



---

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

## **Biomassza anyagok jellemzése termikus analízis és analitikai pirolízis alkalmazásával**

**Tézisfüzet**

Szerző: Sebestyén Zoltán

Témavezető: Pekkerné Dr. Jakab Emma

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont,  
Anyag- és Környezetkémiai Intézet



**2014**

## 1. Bevezetés

A Föld kőolaj- és földgáztartalékai egyre zsugorodnak és ezek kinyerése napról napra költségesebbé válik. A motorhajtó anyagok elégetésével nagy mennyiségű üvegházhatású gázt (pl. szén-dioxidot, metánt és nitrogén-oxidokat) juttatunk a levegőbe. Az alternatív energiaforrások és a felhasználásuk új módszerei segíthetnek a levegő szén-dioxid tartalmának csökkentésében. Ha biomasszából előállított energiahordozót használunk, csak nagyjából annyi CO<sub>2</sub> jut vissza a légkörbe, amennyit a növény az élete során megkötött. A szén-dioxid ismét alkalmas arra, hogy a fotoszintézisre képes élőlény hasznosítani tudja. Ezt a folyamatot hívják a szén zárt körforgásának és ez az alapja a biomassza CO<sub>2</sub> semlegességének. A biomassza több lépésben történő átalakításával magas energiatartalmú termékeket tudunk kinyerni, illetve a benne raktározott energiát felhasználhatjuk közvetlenül égetés útján is.

A biomassza anyagot a lehető legjobban kell ismernünk, ha az energiatartalmának kinyerési hatásfokát maximalizálni akarjuk. A termoanalitikai módszerek alkalmasak arra, hogy a bonyolult szerkezetű növényi alapanyagokat vizsgálni tudjuk anélkül, hogy a minták fő alkotóit elválasztanánk egymástól. A termo- és biokémiai folyamatokat arra használhatjuk fel, hogy a biomassza anyagokból, kommunális hulladékokból és a szennyvíziszapból energiát, energiaforrást állítsunk elő. Doktori munkám során termoanalitikai és pirolízisen alapuló módszereket alkalmaztam fás- és lágyszárú biomassza minták, valamint szennyvíziszap összetételének és termikus tulajdonságainak felderítésére.

## 2. Irodalmi háttér

### 2.1 Növényi szövet felépítése

A növényi szövetek alapvetően három fő alkotóból épülnek fel: cellulózból, hemicellulózból és ligninből. A cellulóz a növényi sejtfal felépítésében játszik nagy szerepet. Ez a homo-poliszacharid csak glükóz monomerekből épül fel, melyek  $\beta(1-4)$ -es glikozidos kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A hemicellulóz a növényi sejtek fontos alkotója. Öt és hat szénatomszámú cukrok építik fel. A lignin a növényi sejtfal stabilitásáért és rugalmasságáért egyaránt felelős. Nagymértékben elágazó biopolimer, ami szubsztituált metoxi-fenol egységekből áll. A három fő alkotórészen kívül a növények tartalmaznak extrahálható és szervesetlen anyagokat illetve pektint is, amely  $\alpha$ -D-galakturonsav molekulákból álló lineáris biopolimer, poligalakturonsav-metilészter. A növények egy része fehérjét is tartalmaz, de ezeket elsősorban élelmezési céllal termesztik, nem pedig energiatermelésre.

### 2.2 Lignocellulózok termikus átalakítása

A Magyarországon keletkező mező- és erdőgazdálkodási melléktermékek energiatartalmát közvetlen tüzeléssel hasznosítják. Intenzív kutatások folynak egyéb termikus eljárások kifejlesztésére, melyek közül a legjelentősebbek a biomassza elgázosítása, pirolízise és az energetikai hasznosításhoz előkezelésként alkalmazható alacsony hőmérsékletű pörkölés.

A gázosítás folyamata során a szilárd kiindulási anyagból éghető gázok fejlődnek. Az elgázosítani kívánt anyagot kevés oxigénnel, vagy vízgőzzel fluidizált ágyon 500-900°C környékére melegítik. A megmaradt szenes maradékot kb. 1000°C-ra hevítik és kiégetik. A reakció főterméke CO, CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>. Kisebb mennyiségben metán és nitrogén-tartalmú gázok is keletkeznek.

A pirolitikus folyamatok oxigénmentes atmoszférában, magas hőmérsékleten játszódnak le. A folyamat során nagy energiatartalmú pirolízisolaj keletkezik, ami motorhajtó

anyagokhoz keverve dízel motorokban hasznosítható. A gáz halmazállapotú termékek és a faszén szintén energiaforrásként használhatók. A gyorspirolízis körülményei között a kiindulási biomassa mint a 80 %-a konvertálható át folyadék halmazállapotú bomlástermékké.

Ha a növényi anyagot 200 és 300°C közötti hőmérsékletre hevítve inert atmoszférában (oxigén kizárásával) hőkezeljük, olyan tüzelőanyagot kapunk, amely lényegesen jobb minőségű a kiindulási anyagnál. A termikus előkezelés hatására a termék nedvességtartalma jóval kisebb lesz, és leállnak a minőségrontó biokémiai folyamatok. A termék fajlagos energiataralma magasabb lesz, és könnyen aprítható, őrlhető és tárolható. A folyamat előnyei között szerepel az is, hogy különböző tulajdonságú biomassa anyagok a pörkölés útján hasonló tulajdonságú tüzelőkké alakíthatók.

A biomassa anyagok fő alkotórészének, a mikrokristályos cellulóznak a hőbomlása inert atmoszférában 300°C környékén kezdődik, és 400-420°C-on ér véget, azonban a cellulóz molekulatömege, kristályosság, morfológiája és a hőbontás körülményei befolyásolják a hőstabilitást. A fűtés hatására a cellulóz három fő mechanizmussal bomlik: depolimerizálódik, eliminációval bomlik, vagy fragmentálódik. A pirolízis során a depolimerizációs folyamat eredményeként levoglükozán (1,6-anhidro- $\beta$ -D-glükopiranoz) keletkezik. Ha a depolimerizációval egyidejűleg dehidratáció is lejátszódik, akkor piranon származékok keletkezésére kell számítanunk. Ezt a bomlási mechanizmust eliminációs reakciónak nevezik. A harmadik bomlási típus a fragmentáció, melynek során a piranozgyűrű felhasadásával kisebb molekulatömegű termékek és szenes maradék keletkeznek. A cellulóz hőbomlásának egyik jellegzetes fragmentációs reakciója az aldol-addícióval ellentétes folyamat, melynek eredményeként hidroxil-acetaldehid képződik.

A hemicellulóz depolimerizációs és eliminációs bomlásmechanizmusa során keletkező vegyületek az anhidrocukrok, a laktonok, a pirán származékok és a 2-furánaldehid. A fragmentációs bomlás eredményeként többek között ecetsav keletkezik az O-acetil-xilán monomeregységekből.

A lignin szerkezetét különböző kötésű szén-, oxigén- és hidrogénatomok alkotják, melyek kötési energiája igen eltérő, ezért a kötések más-más hőmérsékleten szakadnak fel. Emellett a lignin térhálós szerkezete is hozzájárul a viszonylag széles bomlási hőmérséklettartományhoz. A bomlás meghatározó lépése az  $\alpha$ - és  $\beta$ -alkil-aril éterkötések hasadása, ennek következtében a térhálós lignin részben depolimerizálódik. Az aromás gyűrűn található metoxi-csoportok egy része leszakad (demetoxileződés). Az alifás egységeken elhelyezkedő -COOH csoportok dekarboxileződése is végbemegy. Az alifás hidroxil-csoportok egyrészt vízkilépéssel hasadnak le, másrészt formaldehid szakadhat le a terminális -CH<sub>2</sub>OH csoportokból.

A cellulóz hőbomlását jelentős mértékben befolyásolják a mintában jelen lévő szerves ionok. A nagy alkáliion-koncentráció elősegíti a több faszén képződésével járó fragmentációs mechanizmusok előtérbe kerülését, míg hiányukban a cellulóz kedvezményezett hőbomlási mechanizmusa a depolimerizáció, amely nagyobb molekulatömegű termékek keletkezésével jár. A lignin bomlása során a funkcionális csoportok lehasadását szintén katalizálják a szerves komponensek.

### **3. Kísérleti eszközök és módszerek**

A doktori munkám során termoanalitikai és pirolízis módszerekkel vizsgáltam fászszerű (akácfa, nyárfa, fűzfa és lucfenyő) és lágyszárú növényi mintákat (kender, cukorcirok bagasz, energiafű és búzaszalma) valamint szennyvíziszapot.

A minták termikus stabilitását és a keletkező bomlástermékek fejlődési profilját termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS) módszerrel tanulmányoztam. Pirolízis-gázkromatográfia/tömegspektrometria (Py-GC/MS) technikával vizsgáltam a biomassa

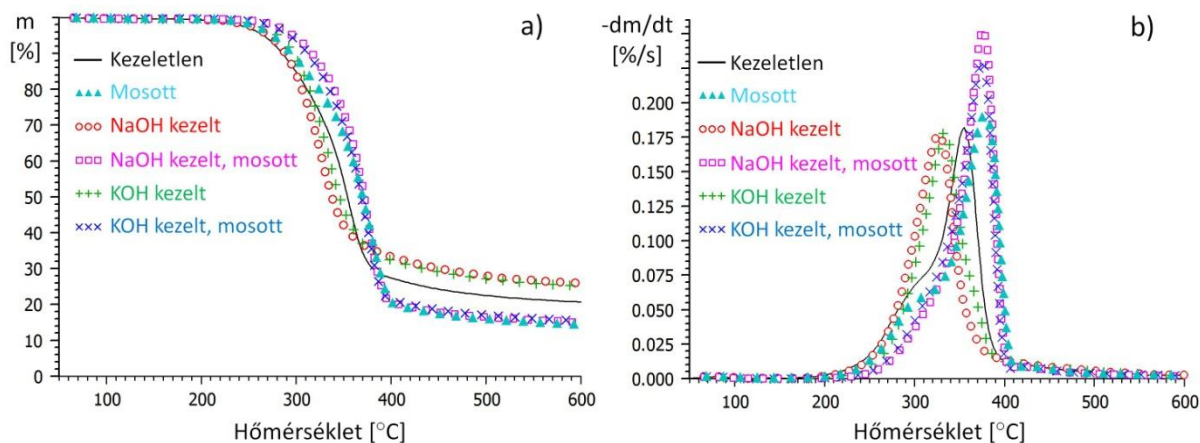
minták gyors felfűtése során keletkező gáz, illetve gőz halmazállapotú bomlástermék-elegyének az összetételét. A minták szervesnitrogén-tartalmát a hamuból induktív csatolású plazma-optikai emissziós spektrometria (ICP-OES) módszerrel határoztuk meg. A fűtőérték- és égéshő-értékek megállapításához bomba kalorimétert alkalmaztunk.

Az eredményeket főkomponens-elemzés (PCA) segítségével szemléltettem. A PCA egy többváltozós statisztikai módszer, melynek célja a minták csoportosítása, a kiugró minták észrevétele és a változók számának csökkentése. A főkomponens-elemzés eredményét grafikus módszerek segítségével tesszük láthatóvá. Erre a főkomponens-együttható (loading plot) és a főkomponens (score plot) ábrákat alkalmazzuk.

## 4. Eredmények

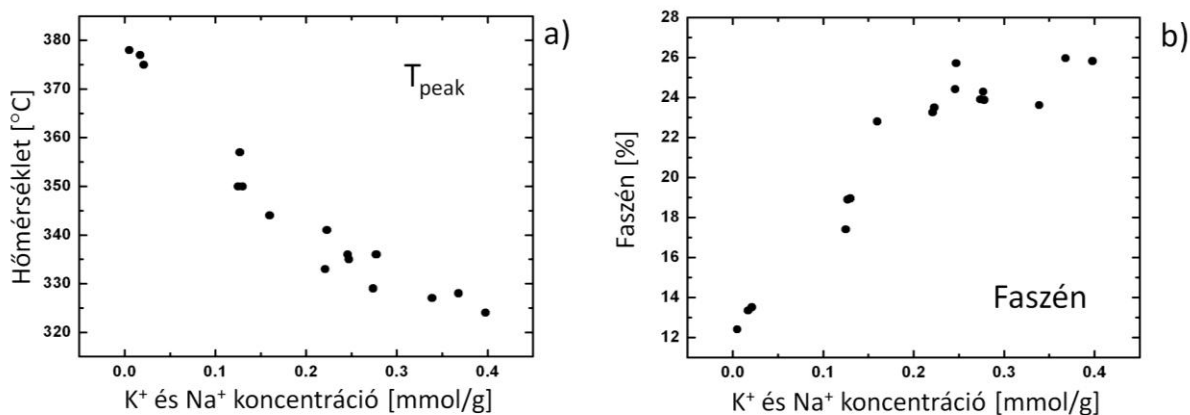
### 4.1 Lúgos előkezelések hatása a kender hőbomlására

Lúgos előkezeléseken átesett kender mintákat vizsgáltam TG/MS segítségével. A TG görbék alapján elmondható (1/a ábra), hogy a mosott mintákból keletkezik a legkevesebb szerves maradék és az előkezelt kendermintákból a legtöbb. A kezeltlen kender faszéntartalma a két csoport értékei között helyezkedik el. A DTG görbéken megfigyelhetjük (1/b ábra), hogy a kenderminták bomlása 220-230°C környékén kezdődik. A DTG görbe maximuma a cellulóz bomlásához rendelhető. A lignin termikus degradációjához tartozó tömegvesztés a DTG görbén nem nyilvánul meg önálló csúcsként, mert a térhálós polimer hőbomlása 250°C-tól 500°C-ig folyamatosan és egyenletesen megy végbe, köszönhetően a ligninmolekulák felépítésében részt vevő kötések sokféleségének. A cellulóz csúcson elhelyezkedő, a hemicellulóz bomlásához rendelhető váll a kezeltlen és a mosott minták esetén a legkarakterisztikusabb. Ez két dolognak köszönhető: egyrészt a minta hemicellulóz frakciója az előkezelés hiányában érintetlen maradt. Másrészt a kálium- és nátriumionok hiányában a cellulóz termikus degradációja magasabb hőmérsékleti tartományban játszódik le, így nem fedi el a DTG görbén a hemicellulóz hőbomlásának a csúcsát. Ez a jól definiált váll a kezelt illetve a kezelés után mosott minták termogravimetriás mérése során jelentősen lecsökken, ugyanakkor a hemicellulóz nagy része megmaradt a mintákban a korábbi HPLC mérések eredménye alapján. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a hemicellulóz frakció egy része kioldódott a mintából, a maradék szerkezete pedig megváltozott azáltal, hogy az oldalcsoportok nagy többsége (pl. acetyl-csoport) leszakadt. Ennek következtében a maradék hemicellulóz termikus stabilitása megnőtt és a hőbomlása magasabb hőmérsékleti tartományba tolódott. Az előkezelést követően megmosott minták magasabb hőmérsékleten kezdenek bomlani és a cellulóz frakciójuk termikus degradációja szintén magasabb hőmérsékleten, kb. 400°C-on ér véget.



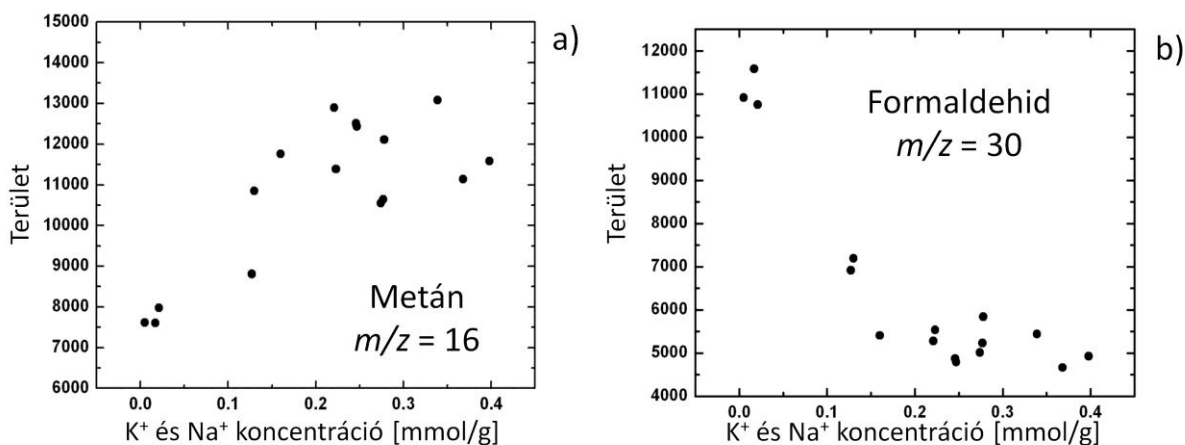
1. ábra – A kezeltlen, a mosott és a 2 %-os NaOH-dal és KOH-dal 120°C-on 2 órán át előkezelt kenderminták TG (a) és DTG (b) görbéi

A 2. ábrán a kender hőbomlására jellemző két TG paraméter változása látható az alkáliionok koncentrációjának a függvényében. Mindkét paraméter szisztematikusan változik az alkáliionok mennyiségétől függően, de a változás a kis koncentrációk tartományában a legnagyobb. A maximális bomlási sebesség hőfoka ( $T_{\text{peak}}$ ) esetén az értékek nagyjából  $50^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékleti tartományban helyezkednek el  $0,0$  mmol/g alkáliion koncentrációról indulva  $0,4$  mmol/g-ig haladva (2/a ábra). A 2/b ábra bemutatja a  $900^{\circ}\text{C}$ -on visszamaradó szenes maradék mennyiségét. A mosott kendermintából kb. 13 %, míg az előkezelt mintákból 23-26 % faszén keletkezik. Ez is bizonyítja, hogy növekvő alkáliion-tartalom mellett a szenes maradék képződését elősegítő fragmentáció a preferált degradációs folyamat a depolimerizációval szemben.



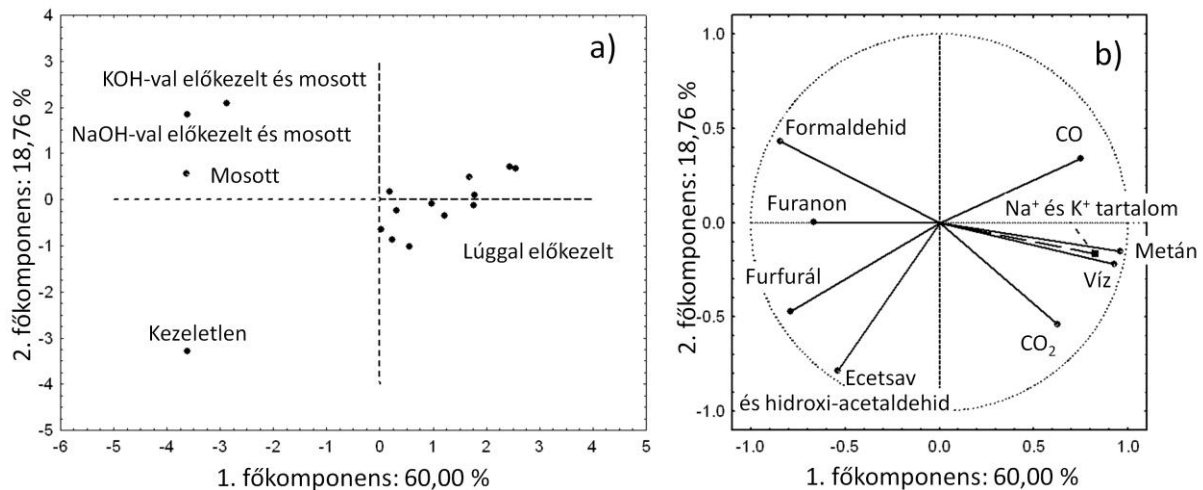
2. ábra – A kenderminták hőbomlási paramétereinek függése az alkáliion-koncentrációtól: (a) maximális bomlási sebesség hőfoka, (b) a faszén mennyisége

A nátrium- és káliumionok koncentrációjának emelkedésével megváltozik a termikus degradáció mechanizmusa, ami hatással van a tömegspektrometriás molekula- és fragmentumok képződésének az intenzitására is. Az alkáliionok koncentrációjának növekedése esetén nő a kismolekulájú és csökken a nagy molekulatömegű bomlástermékek és a formaldehid mennyisége. A 3. ábra mutatja a metán és a formaldehid intenzitásának változását az alkáliion-tartalom függvényében. A metán intenzitása duplájára emelkedett, míg a formaldehid intenzitása ezzel párhuzamosan kb. felére csökkent az előkezelt mintákban a mosott mintákhoz képest.



3. ábra – A metán és a formaldehid képződésének intenzitása a minták nátrium- és káliumion-koncentrációjának a függvényében

A TG/MS mérés során felvett egyes tömegspektrometriás fragmensek és molekulaionok relatív mennyiségi adatait és a minták  $K^+$  és  $Na^+$  koncentrációit főkomponens-elemzésnek vettem alá (4. ábra). Ezeket a tulajdonságváltozókat használtam fel a főkomponensek kialakítása során. Az első főkomponens a furanon, a metán és a víz mennyiségével, illetve a minták alkáliion-koncentrációjának változásával, míg a második főkomponens legnagyobb mértékben a hőbomlás során fejlődött ecetsav és hidroxiacetaldehid hozamával korrelál. A két főkomponens együtt a teljes variancia 78,8 %-át jellemzi. Az első főkomponens elválasztja a lúggal kezelt mintákat a mosott és a kezeletlen kendermintáktól, míg a második a kezeletlen mintákat különíti el a többitől.



4. ábra – Az MS adatokból származtatott főkomponens-elemzés eredménye: a főkomponens ábra (a) és a főkomponens-együttható ábra (b)

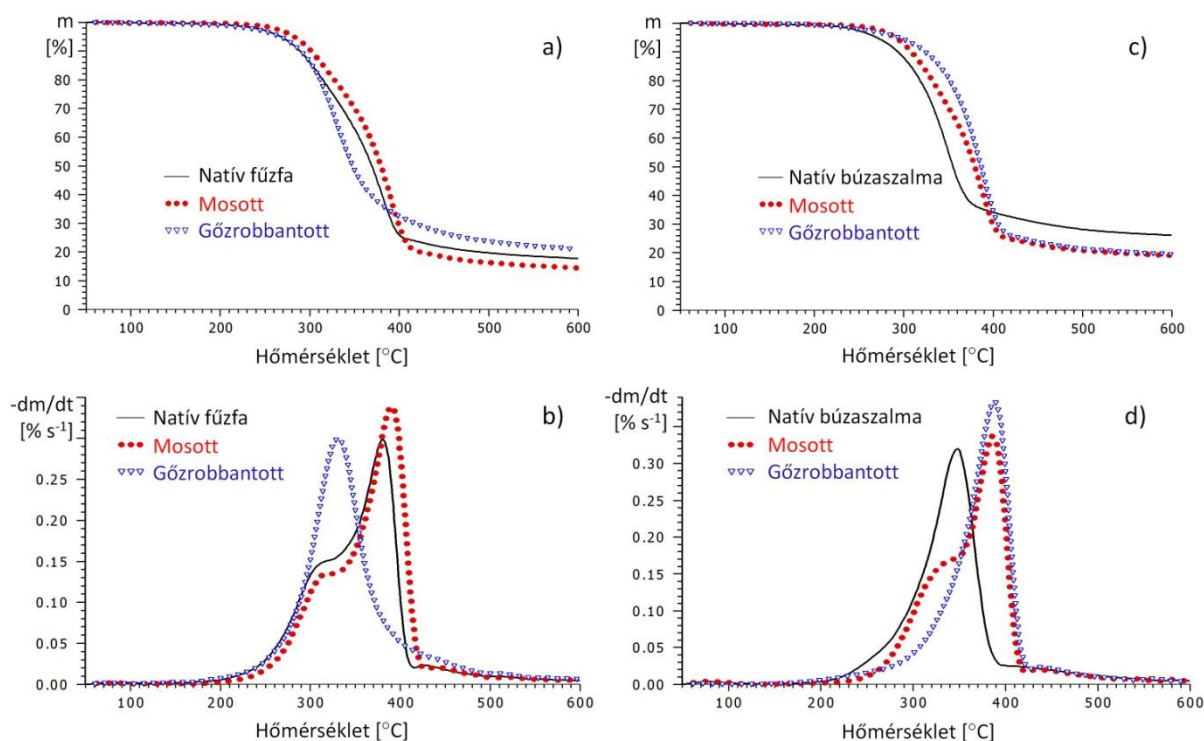
#### 4.2 Gőzrobbantott fás- és lágyszárú növényi minták termikus viselkedése

Fásszárú (fűzfa és lucfenyő) és lágyszárú biomassza minták (kender, búzaszalma és cukorcirok bagasz) szerkezetében gőzrobbantás hatására végbemenő kémiai változásokat tanulmányoztam termoanalitikai módszer és pirólízis segítségével.

Az 5. ábrán láthatók a natív, a mosott és a gőzrobbantott fűzfa és búzaszalma minták TG és DTG görbéi. A mosás során eltávolított alkáliionok hiányában a mosott minták termogravimetriás mérése során kevesebb szenes maradék marad vissza, mint a natív mintából (5/a és 5/c ábra). Habár a forró gőzzel történt gőzrobbantás során lecsökkent a fa alkáliion-tartalma, az inert atmoszférában elvégzett hőbontása eredményeként mégis több szilárd halmazállapotú bomlástermék képződik. Az előkezelés alatt a hemicellulóz és a cellulóz frakció egy része oldatba megy és a jelen lévő lignin relatív koncentrációja megnő. Ez eredményezi a több faszenet a vizsgálatok alkalmával. A búzaszalmából több szenes maradék képződik, mint a fásszárúakból. Ez a megfigyelés a magas szervesanyag-tartalmával és az alkáliionok szenesedési folyamatokat katalizáló hatásával magyarázható.

A DTG görbéken (5/b és 5/d ábra) megjelenő fő csúcs a cellulóz termikus degradációjának köszönhető tömegcsökkenés sebességét mutatja. A mosás után a hőbomlás egy magasabb hőmérsékleti tartományban játszódik le nagyobb bomlási sebességgel. A fő cellulóz csúcson elhelyezkedő váll a hemicellulóz bomlásához társítható. Ez a mosás hatására élesebben elkülönül. A gőzrobbantott fűzfa minta maximális bomlási sebessége nagyjából 70°C-kal alacsonyabb hőmérsékletre toldott, ami a cellulóz morfológiájának megváltozásával magyarázható. A búzaszalma esetében a mosás és a gőzrobbantás eredményeként lecsökkenő kálium- és nátriumion koncentrációnak köszönhetően a minta hőbomlása mindkét esetben magasabb hőmérsékleten kezdődik. A maximális bomlási

sebesség értéke is nagyobb, és ezt 40-50°C-kal magasabb hőmérsékleten éri el, mint a kezeletlen minták esetén. A natív minták cellulóz hőbomlásához tartozó DTG csúcsa elfedi a hemicellulóz vállat, ami a mosott lágyszárúak esetén megjelenik. A gőzrobbantott minták cellulóz frakciója ugyanezen a hőfokon bomlik, viszont a jellegzetes hemicellulóz váll eltűnik a DTG görbéről, hiszen az előkezelés eredményeként a hemicellulóz frakció degradálódott, vagy kioldódott a mintából. A gőzrobbantott fűzfa minta DTG görbéjén látszik a relatív lignin tartalom megnövekedését jelző csúcs (400°C felett.)



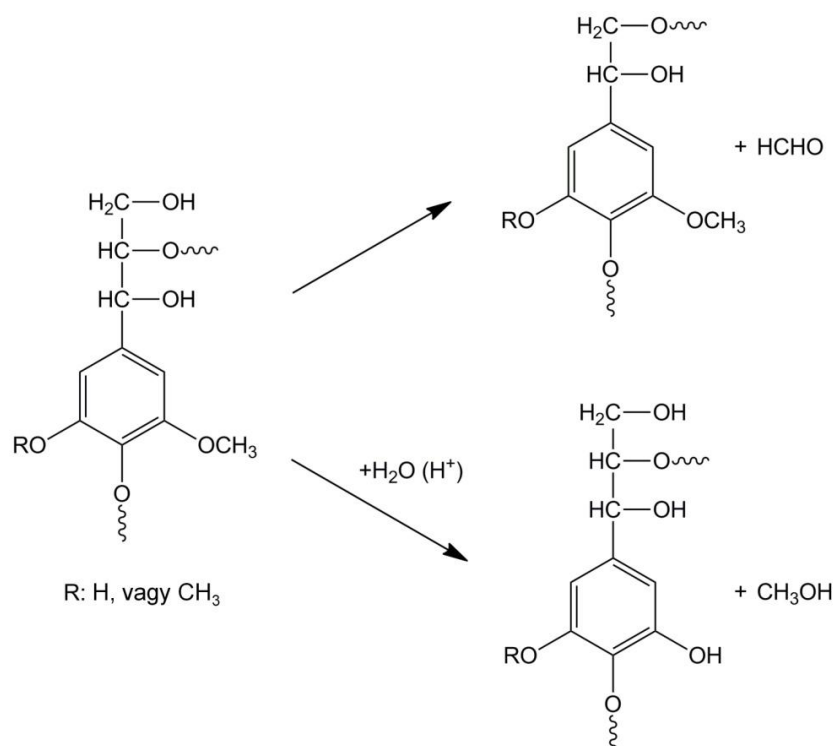
5. ábra – A kezeletlen, a mosott és a gőzrobbantott fűzfa és búzaszalma argon atmoszférában felvett TG (a és c) és DTG (b és d) görbéi

Py-GC/MS vizsgálatok segítségével szerettem volna tisztább képet adni a mosás és a gőzrobbantás hatására a minták szerkezetében bekövetkező változásokról. A cellulóz és a hemicellulóz kis molekulatömegű bomlástermékeinek (CO<sub>2</sub>, formaldehid és acetaldehid) mennyisége mind a mosás, mind pedig a gőzrobbantás hatására csökkent. A cellulóz frakció inert atmoszférában melegítés hatására keletkező főterméke a glükóz monomerekből vízvesztéssel képződő levoglükozán. A kezeletlen kender esetén ennek a terméknek az illó bomlástermékekhez viszonyított területszázalékos aránya kb. 8 %. A mosott mintában ez az érték négyszer ekkora, míg a gőzrobbantott minta pirolízis vizsgálatokor 9-szer több a levoglükozán. Ezekből az eredményekből azt a következtetést tudjuk levonni, hogy az alkáliionok hiányában a minták depolimerizációval bomlottak el, és a gőzrobbantás hatására a cellulóz mintabeli koncentrációja megnőtt. Egy piranon- és egy glükofuranóz-származék nincs jelen a natív és a mosott kender pirolízisekor, viszont a gőzrobbantott mintában megjelenik. Ez a cellulóz szerkezetének megváltozását mutatja.

Az ecetsav, a 3-hidroxi-propanal és a 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2H)-pirán-2-on a hemicellulóz inert atmoszférában végbemenő hőbomlásának a jellegzetes termékei. A furfurál a cellulóz és a hemicellulóz bomlása során is keletkezik, de a gőzrobbantás eredményeként csökken az intenzitása, ami szintén a hemicellulóz frakció részleges hiányával magyarázható.

A gőzrobbantás hatására megváltozik a lignin makromolekulák szerkezete, aminek következtében a különböző lignin monomerek megváltozott intenzitással jelennek meg. Az

előkezelés oxidáló hatását mutatja az  $\alpha$ -oxi-lignin bomlástermék megjelenése a gőzrobbantott kender vizsgálata során. A gőzrobbantás eredményeként a gvajakol és a sziringol monomerek metoxi-csoportjai demetileződnek, az alkil-oldalláncok pedig lerövidülnek (6. ábra).

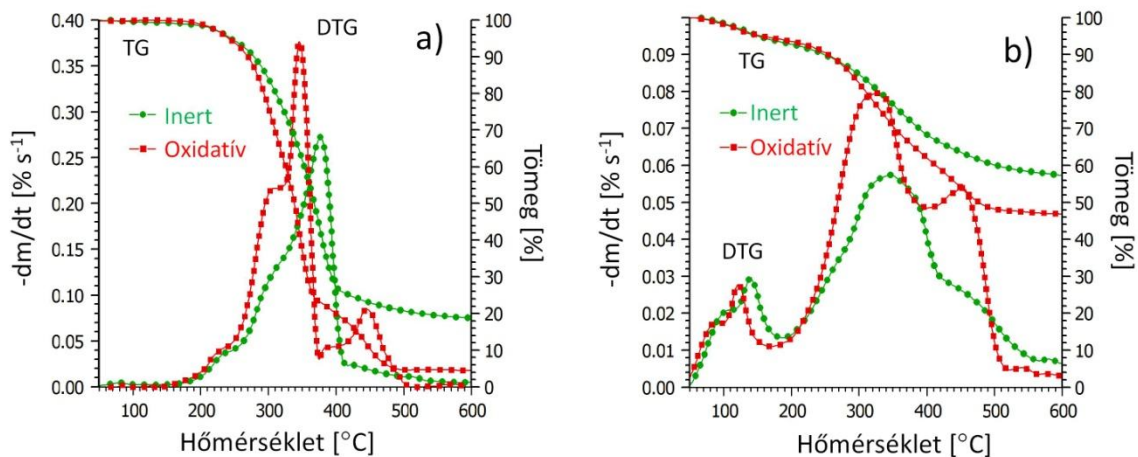


6. ábra – A lignin molekulák szerkezeti változásai a gőzrobbantás során

#### 4.3 Biomassza minták hőbomlási paramétereit és energiatartalmát közötti összefüggések jellemzése

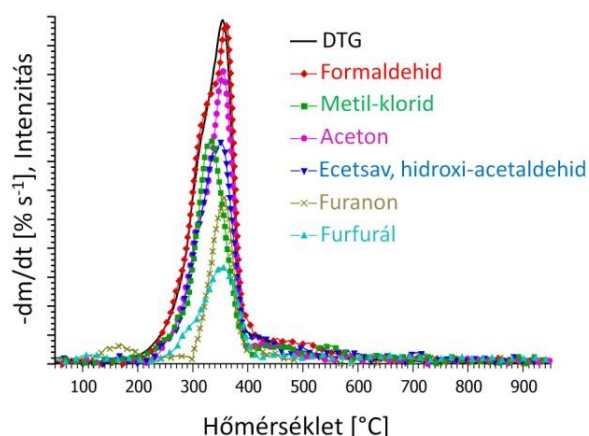
A 7. ábra mutatja a fűzfa (7/a) és a szennyvíziszap (7/b) minta inert és oxidatív atmoszférában felvett TG és DTG görbéjét. A tömegcsökkenés alapján a bomlás három részre osztható. A legkisebb csúcs 50 és 170°C között az adszorptív víz elpárolgásának köszönhető. A legnagyobb tömegvesztés a biomassza anyagok fő alkotóinak a hőbomlásához rendelhető a 180 és 400°C-os hőmérséklettartományban. Ez a bomlási fázis nagyon hasonló az inert és az oxidatív vizsgálatok esetén. Az oxigén jelenléte megnöveli a bomlási sebességet és a DTG csúcs maximuma 20-30°C-kal alacsonyabb hőmérsékletre tolódik. Ugyanakkor az illó anyagok eltávozása mindkét atmoszférában azonos hőmérsékleten kezdődik, tehát az oxigén nem vesz részt a kötések hasításában a bomlás kezdetén. A bomlás 3. szakasza 400°C körül kezdődik. Argon atmoszférában 400°C felett egy lassú szenesedési folyamat kezdődik. Oxidatív körülmények között feltűnik egy harmadik csúcs a DTG görbéken 400 és 500°C között, ami a faszén kiégéséhez társítható. A 600°C-on a fűzfa égése után visszamaradó hamu a kiindulási tömeghez viszonyítva 4%. A szennyvíziszap hamutartalma viszonylag magas, 47%. Ezért keverik a szennyvíziszapot biomassza anyagokkal az égetőművekben. Az általam megvizsgált kevert minták (akác és szennyvíziszap 1:1 és 3:1 arányban) DTG görbéi nagyon hasonlóak az alkotóik DTG görbéiből számítottakhoz.





7. ábra – A fűzfa (a) és a szennyvíziszap (b) minták TG és DTG görbéi inert és oxidatív atmoszférában

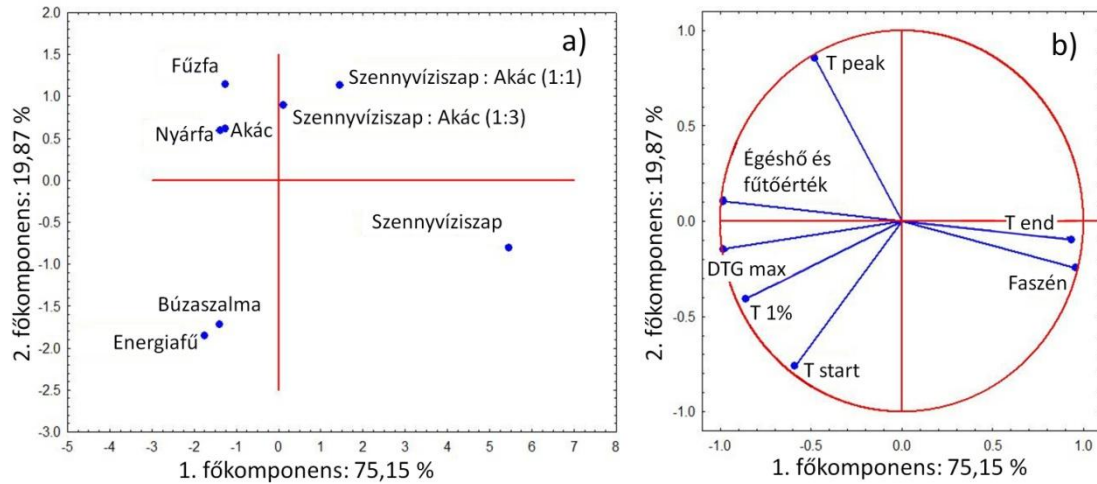
A 8. ábrán láthatjuk a búzaszalma minta hőbomlása alatt a tömegspektrométerrel felvett jellegzetes fragmensek és molekulaionok képződési profilját, illetve a DTG görbét inert atmoszférában. A búzaszalma termikus degradációja 180°C felett kezdődik el. Az ecetsav ( $m/z$  60) a hemicellulóz acetát oldalcsoportjainak a leszakadásából keletkezik. Furfurált ( $m/z$  95 és 96 összege) eredményezhet a pentózok és a hexózok bomlása is, így ez a molekula mind a cellulóz, mind a hemicellulóz hőbomlásából származik. Ezzel szemben a furanon ( $m/z$  84) és az aceton ( $m/z$  58) elsősorban a cellulózból képződik. A cellulóz monomeregységének fragmentációjával képződő jellegzetes termék a hidrox-acetaldehid ( $m/z$  60) jól mérhető TG/MS-sel. A búzaszalma hőbomlásakor felszabaduló  $m/z$  50 tömegspektrometriás görbével jellemzett bomlástermék a metil-klorid. Ez azt bizonyítja, hogy a búzaszalma szerves kloridionjai a hőbomlás során reakcióba lépnek a cellulózból keletkező metil-gyökkel.



8. ábra – A búzaszalma DTG és néhány tömegspektrometriás görbéi argon atmoszférában

A főkomponens-elemzés során a legfontosabb TG és DTG paramétereket, valamint a fűtőérték és az égéshő adatokat használtam fel. Az első főkomponens nagymértékben korrelál a minták energiatartalmával, a maximális bomlási sebességgel ( $DTG_{max}$ ), a hőbomlás végét jellemző hőmérséklet értékekkel ( $T_{end}$ ), valamint a vizsgálat során keletkező szenes maradék mennyiségével. Az első főkomponens a teljes variancia 75,2 %-át jellemzi. A második főkomponens leginkább a hőbomlás kezdeti hőmérsékletével ( $T_{start}$ ) és a maximális bomlási

sebességhez tartozó hőmérséklet értékkel ( $T_{peak}$ ) korrelál és a teljes variancia 19,9 %-át képes jellemezni. A főkomponens ábrán (9/a ábra) láthatjuk a mintáknak a két főkomponens függvényében kialakított jellegzetes mintázatát. Az első főkomponens elkülöníti a lágyszárú és a fa mintákat a szennyvíziszapot tartalmazó kevert mintáktól, illetve magától a szennyvíziszaptól. A fás- és a lágyszárú biomasszák hőbomlási paramétereinek különbségét a második főkomponenssel jellemezhetjük. Mindazonáltal a második főkomponens különbséget tesz a szennyvíziszap és a kevert minták között is.



9. ábra – A vizsgált biomassza minták energiatartalma és termogravimetriás paramétereinek közötti összefüggés elemzése főkomponens-elemzéssel: a főkomponens ábra (a) és a főkomponens-együttható ábra (b)

## 5 Tézisek

1. Különböző alkáliion-koncentrációjú kenderminták termoanalitikai vizsgálatával meghatároztam a termogravimetriás és a tömegspektrometriás paraméterek változását a  $K^+$  és a  $Na^+$  tartalom függvényében. Megállapítottam, hogy a kis molekulatömegű illó termékek (pl. a víz és a metán) és a faszén mennyisége a 0-0,2 mmol/g alkáliion-koncentráció tartományban növekednek a legnagyobb mértékben, majd a tovább növekvő alkáliion-koncentráció már kevésbé befolyásolja a bomlás mechanizmusát. Ugyanebben az alkáliion-koncentráció tartományban a bomlási hőmérsékletek is jelentősen változnak. (1. közlemény)

2. Főkomponens-elemzéssel bemutattam, hogy a termogravimetriás és a tömegspektrometriás paraméterek egyértelműen jellemzőek a kezeletlen, a mosott, a lúgos mosással előkezelt és az előkezelés után mosott kenderminták csoportjaira. Kimutattam, hogy a termoanalitikai paraméterek változása leginkább az alkáliion-tartalom változásának köszönhető. A lúggal kezelt mintákat ezenkívül a hemicellulóz molekulák módosulása (acetil-csoportok hidrolízise) és egy részük kioldódása különbözteti meg a kezeletlen mintáktól. (1. közlemény)

3. Pirolízis-gázkromatográfia/tömegspektrometria segítségével sikerült bebizonyítanom, hogy a gőzrobbantás megváltoztatja a lignin frakció szerkezetét. A metoxi-csoportok demetilizálódnak, az alkil- és alkenil-csoportok lerövidülnek. Az előkezelés oxidációs hatását alátámasztva több  $\alpha$ -oxi-lignin monomer keletkezik. A bomlástermékek intenzitás adatainak a főkomponens-elemzésével szemléltettem a gőzrobbantás hatását a biomassa minták hőbomlása során keletkező lignin monomerek funkciós csoportjainak az összetételére. (2. közlemény)

4. A gőzrobbantott faminták termogravimetria/tömegspektrometria mérései alapján megállapítottam, hogy a cellulóz bomlása  $70^\circ\text{C}$ -kal alacsonyabb hőmérsékletre tolódott, amit azzal magyaráztam, hogy a növényi rostok roncsolódása miatt csökkent a cellulóz termikus stabilitása. A cellulóz módosulását a gőzrobbantott minták pirolízis/gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerrel mért pirogramján megjelenő új bomlástermék, az 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glükofuranóz jelenléte is jelzi. (2. közlemény)

5. Főkomponens-elemzéssel bemutattam, hogy a fás és lágyszárú biomassa minták termogravimetria módszerével mért hőbomlási paraméterei és az energiatartalmuk között összefüggés figyelhető meg. A minták energiatartalma növekszik a hőbomlás maximális sebességének ( $DTG_{\max}$ ) és a termikus degradáció végső hőmérsékletének ( $T_{\text{end}}$ ) a növekedésével, és csökken a szenes maradék relatív mennyiségének a növekedésével. (3. közlemény)

6. A termogravimetria/tömegspektrometria mérések alapján megállapítottam, hogy a minták szervetlen és szerves komponensei reagálhatnak egymással a hőbomlás során. A lágyszárú mintákban viszonylag sok a szervetlen kloridion (0,2-0,3 m/m %), amely reagál a szerves komponensekből származó metil-csoportokkal és metil-klorid képződik. (3. közlemény)

## 6 Alkalmazási lehetőség

A fenntartható fejlődés szempontjából lényeges feladat, hogy a légkör üvegházhatású gázainak koncentrációját csökkenteni, vagy legalább szinten tartani tudjuk. Ennek egyik lehetséges megoldása a megújuló energiaforrások nagyobb mértékű alkalmazása.

A szilárd biomassa a Földön mindenhol megtalálható és többlépcsős folyamatok segítségével átalakítható folyadék, vagy gáz halmazállapotú energiaforrássá. A konverzió hatásfokának növelése érdekében elengedhetetlen az alapanyag összetételének ismerete. A termoanalitikai és a pirolízis eljárások alkalmasak a biomassa anyagok vizsgálatára anélkül, hogy az alkotó fő komponenseket elválasztanánk egymástól. A termogravimetria/tömegspektrometria megmutatja nekünk a minták hőstabilitását és a keletkező bomlástermékek fejlődési profiljait. Ezen kívül az eljárás alkalmas arra is, hogy megállapítsuk a bomlástermékek fő képződési hőmérséklettartományát és ebből kifolyólag a legoptimálisabb pirolízis hőmérsékletet. A pirolízis-gázkromatográfia/tömegspektrometria módszerrel pedig a gyors felfűtés során keletkező bomlástermék-elegy összetételét vizsgálhatjuk. A kromatogramon megjelenő komponensekből tudunk következtetni a kiindulási minta összetételére.

Az inert atmoszférában végbemenő, pirolitikus folyamatok lényege, hogy a szilárd halmazállapotú energiahordozót gáz- és folyékony halmazállapotú üzemanyaggá alakítsuk. Ha ez az energiahordozó valamilyen növényi biomassa anyag, akkor a folyamat végén visszamaradó szilárd szenes maradék faszén formájában hasznosítható tovább. Ez talajjavításra alkalmas, amennyiben a szilárd maradék magas széntartalommal rendelkezik. Ezen kívül a faszén aktív szénként alakítható, amely adszorbensként felhasználható. A pirolitikus folyamatokat gyakran használják hulladékok megsemmisítésére, mivel az illó bomlástermékek mellett keletkező salak 1200°C felett üvegszerű végtermékké alakul, ami a környezeti elemek számára hozzáférhetetlen, így bárhová elhelyezhető. Másrészt a szilárd maradék térfogata a kiindulási anyagénak töredékére csökken. A pirolízis során fejlődő gáztermékek fűtőgázként történő elégetéséből hő-, vagy villamos energia nyerhető. A keletkező pirolízisolaj nyersolajhoz hasonló tulajdonságokkal bír, így bekeverhető a dízelolaj előállítás kezdeti szakaszába. A pirolízisolaj hidrogén gázzal történő hidrogénezése nagymértékben javít a minőségén, üzemanyag célra közvetlenül történő felhasználásához azonban tisztítás és finomítás szükséges. A pirolízis légszennyező hatása kisebb, mint a hulladékégetésé.

## 7 Közlemények

### *Az értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó közlemények*

1. Zoltán Sebestyén, Zoltán May, Kati Réczey, Emma Jakab, The effect of alkaline pretreatment on the thermal decomposition of hemp, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 105 (2011) 1061-1069 (IF: 1,982 I:4)
2. Zoltán Sebestyén, Emma Jakab, Zoltán May, Bálint Sipos, Kati Réczey, Thermal behavior of native, washed and steam exploded lignocellulosic biomass samples, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101 (2013) 61-71 (IF: 2.560 I:0)
3. Zoltán Sebestyén, Ferenc Lezsovits, Emma Jakab, Gábor Várhegyi, Correlation between heating values and thermogravimetric data of sewage sludge, herbaceous crops and wood samples, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110 (2012) 1501-1509 (IF: 1,982 I:3)
4. Sebestyén Zoltán, Barta Zsolt, Jakab Emma, Bioetanol, a megújuló energiaforrás, *Kémiai Panoráma* 7 (2011) 49-52

### *Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények*

5. Bálint Sipos, Mátyás Szilágyi, Zoltán Sebestyén, Raffaella Perazzini, Dóra Dienes, Emma Jakab, Claudia Crestini, Kati Réczey, Mechanism of the positive effect of poly(ethylene glycol) addition in enzymatic hydrolysis of steam pretreated lignocelluloses, *Comptes Rendus Biologies* 334 (2011) 812-823 (IF: 1,804 I:4)
6. Gábor Várhegyi, Zoltán Sebestyén, Zsuzsanna Czégény, Ferenc Lezsovits, Sándor Könczöl, Combustion kinetics of biomass materials in the kinetic regime, *Energy and Fuels* 26 (2012) 1313-1335 (IF: 2,853 I:9)
7. Galina Dobeleva, Emma Jakab, Aleksandrs Volperts, Zoltán Sebestyén, Aivars Zhurins, Galina Telysheva, Formation of nanoporous carbon materials in conditions of thermocatalytic synthesis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103 (2013) 173-180 (IF: 2,560 I:0)

### *Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények*

8. Miklós Mohai, Ilona Mohai, Zoltán Sebestyén, András Gergely, Péter Németh, János Szépvölgyi, Surface characterisation of boron nitride layers on multiwalled carbon nanotubes, *Surface and Interface Analysis*, 42 (2010) 1148-1151 (IF: 1,220 I:0)
9. Ilona Mohai, Miklós Mohai, Imre Bertóti, Zoltán Sebestyén, Péter Németh, Irina Z. Babievskaya, János Szépvölgyi, Formation of thin boron nitride coating on multiwall carbon nanotube surfaces, *Diamond and Related Materials* 20 (2011) 227-231 (IF: 1,709 I:5)

### ***Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó konferencia kiadvány***

10. György Mink, Péter Szabó, Éva Fekete, Béla Lengyel, Zoltán Sebestyén, Technology plan for the destruction and energy utilisation of PCBs and other chlorinated POPs, Proceedings of the Energy and Climate Symposium, Energy and the Environment 2010, Engineering for a low-carbon future, Opatija, Horvátország pp427-438

### ***Közlésre előkészített közlemény***

11. Zoltán Sebestyén, Eszter Rajnai, Emma Jakob, Thallada Bhaskar, Zoltán May, Thermoanalytical and chemical characterization of solid byproduct derived from biodiesel from algae and jatropha seed processes using mesoporous silica catalysts, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (a benyújtás várható ideje: 2014)

### ***Magyar nyelvű előadások***

1. Sebestyén Zoltán, May Zoltán, Jakob Emma, Lúgos előkezelések hatása a kender (*Cannabis sativa L.*) hőbomlására, *Műszaki Kémiai Napok '09* (Veszprém, 2009. április 21-23.)

2. Sebestyén Zoltán, Jakob Emma, Sipos Bálint, Réczey Istvánné, Gőzrobbantott biomassza minták termikus viselkedése, *XIII. Kálmán Erika Doktori Konferencia* (Balatonkenese, 2010. április 21-23.)

3. Sebestyén Zoltán, Lezsovits Ferenc, Jakob Emma, Várhegyi Gábor, Biomassza minták termikus analízise, *I. MKE Nemzeti Konferencia* (Sopron, 2011. május 22-25)

4. Sebestyén Zoltán, Jakob Emma, May Zoltán, Sipos Bálint, Réczey Istvánné, Gőzrobbantás hatásának vizsgálata fás- és lágyszárú biomassza minták szerkezetén termoanalitikai módszerek alkalmazásával, *XV. Kálmán Erika Doktori Konferencia* (Mátraháza, 2012. szeptember 18-20.)

5. Sebestyén Zoltán, Biomassza anyagok vizsgálata termikus analízis és analitikai pirolízis segítségével, *AKT Matematikai és Természettudományi Szakbizottsági meghallgatás* (Budapest, 2012. november 6.)

6. Sebestyén Zoltán, Jakob Emma, May Zoltán, Várhegyi Gábor, Sipos Bálint, Réczey Istvánné, Különböző eljárásokkal előkezelt biomassza minták vizsgálata termoanalitikai módszerekkel, *MTA TTK Kutatóközponti Tudományos Napok* (Budapest, 2012. november 28.)

7. Sebestyén Zoltán, Biomassza anyagok vizsgálata termikus analízis és analitikai pirolízis segítségével (Doktori értekezés alapjául szolgáló kutatási eredmények bemutatása), *MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézeti Szeminárium* (Budapest, 2013. május 14.)

8. Sebestyén Zoltán, Biomassza minták kiválasztása és jellemzése „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása” című *KTIA AIK projekt 1. munkaszakaszának beszámolója* (Budapest, 2013. október 25.)

### ***Konferencia poszterek listája***

9. Zoltán Sebestyén, Zoltán May, Kati Réczey, Emma Jakab, Effect of alkaline pretreatments on the thermal decomposition of hemp, *10<sup>th</sup> Conference on Calorimetry and Thermal Analysis and 2<sup>nd</sup> Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference* (Lengyelország, Zakopane, 2009. augusztus 30-szeptember 3.)
10. Bálint Sipos, Zoltán Sebestyén, Zsolt Somorai, Dóra Dienes, Emma Jakab, Gábor Várhegyi, Kati Réczey, Effect of poly(ethylene glycol) on enzymatic hydrolysis of different lignocellulosic substrates, *Italic 5 and Third European Workshop on Biotechnology for Lignocellulose Biorefineries* (Olaszország, Varenna, 2009. szeptember 1-4.)
11. Zoltán Sebestyén, Emma Jakab, Bálint Sipos, Kati Réczey, Thermal behavior of steam exploded biomass samples, *18<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition* (Franciaország, Lyon, 2010. május 1-6.)
12. Sebestyén Zoltán, May Zoltán, Réczey Istvánné, Jakab Emma, Kenderminták jellemzése termikus módszerekkel és főkomponens elemzéssel, *BME Oláh György Doktori Iskola, VII. Doktoráns Konferencia* (Budapest, 2010. február 4.)
13. Zoltán Sebestyén, Emma Jakab, Zoltán May, Kati Réczey, Principal component analysis of thermoanalytical data, *5<sup>th</sup> International Symposium on Computer Applications and Chemometrics in Analytical Chemistry*, Budapest, 2010. június 21-25.)
14. Zoltán Sebestyén, Emma Jakab, Zoltán May, Bálint Sipos, Kati Réczey, Thermal characterization of steam exploded lignocellulosic raw materials, *The Fourth Annual Workshop of COST FP0602 Biotechnical Processing of Lignocellulosic Raw Materials* (Törökország, Cesme, 2010. szeptember 22-24.)
15. Sebestyén Zoltán, Jakab Emma, May Zoltán, Sipos Bálint, Réczey Istvánné, Gőzrobbantott biomassza minták jellemzése termoanalitikai módszerekkel, *BME Oláh György Doktori Iskola, VIII. Doktoráns Konferencia* (Budapest, 2011. február 3.)
16. Galina Dobeleva, Emma Jakab, Zoltán Sebestyén, Aleksandrs Volperts, Aivars Zhurins, Galina Telysheva, Formation of nanoporous carbon materials in thermocatalytic synthesis conditions, *19<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis* (Ausztria, Linz, 2012. május 21-25.)
17. Zoltán Sebestyén, Zoltán May, Bálint Sipos, Kati Réczey, Emma Jakab, Structural characterization of steam exploded biomass samples by thermal methods, *19<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis* (Ausztria, Linz, 2012. május 21-25.)