

A „Szénhidrátok dehidratációja és hidrogénezése vízdoldható katalizátorok jelenlétében” című pályázat támogatásával elért fontosabb eredmények

Dr. Horváth István Tamás

*ELTE, TTK, Kémiai Intézet
T032850, 2004-2007, 8000 eFt*

Bevezetés

A fenntartható fejlődésnek egyik fontos eleme, hogy olyan sebességgel kell a természetes nyersanyagokat felhasználni, hogy azok mennyisége ne csökkenjen egy elfogadhatatlanul alacsony szint alá.¹ A vegyipari szerves alapanyagok és intermedierek több mint 95%-ának nyersanyaga a kőolaj. Ugyanakkor a belső égésű motorok számának rohamos növekedésével a közlekedés is egyre több olajat fogyaszt, a növekvő energiafelhasználás miatt pedig hatalmas mennyiségű kőolajat, földgázt és kőszént égetünk el erőművekben. Mivel ezek a folyamatok azt eredményezik, hogy a rendelkezésre álló fosszilis nyersanyagok el fognak fogyni,² a fenntartható civilizáció egyik legfontosabb technológiai kihívása a kimerülőben lévő szén-alapú nyersanyagok kiváltása.

Noha a föld fotoszintézisen alapuló biomassza termelése 170000 millió tonna évente, ennek csak kevesebb mint 10%-a van hasznosítva.³ Az újrahasznosítható források iránt növekszik az érdeklődés, ugyanis biomasszából számos iparilag fontos vegyületet lehet előállítani.⁴ Fontos megjegyezni, hogy a fosszilis nyersanyagok háromdimenziósak, vagyis a lelőhely mélységében is kiterjedt, így kis helyen nagy mennyiség koncentrálódhat belőle. Az ültetvények viszont két dimenzióban terjeszkednek, így azonos mennyiségű alapanyag előállítása sokkal nagyobb területet igényel. A növényi eredetű nyersanyagok szükségszerűen időszakos jellegűek, csak az év egy bizonyos részében állnak rendelkezésre. Az ipari termelés és a szükségletek jelentkezése viszont időben folyamatos, nem lehet évszaktól és időjárástól függővé tenni az alapanyagellátást. További problémát jelent, hogy a növényi eredetű nyersanyagok jelentős része az élelmiszeripar nyersanyagai is, így ezek használata nem okozhat nehézségeket az emberek ételmezésében.⁵

Kutató munkánk azokra az előkísérletek során kapott eredményekre épültek amelyek során kimutattuk, hogy a szacharóz katalitikus redukív dehidratálásával levulinsavat (LS), hangyasavat (HCCO) és γ -valerolaktont (GVL) lehet előállítani.⁶ Eredeti céljaink közül érdemes megemlíteni a szacharóz alapú C₅-oxigenátok (LS → GVL → 1,4-pentándiol → 2-Me-THF) lépésenkénti katalitikus szintézisét, melynek végén keletkező 2-Me-THF-ből alkánokat vagy inkább bioalkánokat kívántuk katalitikus hidrogenolízissel előállítani. Mivel a szacharóz jól oldódik vízben, a dehidratálás során víz keletkezik, és az alkánok vízzel nem elegyednek jól, törekedtünk vízdoldható homogén katalitikus rendszerek kifejlesztésére is. Ehhez szükséges volt bázikus vízdoldható foszfinok hatékony szintézisének kidolgozására is.

¹Board on Sustainable Development, *Our Common Journey*, National Academy Press, Washington D. C., 1999.

²Evans, J. *Chem. in Britain* **1999**, 38.

³Eggersdorfer, M.; Meijer, J.; Eckes, P. *FEMS Microbiol. Rev.* **1992**, *103*, 355.

⁴Lichtenthaler, F. W. *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH, Weinheim, 1991.

⁵Horváth, I. T.; Anastas, P. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169.

⁶(a) Mehdi, H.; A. Bodor, A.; R. Tuba, R.; Horváth, I. T. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 226: U721 310-INOR, Part 1, September 2003; (b) Mehdi, H.; Bodor A.; Horváth, I. T. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 227: 095-CELL, Part 1, March, 2004.

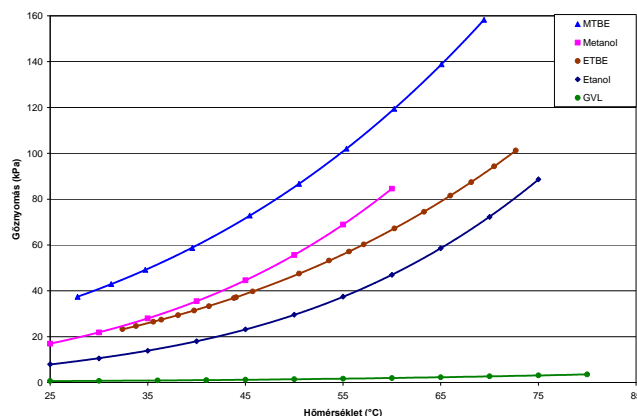
Eredmények

A kimerülőben lévő fosszilis nyersanyagokat érdemes lenne kiváltani egy ún. „fenntartható folyadékkal”, amelynek fizikai és kémiai tulajdonságai alkalmassá teszik arra, hogy nagy volumenben tárolják és szállítsák, és felhasználható legyen mind energia, mind szénalapú termékek termelésére. Az ideális fenntartható folyadék növényi eredetű alapanyagokból termelhető, könnyen és biztonságosan lehet nagy mennyiségben tárolni és szállítani, alacsony az olvadáspontja (hogy használható legyen hideg időben), 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 lehessen észlelni), nem vagy kissé toxikus, oldható vízben (a természetes lebomlás miatt), vízzel és oxigénnel lehetőleg ne lépjen könnyen reakcióba. Fontos szempont, hogy kémiailag ne legyen több vegyület keveréke, mert egy adott vegyület koncentrációjának mérése, ellenőrzése és szabályozása sokkal könnyebb feladat mint vegyületek keverékének. A különböző lehetséges folyadékok közül a GVL fizikai és kémiai tulajdonságai talán a legmegfelelőbbek a fenntarthatóság különböző szempontjait figyelembe véve.^{7,8}

	Metanol	Etanol	MTBE ^a	ETBE ^b	GVL ^c	2-Me-THF ^d
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 ₅₀ , orális-patkány (mg/kg)	5628	7060	4800	5000	8800	N/A

^aMetil-tercierbutil-éter; ^bEtil-tercierbutil-éter; ^c γ -Valerolakton; ^d2-Metil-tetrahidrofurán

Fontos megjegyezni, hogy a GVL előfordul gyümölcsökben, kellemes az illata és gyakran alkalmazzák adalékként az élelmiszeriparban.⁹ Vizsgáltuk a GVL gőznyomását különböző hőmérsékleteken, valamint összehasonlítottuk az irodalomban talált és mások által vizsgált oxigenátok illetve oldószerek gőznyomásértékeivel is. Ennek eredményeként elmondható, hogy a GVL tenziója jóval alacsonyabb az iparban gyakran alkalmazott oldószerek, valamint a benzinként vagy benzinalalékként egyre inkább a figyelem középpontjába kerülő etanol, metil-terc-butil éter (MTBE) és etil-terc-butil éter (ETBE) gőznyomásánál.⁸



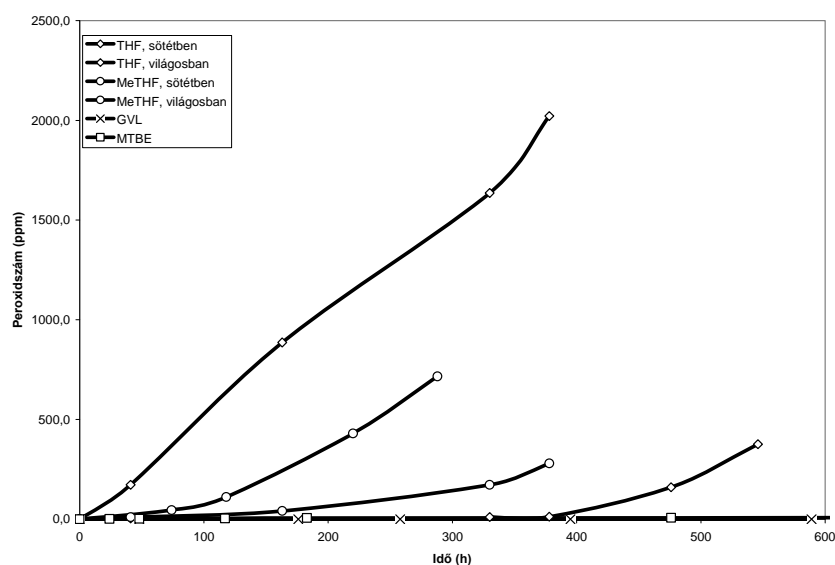
⁷I. T. Horváth, *10th Annual Green Chemistry & Engineering Conference*, Washington, DC, July 26-30, 2006.

⁸Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T. *Green Chem.* **2008**, *10*, 238.

⁹49th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Rome, June 17-26, 1997, WHO Technical Report Series, No. 884, Geneva, Switzerland.

A GVL megújuló energia- és nyersanyagforrásként való használhatóságának eldöntésekor figyelembe kell venni a GVL vizes közegben történő spontán átalakulásának lehetőségét is. A gyűrű felnyílása ugyanis 4-hidroxi-valeriánsavat eredményezhet, amely korróziós problémákat okozhat fém eszközökben történő szállítás és tárolás közben. A GVL vizes közegben történő reaktivitásának vizsgálatára ¹⁸O-izotóppal jelzett vízzel végeztünk kísérleteket különböző hőmérsékleteken. GC-MS egyértelműen kimutatta, hogy a GVL ötös gyűrűje szobahőmérsékleten, semleges vizes közegben még három hónap alatt sem nyílik fel. Egy hónapig 60°C-on tartva szintén nem tapasztalható izotóp beépülés, mely alapján a gyűrű felnyílása kizárható. Kimutattuk viszont, hogy mind savas, mind lúgos közegben megtörténik a gyűrű felnyílása. Ezen kísérletek során nem csak egy, hanem a hőmérséklettől és időtől függően, két ¹⁸O-izotóp beépülését is tapasztaltuk. Bizonyítottuk tehát, hogy a GVL csak savas vagy lúgos közegben nyílik fel, így tiszta vagy vizes GVL hosszabb idejű tárolása és szállításakor nem keletkezik olyan karbonsav funkciós csoportot tartalmazó vegyület amely korróziót okozhat.

A GVL üzemanyagként vagy üzemanyagadalékként való használhatóságát tekintve és balesetvédelmi szempontból is fontos kérdés lehet peroxidosodása.¹⁰ A peroxidszámot elsősorban üzemanyagok jellemzésére használják, ugyanis néhány nem várt baleset történt a peroxidosodás következtében. Az üzemanyagok peroxidszámának vizsgálatát jodometriás titrálással végzik.¹¹ A GVL peroxidszámának ugyanezen módszerrel történő vizsgálata során, egy hónap szobahőmérsékleten, zárt edényben történő tárolása folyamán peroxidosodást nem tapasztaltunk.¹² A GVL mellett számos más oxigenát peroxid képződését vizsgáltuk, melyek közül különösen a THF és a 2-Me-THF használatát veszélyezteti a gyors (pár napos) peroxid képződés:



A GVL benzinadalékként való használhatóságát a MOL Rt. TKD DS technológia- és Projektfejlesztés Analitika vizsgálta. A használt alapbenzin (AN-95) adalékolatlan, 95-ös oktánszámú motorbenzin volt, mely keverőkomponensekből úgy lett előállítva, hogy oxigéntartalmú komponenseket biztosan ne tartalmazott. A keverőkomponensek aránya és a becsült paraméterek:

¹⁰Clark, D. C. *Chemical Health & Safety*, **2001**, 12-22.

¹¹ASTM_D_3703_99.

¹²Fábos, V.; Koczó, G.; Mehdi, H.; Boda, L.; Hováth, I. T. *Energy & Env. Sci.*, előkészületben.

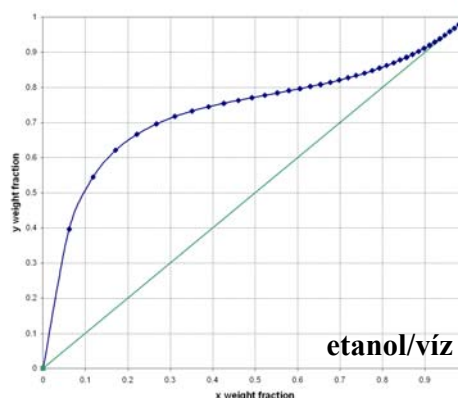
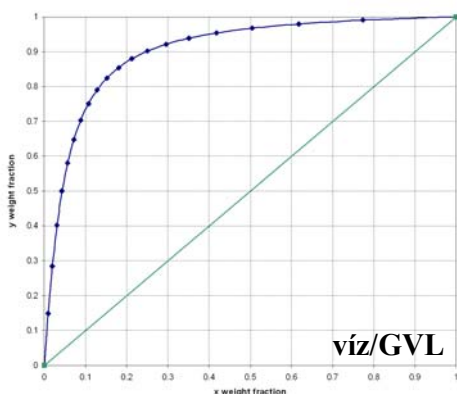
ESZ-95	%	RON	MON
Alkilát	32,3	97,8	94
Reformát	35,47	102	90,3
iC5	11,65	92,3	84,1
iC6	20,58	82,5	81,8
	100	95,5	89,0

A három minta 10 V/V % bio-ETBE-t, bio-EtOH-t és tisztított GVL-t tartalmazott:

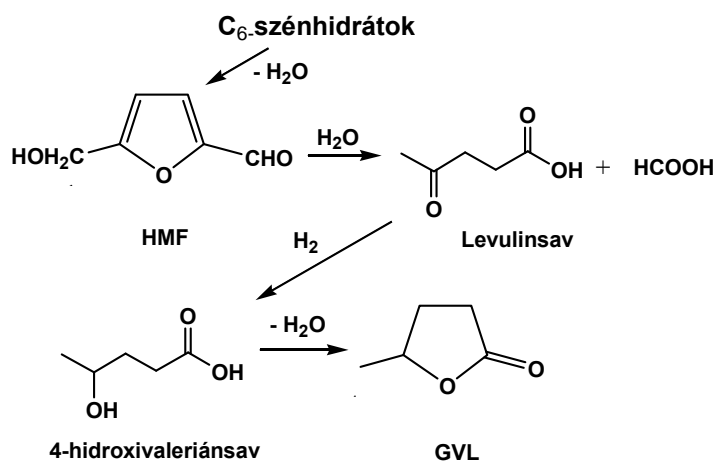
	MSZ EN 228	AN-95 benzin	AN-95 +10% ETBE	AN-95 + 10% EtOH	AN-95 + 10% GVL
Sűrűség (15 °C-on) kg/m ³	720-775	733,3	734,4	737,8	765,8
Kéntartalom mg/L	max. 50	<1	1,3	<1	<1
Nitrogéntartalom mg/L		<1	1,4	<1	<1
Oxidációs stabilitás min	min. 360	OK	OK	OK	OK
Fúvatas utáni gyantatart., mg/100mL		1,9	1,4	1,6	1,9
Tényl. gyantatart. n-heptános mosás után mg/100mL	max. 5	0,5	0,8	0,8	0,8
Korrózió rézlemezen	1. osztály	1A	1A	1A	1A
Peroxidszám (mg/kg)		1,75	1,70	1,40	1,72
Gőznyomás (DVPE) kPa	45-60(nyár) 60-90(tél)	54,6	54,5	65,1	56,6
Gőznyomás (ASVP) kPa		63,0	61,0	71,0	62,2
Elpárolgatott mennyiség 100 °C-ig, V/V%	46-71	52,3	57,3	57,3	46,2
Elpárolgatott mennyiség 150 °C-ig, V/V%	min.75	90,0	90,7	90,7	80,0
Végforráspont, °C	max. 210	181,9	182,9	181,6	202,2
Desztillációs maradék, V/V%	max. 2	1,0	1,1	1,0	0,9
Motor oktánszám		87	89	89	89
Kísérleti oktánszám		98	99	100	100

A 95-ös oktánszámú motorbenzinhez 10 v/v% GVL-t keverve megállapítható, hogy a GVL tulajdonságai és hatása összemérhető a bioetanollal.

A GVL vizes oldatból való elválasztásával kapcsolatban kimutattuk, hogy a GVL nem képez azeotrop elegyet vízzel, így vízmentes GVL előállítása valószínűleg kevesebb energiát igényel mind az abszolút bioetanol előállítása, mely egy fontos szempont a fenntarthatóság szempontjából.



A C₆-szénhidrátokat tartalmazó biomassza hatékony gamma-valerolaktonná való alakítása során a GVL hozam több, egymást követő reakciótól függ, amelyeket optimalizálni kell a versenyképes termelés kifejlesztéséhez. Mivel az élelmiszer alapanyagok átalakítása veszélyeztetheti az eljárás fenntarthatóságát, csak nem ehető szénhidrátokat tartalmazó biomassza (pl. lignocellulóz vagy kitin) átalakítását érdemes vizsgálni. Így az első reakció a C₆-szénhidrátból álló polimer(ek)ből a monomer(ek) hidrolízissel történő előállítása, mely(ek)ből dehidratálással 5-hidroximetilfurfural (HMF) képződik. A HMF hidrolízisével levulinsav és hangyasav keverékét lehet előállítani. Végül a levulinsav redukciójában képződő 4-hidroxivaleriánsav vízvesztéssel járó gyűrűzáródása vezethet a GVL kialakulásához.



A dehidratálást és a hidrolízist is lehet savval katalizálni, ezért az eddigiek során legtöbbször alkalmazott kénsav helyett kiprobáltuk a sósavat, illetve néhány szilárdsvavat.^{13,14} Sósavat használva azt tapasztaltuk, hogy redukív körülmények között a szacharóz szorbitollá és mannitollá alakult. Ezért a továbbiakban a sósavval való dehidratálást és a redukciót elkülönítve végeztük. A dehidratálás után a reakciólegyet ugyanabban a reaktorban, a levulinsav kinyerése nélkül, hidrogén nyomás alá helyeztük. Míg a kénsavval végzett kísérleteknél 40-43%-os volt a levulinsav és a GVL összhozama, sósav esetében 52-57%-ot sikerült elérni. Heterogén katalizátorok alkalmazásával lehetőség nyílt a katalizátor könnyű újrahaznosítására. Szilárdsvavak közül Nb₂O₅, Al-MCM-41, H₃PW₁₂O₄₀•H₂O, és Nafion-NR50 katalitikus hatékonyságát vizsgáltuk. Ezek közül a legjobb a H₃PW₁₂O₄₀•xH₂O és Nafion-NR50 bizonyult, de ezek esetén is alacsony, körülbelül 30-40%-os volt a levulinsav hozama.¹⁴

A levulinsav gamma-valerolaktonná való redukciója jól ismert, jó hozammal végbemenő reakció. Az irodalomban azonban 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 nátrium sója. A hangyasav a szacharóz (vagy más C₆-szénhidrát polimer) dehidratálásakor keletkező levulinsav társterméke. Így a transzfer hidrogénezéssel elvi lehetőség nyílik arra, hogy a szénhidrátból származó levulinsavat a szintén szénhidrátból képződő hangyasavval hidrogénezzük. Először a {(η⁶-Me₆C₆)Ru(bpy)H₂O} {SO₄}²⁻ katalizátor jelenlétében sikerült homogén transzfer hidrogénezéssel levulinsavat hangyasavval gamma-valerolaktonná alakítani, de a hozam csak 50% volt. Az irodalom körültekintő elemzése után választottuk ki a Shvo-katalizátort, {[2,5-

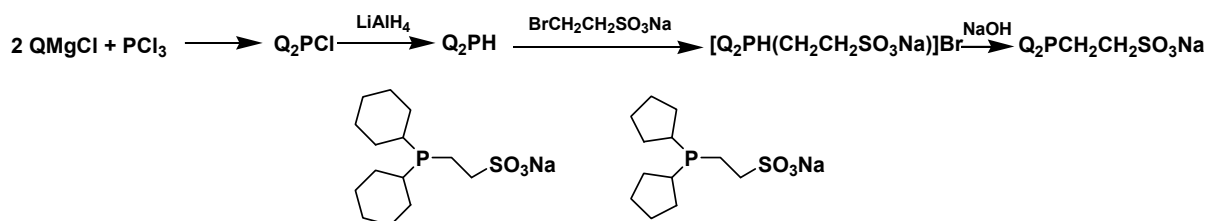
¹³Mehdi, H.; Tuba, R.; Mika, L. T.; Bodor, A.; Torkos, K.; Horváth, I. T. *Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge*, Graziani, M.; Fornasiero, P. (szerk.) C.R.C. Press, Boca Raton, 55-60, 2006

¹⁴Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L. T. Horváth, I. T. *Top. Catal.* **2008**, *48*, 49-54.

$\text{Ph}_2\text{-3,4-(p-MeOPh)}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$, mely képes aldehideket és ketonokat is redukálni. A Shvo-katalizátor jelenlétében a levulinsav hangyasavval történő transzfer-hidrogénezése 100%-os hozammal, melléktermék képződése nélkül vezet a GVL képződéséhez.^{15,16} A különböző reaktánsok és a katalizátor arányának, valamint a reakció körülményeinek változtatásával további kísérleteket végzünk annak érdekében, hogy minél rövidebb idő alatt, minél kevesebb katalizátor felhasználásával állítsunk elő GVL-t, s kifejlesszünk egy akár ipari méretekben is megvalósítható technológiát.

Figyelmünket ezután a GVL továbbalakítására fordítottuk.^{13,14} Ugyan az irodalomban ismert néhány lakton homogén katalitikus redukciója, a GVL hidrogénezését eddig csak rézkromit illetve más króm-tartalmú heterogén katalizátorok segítségével sikerült elfogadható hozammal véghez vinni. A ruténium-trisz(acetil-acetonát), $\text{Ru}(\text{acac})_3$, tributilfoszfin, PBU_3 , és az ammónium-hexa-fluorofoszfát, NH_4PF_6 , tartalmazó katalizátor-rendszert alkalmazva sikerült 2-metil-tetrahidrofuránt (2Me-THF) 72%-os hozammal előállítani GVL-ből. Mivel a levulinsav könnyen hidrogénezhető γ -valerolaktonná, ezért megkíséreltük a levulinsav 2-metil-tetrahidrofuránná 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-tetrahidrofuránná. Kimutattuk, hogy a ruténium-trisz(acetil-acetonát), $\text{Ru}(\text{acac})_3$, tributilfoszfin, PBU_3 , és az NH_4PF_6 , katalizátor-rendszer legjobban a P/Ru=13 aránynál alkalmazható a levulinsav gamma-valerolaktonná való átalakításához. Ebben a reakcióban nem lehetett köztes intermediert kimutatni *in situ* IR és NMR segítségével.

A tributilfoszfin egyik szerepe ezekben a reakciókban az, hogy a ruténiumhoz koordinálódva azt oldott állapotban tartsa az aránylag magas hőmérséklet ellenére is. Mivel a szénhidrátok vízben jól oldódnak szükségünk volt olyan vízoldható foszfinokra, amelyek a katalizátort a vizes oldatban tartják, így növelve a katalizátor hatékonyságát. A vízoldható foszfinok további jelentősége az lehet, hogy a vízben rosszul oldódó termékekben (2-metil-tetrahidrofurán, alkánok) rosszul vagy nem oldódnak, így a katalizátor ezen terméktől könnyen elválasztható és újrahasznosítható. Célunk volt, hogy olyan vízoldható foszfinokat alkalmazzunk amelyek nem aromás, hanem alifás csoportokat tartalmaznak, hiszen ezek alkalmasabbnak tűntek a biomassza, a levulinsav, vagy akár a GVL hidrogénezésére. Az irodalomban leírt¹⁷ nátrium-2-(diciklohexil-foszfino)-etánszulfonát előállítására tett ismétlődő kísérleteink sikertelenek voltak, ezért az egyébként is alacsony hozamot ígérő eljárás helyett kidolgoztunk egy új módszert,^{18,19} amely nemcsak egyszerűbb, de olcsóbb is. Ezzel az új eljárással előállítottunk két új, vízoldható foszfin a nátrium-2-(di-ciklopentil-foszfino)-etánszulfonátot és a nátrium-2-(di-ciklohexil-foszfino)-etánszulfonátot.



¹⁵Horváth, I. T.; Fábos, V.; Mehdi, H.; Kaposy, N. *A levulinsav szelektív transzfer-hidrogénezése*, Előzetes szabadalmi bejelentés, 2008. május 5.

¹⁶Fábos, V.; Mehdi, H.; Kaposy, N.; Horváth, I. T. közlemény előkészületben.

¹⁷Mohr, B.; Lynn, D. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics*, **1996**, *15*, 4317.

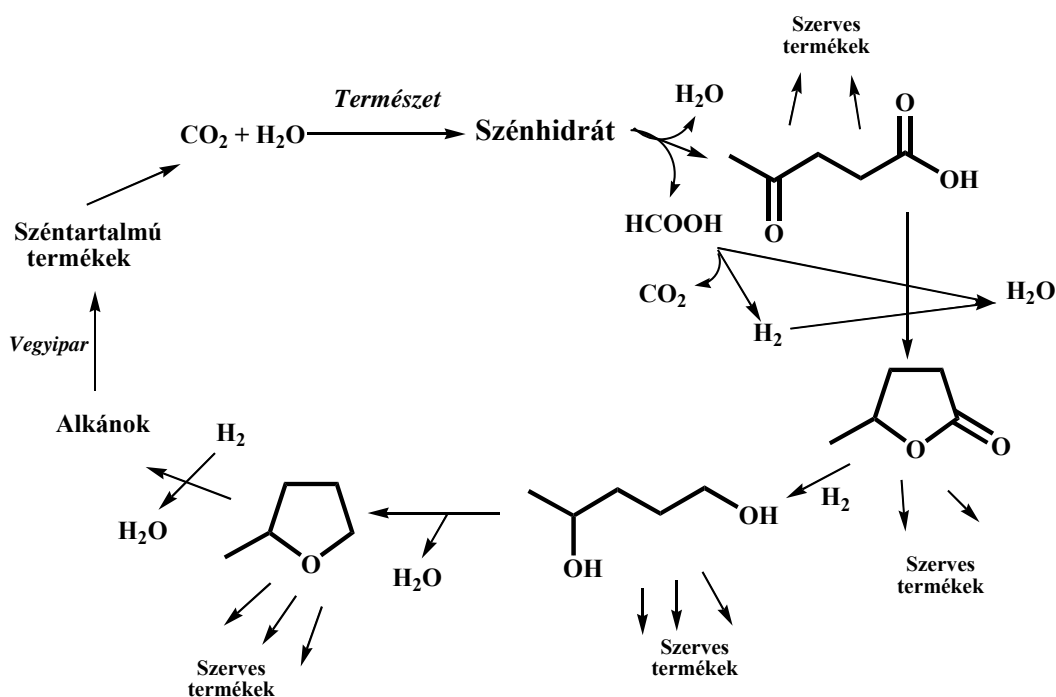
¹⁸Orha, L. *Vízoldható foszfánok szintézise*, Diplomamunka, 2007.

¹⁹Orha, L.; Mika, L. T.; Horváth, I. T. közlemény előkészületben.

Mivel ezek a nagyon bázikus foszfinok savas közegben foszfónium sókat képeznek, a továbbiakban megpróbáltuk a bázicitást meta helyzetben szulfonált fenil csoportok bevitelével csökkenteni. Így sikerült megvalósítani alkil-di-(m-SO₃Na-fenil)- és dialkil-(m-SO₃Na-fenil)-foszfinok (alkil = metil, butil, ciklopentil) nagy hozamú szintézisét megvalósítani.²⁰

A 2-metil-tetrahidrofurán hidrogénezését sikeresen oldottuk meg trifluor-metánszulfonsavban platina katalizátorok {Pt(acac)₂ vagy Cl₂Pt(2,2'-bipirimidine)} jelenlétében - GC és GC-MS mérések kimutatták, hogy a trifluor-metánszulfonsavas fázistól elváló szintelen termékelegy főként izo-butánt és izo-pentánt tartalmaz.

Összefoglalva megállapítható, hogy kutató munkánk során sikerült bizonyítanunk, hogy a megfelelő katalizátor rendszer kiválasztásával lehetséges a biomassza átalakítása különböző C₅-oxigánatokká és végül alkánok elegyévé. Ez kombinálva a GVL előnyös fizikai és kémiai tulajdonságaival, megnyílt az út a GVL-gazdaság kifejlesztésére.



A GVL fizikai és kémiai tulajdonságai különösen alkalmassá teszik arra is, hogy gyújtó folyadékként vagy gyújtó folyadék adalékként alkalmazzuk.²¹ A GVL gyújtó folyadékként való sikeres használatát a Biolen Kft. (8200 Veszprém, Erdész u.12) által forgalmazott, a kereskedelemben "Faszén brikett" néven kapható faszén meggyújtásával igazoltuk. A GVL-t még nyílt gyufalánggal is nehéz meggyújtani - nem elég a lángot a folyadék felszíne fölött található GVL gőzökbe helyezni, hanem közvetlenül, a folyadék felületéhez kell érinteni. Amikor a faszénre GVL-t öntöttünk, akkor a gyufalánggal kb. 5-10 másodperc alatt lehetett a faszén meggyújtani, és körülbelül 1 perc után a láng kialudt és a faszén izott tovább. Fontos megjegyezni, hogy a faszént közvetlenül gyufával nem lehetett meggyújtani. Még jobb eredményt értünk el 95% GVL és 5% EtOH keverékével - a gyufalánggal kb. 2 másodperc alatt lehetett a faszén meggyújtani.

²⁰Mika, L. T.; Orha, L.; Farkas, N.; Horváth, I. T. *Organometallics*, közlésre beküldve

²¹Horváth, I. T.; Fábos, V.; Mika, L. T. *Gamma-valerolakton gyújtó folyadékként vagy gyújtó folyadék adalékként való alkalmazása*, Előzetes szabadalmi bejelentés, 2008. május 5.

Gamma-valerolaktonnal kapcsolatos népszerűsítő cikkek:

Chemical Sciences, 2008, 5, C17 (Janet Crombie)
Science, 2008, 319, 1309 (PDS)
vg.hu – 2008. április 22.
metro.hu – 2008. április 21.
Híreextra – 2008. április 21.
HVG.hu – 2008. április 21.
Zalai Hírlap – 2008. április 22.
Népszabadság, 2008. május 3. (Hétféle, 8. oldal)

Gamma-valerolaktonnal kapcsolatos ELTE Tudományos Sajtóklub

Új korszak: új vegyipar. A gyümölcsökben is megtalálható anyag, a gamma-valerolakton valóban átveheti a kőolaj szerepét?
2008. április 17. (http://www.elte.hu/file/sajtoklub_080417_sajtoanyag.doc)

Gamma-valerolaktonnal kapcsolatos interjúk:

MTV Híradó – 2008. április 16.
Klub Rádió – 2008. április 17
MR1 – 2008. április 18.
Kossuth Rádió – beszélgetés Gimes Júliával (2008. május)
Tudásmédia – beszélgetés Vörös Eszterrel (2008. május)

Hozzájárulok, hogy a T032850 OTKA nyilvántartási számú kutatás eredményei alapján készült zárójelentésemet, az OTKA Bizottság nyilvánosságra hozza, illetve a tudományos közösség számára ismert, elérhető archívumban archiválja.

Dátum: 2008. május 30.


Dr. Horváth István Tamás