környezetvédelmi szempontból a katalizátor oldat újrafelhasználása valóban kérdéses. Erre vonatkozólag végeztünk kísérleteket, és igazoltuk, hogy a savas oldat több egymást követő ciklusban, a termék elválasztását követően, újrafelhasználható (Havasi et al. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2017**, *61*, 283–285.), amivel az eljárás környezeti faktora csökkenthető. A terjedelemre való tekintettel ezt a kérdéskört nem tárgyaltam az értekezésben.

Bírálóm tézislevelemmel kapcsolatos megjegyzésére válaszolva, több sikeres MTA Doktora cím elnyerésére benyújtott munka tézisleveletét áttanulmányoztam és számtalan stílusúval és formátumúval találkoztam. Igyekeztem ezek alapján elkészíteni tézisleveletemet.

Bírálóm az 1. tézispontom második mondatára („Igazoltam, hogy sósav alkalmazása esetén a növényi eredetű szénhidrátok átalakítása során minden esetben, az állati eredetű szénhidrátok átalakításánál a kitin kivételével, magasabb termék hozamok érhetők el.”) vonatkozó megállapítását elfogadom. A megállapítást a következőképpen kellett volna írnom: Igazoltam, hogy mikrohullámú fűtési technika segítségével, sósav alkalmazása esetén a növényi eredetű szénhidrátok átalakítása során minden esetben, az állati eredetű szénhidrátok átalakításánál a kitin kivételével, magasabb termék hozamok érhetők el.

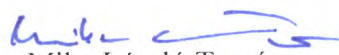
A γ -valerolakton vízzel, alkoholokkal és hangyasavval alkotott elegyeinek elválasztása véleményem szerint kulcsfontosságú. A γ -valerolakton előállítására vonatkozó közlemények szinte kivétel nélkül GC hozamot közölnek, izolált hozam helyett. A dolgozatban, mind a levulinsav előállítása során, mind pedig a γ -valerolakton előállítása során (utóbbi esetben pl. a transzfer hidrogénezés esetén) izolált hozamokat közöltem. Elismerem, hogy a témakör fellevezetése nem hangsúlyozta kellőképpen a kérdés jelentőségét, de a molekula akár félüzemi

szintű előállítása szempontjából a melléktermékektől való hatékony elválasztási lehetősége fontos kérdés. Energia- és segédanyagigény szempontjából koránt sem mindegy, hogy egy azeotróp vagy zeotróp elegy komponenseit kell elválasztani. Az idézett közleményben (Horváth et al. *Green Chem.* **2008**, *10*, 238.) valóban szerepel a γ -valerolakton–víz biner elegy jellegére utaló eredmény, de az abban megjelölt kísérlet nem a teljes koncentrációtartományra vonatkozó gőz–folyadék egyensúlyi koncentrációk meghatározására irányult, hanem egy desztillációs kísérlet volt, melyet Manczinger József professzor úr csoportja végzett 2006-ban. A fenti közlemény 4. ábráján bemutatott x–y görbe, nem több mérési pont, hanem az ideális elegymodell felhasználásán alapuló görbe. Disszertációm 7. tézisére vonatkozóan meghatároztam a különböző összetételekhez tartozó egyensúlyi koncentrációkat és az eredmények alapján jelentettem ki, hogy a „teljes koncentrációtartományban” nem mutatható ki azeotróp pont. Dolgozatom 72–77. ábráin, különböző nyomásokon végzett kísérletek eredményeiből származó mérési pontok alapján szerkesztett egyensúlyi görbéket ábrázolok. Elfogadva Bírálom észrevételét a tézispontomat az alábbiak szerint korrigálom és kérem Bírálómtól a módosított tézispont elfogadását.

„Bizonyítottam, hogy a γ -valerolakton–víz 10,1–101,3 kPa nyomástartományban, a γ -valerolakton–metanol, γ -valerolakton–etanol, γ -valerolakton–propán-2-ol 101,3 kPa nyomáson, valamint γ -valerolakton–hangyasav 51 kPa nyomáson zeotróp biner elegyek. Azeotróp képződés a teljes koncentrációtartományban, egyik elegy esetében sem mutatható ki, ami lehetővé teszi a nevezett elegyek desztillációval történő elválasztását. Igazoltam, hogy a mért gőz–folyadék egyensúlyi adatokból számított aktivitási együtthatók alkalmasak az adatok Wilson, NRTL és UNIQUAC modellparaméterek meghatározására. Igazoltam azt is, hogy a nevezett modellek alkalmasak a fenti elegyek gőz–folyadék egyensúlyi adatainak leírására”.

Végezetül szeretném még egyszer megköszönni GUBICZA LÁSZLÓ professzor úr értékes és alapos bírálatát és tisztelettel kérem az opponensi véleményre adott válaszaim elfogadását.

Budapest, 2019. június 7.


Mika László Tamás