



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

**ALACSONY HŐMÉRSÉKLETŰ PIROLÍZIS HATÁSA
NÖVÉNYI MINTÁK ÖSSZETÉTELÉRE ÉS
TERMIKUS VISELKEDÉSÉRE**

TÉZISFÜZET

Barta-Rajnai Eszter

Témavezető: Czégény Zsuzsanna
Konzulens: Jakab Emma

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont,
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Megújuló Energia Csoport



2018

1. BEVEZETÉS, A KUTATÁS CÉLJA

A fosszilis üzemanyagok környezetre káros voltának felismerése elindította a fenntartható nyersanyagokból előállítható termékek kutatását és fejlesztését. A párizsi megállapodás azt a célt tűzte ki, hogy a Föld légkörének felmelegedését átlagosan 2 °C alatt tartsák az iparosodás előtti mértékhez képest minden ország részvételével. Számos ígéretes technológia létezik, melyek legalább részben kiválthatják az ásványi szén és ásványolaj termékeket, így csökkenthetnék az általuk okozott káros környezeti hatásokat. Azonban ezeknek az új, megújuló nyersanyagokat használó technológiáknak a fejlesztése és versenyképessé tétele komoly kihívást jelent, melyhez további erőfeszítések szükségesek a kutatás és fejlesztés területén is. A nyersanyagok ára, területi elhelyezkedése meghatározó faktorként jelenik meg az előállított termékek árképzése során, ezért a nagy mennyiségben rendelkezésre álló lignocellulózoknak, azok közül is különösen azoknak a melléktermékeknek, melyeket jelenleg nem vagy csak kis mértékben hasznosítanak, jelentős szerepe lehet a jövőben.

A növényi anyagok energetikai célú felhasználásakor különböző technológiai problémákkal szembesülünk, mivel ezen anyagok kis energiasűrűségűek, inhomogének, nagy a víz- és oxigéntartalmuk, és kisebb égéshővel rendelkeznek a szenekhez és a kőolajhoz képest. Energetikai felhasználásuk optimalizálása érdekében fizikai, termikus, kémiai, vagy kombinált eljárással ezek a hátrányos tulajdonságok javíthatók. Minden előkezelési módszer eltérő hatású az egyes lignocellulóz nyersanyagokra, így az előkezelések optimális körülményeit minden anyagra külön kell meghatározni. Az utóbbi időben a különböző előkezelések közül a lignocellulózok alacsony hőmérsékletű (200-300 °C közötti) pirolízise került előtérbe. Az alacsony hőmérsékletű pirolízis megváltoztatja a biomassza tulajdonságait (a biomassza hidrofóbbá válik, ellenállóbb lesz a baktériumok és gombák okozta biodegradációval szemben, fűtőértéke megnő, tömörebbé válik az anyag), ezáltal az előkezelt biomassza termokémiai (pl. pirolízis, gázosítás, égetés) feldolgozása kedvezőbbé válik. A biomassza anyagok eltérő összetétele miatt a különböző típusú biomassza anyagokat a lehető legjobban meg kell ismernünk ahhoz, hogy a jövőben az energiatartalmuk kinyerési hatásfokát maximalizálni tudjuk.

Doktori munkám fő célja az volt, hogy bővítsem az alacsony hőmérsékleten pirolizált fás- és lágyszárú növényi minták összetételével és termikus tulajdonságaival kapcsolatos ismereteinket. A mintákat mind szénhidrát- és lignintartalmuknak meghatározásával, mind termikus módszerekkel jellemeztem, hogy átfogóbb ismereteket szerezzek az egyes komponensek bomlási mechanizmusáról az alacsony hőmérsékletű pirolízis során.

A dolgozat az alábbi két téma eredményeit mutatja be:

- Az akácfa, repceszalma és búzaszalma minták szerkezetében az alacsony hőmérsékletű pirolízis hatására bekövetkező változásokat vizsgáltam. Tanulmányoztam a minták csökkentett szervesnitrogén tartalmának a degradációra gyakorolt hatását. Megfigyeltem a metilklorid keletkezését a hőkezelt biomassza mintákból.
- Az alacsony hőmérsékletű pirolízis hatását vizsgáltam kéreg, fa belső és tönk minták összetételére és termikus viselkedésére. Ezen kívül tanulmányoztam a hőkezelés hatását a fa belső, a tönk és a kéreg minták fizikokémiai jellemzőire is.

2. IRODALMI HÁTTÉR

A lignocellulózok cellulózból (lineáris glükóz homopolimer), hemicellulózból (elágazó heteropoliszacharid) és ligninből (fenil-propán alapú térhálós polimer), valamint extrahálható anyagokból és szervesetlen molekulákból felépülő összetett szerkezetek [1].

A biomasszák energetikai célú átalakítása többféle úton valósulhat meg. A termokémiai átalakításon belül három fő folyamatot különböztetünk meg: a gyors pirolízist, a szenesítést és a gázosítást. Az átalakítás első lépéseként előkezelik a nyersanyagokat, mely lehet fizikai, termikus, kémiai, vagy kombinált eljárás. Kis részecskeméretű, kis sűrűségű alapanyagok esetén bizonyos technológiákhoz tömörítési eljárások is szükségesek, mint a pelletálás és a brikettálás [2].

Az alacsony hőmérsékletű pirolízis hatására a biomassza fűtőértéke lényegesen megnő, emellett hidrofóbbá válik, így ellenállóbb lesz a baktériumok és gombák okozta biodegradációval szemben, ami a tárolási és szállítási költségek csökkenését is eredményezi (1. táblázat). Az előkezelés további előnye, hogy megbontja a biomassza szerkezetét, így a hőkezelt minta aprítása könnyebbé és energiahatékonyabbá válik. A hőkezelés hatására a különféle alapanyagokból egységesebb tulajdonságú anyagok nyerhetők, ezáltal ipari berendezésekben hatékonyabban feldolgozhatókká válnak [3].

Az 1. ábra a hőkezelés és tömörítés (pelletálás) általános folyamatát mutatja [4]. Az előkezelés két legfontosabb paramétere a hőkezelési hőmérséklet és a hozzá tartozó hőkezelési idő. A hőkezelés során a szilárd termék mellett folyadék és gáz fázisú (főleg szén-monoxid és szén-dioxid) melléktermékek keletkeznek. A biomassza anyagoknál annak az optimális hőmérsékletnek és tartózkodási időnek a megtalálása a cél, ahol a minta nedvesség tartalma eltávozik a mintából, a hemicellulóz savasságot okozó acetát-csoportjai már leszakadnak a hőkezelés hatására, azonban fontos, hogy a minta cellulóz és lignin tartalma lényegében még ne sérüljön az adott hőmérsékleten, mert az egyúttal jelentős energiaveszteséget is jelentene [5].

A növényi biomassza termikus tulajdonságait fő komponenseinek kémiai összetétele határozza meg, azonban a bennük kisebb mennyiségben jelenlevő egyéb alkotók is befolyásolják a hőbomlást. A biomassza anyagok hőkezelése során egy sor összetett, párhuzamos és egymással versengő reakció megy végbe, melyek sokféle termék képződését eredményezik [6]. A biomassza anyagok eltérő összetétele miatt, minden régióknak a saját termőföldjéről származó, nagy mennyiségben elérhető nyersanyagaikra koncentrált kutatásokat kell végezniük.

[1] Tumuluru JS, Sokhansanj S, Hess JR, Wright CT, Boardman RD (2011) A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Ind. Biotechnol.*, 7(5): 384-401.

[2] Gent S, Twedt M, Gerometta C, Almborg E (2017) Theoretical and applied aspects of biomass torrefaction for biofuels and value-added products. Butterworth-Heinemann. pp: 1-224.

[3] Bergman PCA, Boersma AR, Zwart RWH, Kiel JHA (2005) Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. ECN-C--05-013.

[4] Acharya B, Dutta A, Minaret J (2015) Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustain. Energy Technol. Assess.*, 12: 26-37.

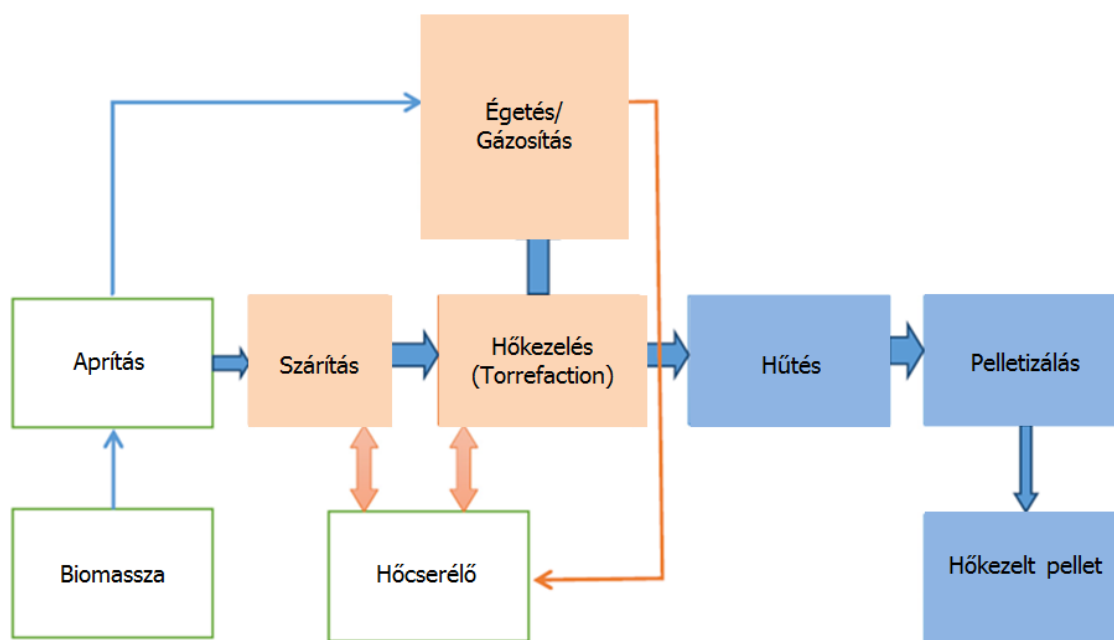
[5] Jakab E (2015) Analytical Techniques as a tool to understand the reaction mechanism. In: *Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*. Elsevier, Amsterdam, Eds: Pandey A, Bhaskar T, Stocker M, Sukumaran RK, pp: 73-106.

[6] Shafizadeh F (1982) Review - Introduction to pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 3: 283-305.

Magyarországon energiatermelés céljára az energetikai faültetvények, valamint az erdészeti és mezőgazdasági melléktermékek állnak rendelkezésre, melyek energiataartalmát jelenleg közvetlen tüzeléssel hasznosítják. Hazánkban a kemény lombos társulások dominanciája a jellemző, melyek közül az akácfa a legnagyobb területi részesedésű. Kiaknázatlan lehetőségek rejlenek a fakitermelés során képződő melléktermékek (tuskó, kéreg) hasznosításában, melyeket jelenleg a területen hagynak, vagy deponálnak hasznosítás nélkül. A mezőgazdasági melléktermékek között a legnagyobb energetikai jelentősége a szalmának van, melynek csak közel 60%-át takarítják be valamilyen formában a gazdaságok, a többi a tarlón elégetésre, vagy beszántásra kerül.

1. táblázat Fa, fa pellet, hőkezelt fa pellet, faszén és szén tüzelőanyagok tulajdonságainak összehasonlítása [7]

	Fa	Fa pellet	Hőkezelt pellet	Faszén	Szén
Nedvesség tartalom (%)	30 – 45	7 – 10	1 – 5	1 – 5	10 – 15
Fűtőérték (MJ/kg)	9 – 12	15 - 18	20 – 24	30 – 32	23 – 28
Illóanyag tartalom (%)	70 – 75	70 – 75	55 – 65	10 – 12	15 – 30
Fix karbon tartalom (%)	20 – 25	20 – 25	28 – 35	85 – 87	50 – 55
Tömegsűrűség (kg/l)	0.2 – 0.25	0.55 – 0.75	0.75 – 0.85	~ 0.20	0.8 – 0.85
Energiasűrűség (GJ/m ³)	2.0 – 3.0	7.5 – 10.4	15.0 – 18.7	6 – 6.4	18.4 – 23.8
Por	Átlagos	Korlátozott	Korlátozott	Magas	Korlátozott
Hidrofóbítás	Hidrofil	Hidrofil	Hidrofób	Hidrofób	Hidrofób
Biodegradáció	Igen	Igen	Nem	Nem	Nem
Örölhetőség	Nehéz	Nehéz	Jó	Jó	Jó
Tárolhatóság	Speciális	Speciális	Jó	Jó	Jó



1. ábra Az alacsony hőmérsékletű pirolízis és tömörítés folyamata [4].

[7] Koppejan J, Sokhansanj S, Melin S, Madrali S (2012) Status overview of torrefaction technologies. IEA Bioenergy Task 32, Final report.

3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Nyersanyagok

A doktori munkám során a lágyszárú biomassza minták közül búzaszalmát és repceszalmát, a fásszárú biomasszák közül pedig akácfa és lucfenyőt vizsgáltam.

Alacsony hőmérsékletű pirolízis

A búzaszalma, repceszalma és akácfa minták hőkezelését egy csökemencében végeztem. Öt különböző hőmérsékleten (200, 225, 250, 275 és 300 °C) kezeltem a mintákat, minden esetben 1 órás izoterm hőkezelési időt alkalmaztam. Lucfenyő különböző részeinek (fa belső, kéreg és tönk) hőkezelése három különböző hőmérsékleten (225, 275 és 300 °C) történt, 30 és 60 perces tartási időket alkalmazva. A kezeletlen és különböző módon hőkezelt minták a 2. ábrán láthatóak.



2. ábra Kezeletlen és különböző hőmérsékleteken előkezelt biomassza minták

A minták általános jellemzése

Mind a kezeletlen mind a hőkezelt minták általános jellemzését elvégeztem. A kezeletlen minták szervesnitrogén-tartalmát induktív csatolású plazma-optikai emissziós spektrometria (ICP-OES) segítségével határoztuk meg. A kezeletlen és a hőkezelt minták fűtőértékét egy automata IKA C 5000 bomba kaloriméter segítségével határoztam meg. Gravimetriásan meghatároztuk a minták nedvesség-, illóanyag-, és hamu-, valamint fixszén-tartalmát. A minták szén- és hidrogéntartalmát elemanalizátor segítségével mértük meg, az oxigéntartalmakat pedig számítással határoztuk meg.

Szénhidrát- és lignintartalom meghatározása

Az őrölt és szárított mintákat először erős savban (72 w/w% H₂SO₄) szobahőmérsékleten feloldottam, majd az erős savat hígítva (2.5 w/w% H₂SO₄) 121°C-on 1 órán keresztül hidrolizáltam. A hidrolizátumokat G4 szűrők segítségével szűrtem, desztillált vízzel mostam, majd a szűrletek cukortartalmát folyadékromatográf segítségével megmértem. A kapott eredményekből számoltam vissza a minták cellulóz és hemicellulóz tartalmát. A Klason-lignin tartalmat gravimetriásan határoztam meg, ami a hidrolízis utáni – hamutartalommal korrigált – szilárd maradék.

Termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS)

A platina mintatartóba helyezett kb. 4 mg mintát a kemencében 25 °C-ról 20°C/perc fűtési sebességgel 900 °C-ig fűtöttük. A keletkező illó bomlástermékek egy 300 °C-ra fűtött üvegbéléses fémkapillárison keresztül a tömegspektrométer 70 eV-os elektron energiával működő ionforrásába jutnak. Az öblítógáz áramlási sebessége 140 ml/perc volt. A tömegspektrométerben m/z 2-150 Da mérési tartományt alkalmaztunk.

Pirolízis - gáz kromatográfia/tömegspektrometria (Py-GC/MS)

A 0,6 mg tömegű mintát egy kvarccsőbe helyeztem, majd 600 °C-on 20 s-on keresztül pirolizáltam. A DB-1701 oszlop (30 m hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű, 0,25µm filmvastagságú kapilláris) segítségével elválasztott termékeket tömegspektrometriásan detektáltuk. A pirolizátor kemencéjét és a gázkromatográf injektorát 280°C-ra fűtöttem. A GC oszlop termosztátjának hőmérsékletprogramja 40 °C-ról indult. Ezt a hőfokot 4 percig tartotta, majd 6 °C/perc felfűtési sebességgel 280 °C-ig fűtött. A kapilláris oszlopról az illó bomlástermékek a tömegspektrométer 70 eV-os elektron energiával működő ionforrásába jutnak. A tömegspektrométer m/z 14-500 Da tartományban mért.

Őrölhetőség vizsgálata

A kezeletlen és hőkezelt fenyő mintákkal őrölhetőségi kísérleteket végeztünk (előőrlés és őrlés), a méréseket egy IKA MF 10.1 késes malom segítségével végeztük el. Az őrlés során kapott mintákat egy vibrációs szitáló gép segítségével frakcionáltuk, és az alábbi szemcseátmérőket használtuk: 1 mm, 0,5 mm, 0,3 mm, 0,2 mm, 0,1 mm és 0,063 mm. A szitálás után a különböző szemcseátmérőjű frakciókat lemértük, és a kiindulási mennyiség százalékos arányában ábrázoltuk őket.

Főkomponens elemzés (PCA)

Az eredményeket főkomponens-elemzés segítségével szemléltettem, melyhez a Statisztika 12 szoftvert használtam (StatSoft, Inc. Tulsa, Oklahoma, USA). A főkomponens elemzés segítségével megállapíthatjuk, melyek azok a minták, amelyek valamilyen szempont szerint hasonlóak, és melyek azok, amelyek különbözőek. A felhasznált korrelált változók helyett kevesebb korrelálatlan változó segítségével jellemezhetjük a mintáinkat. Így meghatározhatjuk, melyek azok a paraméterek, amelyek megmagyarázzák a minták különbözőségét illetve hasonlóságát.

4. EREDMÉNYEK

Kutatásom célja volt az alacsony hőmérsékleten pirolizált keményfa, puhafa és lágyszárú biomassza minták termikus bomlási folyamatának vizsgálata abból a célból, hogy megértssem a hőkezelés hatására az egyes biomassza komponensekben bekövetkező szerkezeti változásokat. A használt módszerek (általános jellemzés, a fűtőértékek, a szénhidrát- és lignintartalom meghatározása, a TG/MS kísérletek és a főkomponens-analízis) eredményei egyértelműen bemutatják a termikus bomlás folyamatait a 200-300 °C hőmérsékletű hőkezelés során. A különböző analitikai módszerek együttes kiértékelésével új információkat szereztünk a vizsgált lignocellulóz-anyagok termikus bomlásáról.

Alacsony hőmérsékletű pirolízis hatása keményfa és lágyszárú biomassza minták összetételére és termikus bomlására

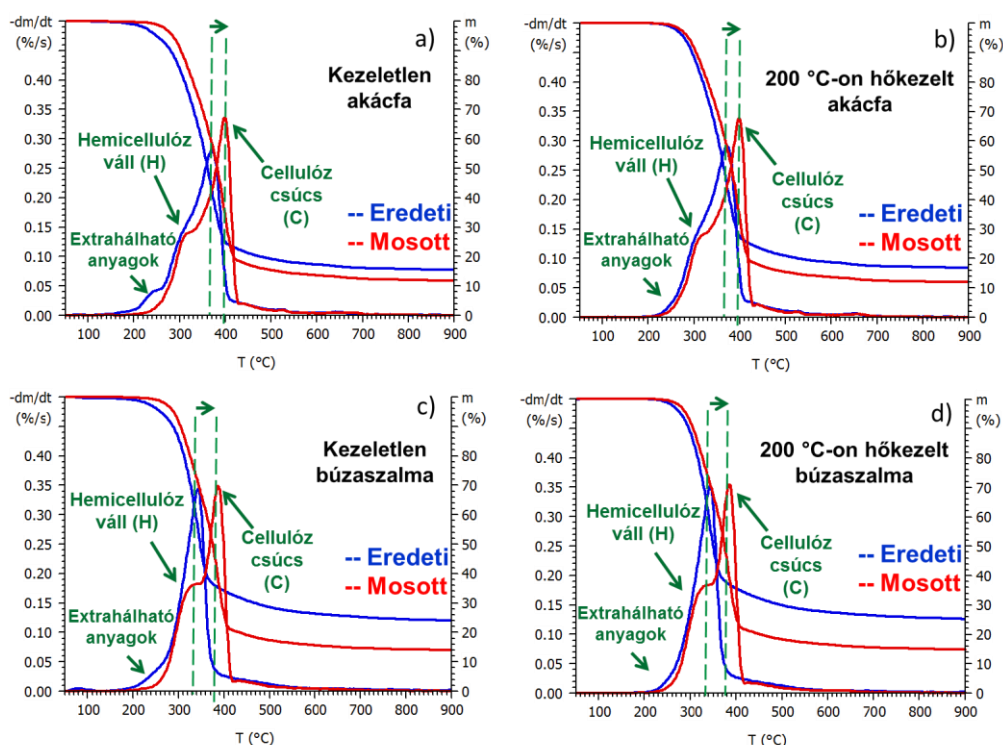
A kutatásom célja az volt, hogy összehasonlítsam a különböző hőmérsékleteken hőkezelt akácfa, repceszalma és búzaszalma mintákat és tanulmányozzam a szerkezetükben végbemenő kémiai változásokat az alacsony hőmérsékletű pirolízis során. Azt találtuk, hogy a 225 °C-os hőkezelés hatására a mintákban a hemicellulóz mennyisége nem változik, ugyanakkor a hemicellulóz termikus bomlása magasabb hőmérsékletre tolódik, melynek oka annak megváltozott kémiai szerkezete lehet. A jelenség magyarázata, hogy a hemicellulóz savas oldalláncai már részben lehasadnak ezen a hőmérsékleten, így a módosult hemicellulóz lánc termikus bomlása magasabb hőmérsékletre tolódik. A szalma- és faminta szervesanyag-tartalmának nagy különbsége ellenére a kezeletlen minták hemicellulóz-tartalmának termikus stabilitásában nem találtunk szignifikáns különbséget. A kapott eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a hemicellulóz termikus stabilitását a minta szervesanyag-tartalma nem befolyásolja a vizsgált koncentráció tartományban, ellentétben a cellulózzal, ahol az alkálionok jelentős katalitikus hatása a termikus bomlásra jól ismert jelenség.

Megfigyeltem, hogy mindhárom minta esetén a 275 °C-on végzett hőkezelés után az egyes minták hemicellulóz tartalma jelentősen csökken. A cellulóz bomlása a 275 °C-os hőkezelést követően csak a szalma minták esetében jelentős, míg az akácfa cellulóz tartalma még nem degradálódik ezen a hőmérsékleten. A minták lignintartalma a hőkezelési hőmérséklet növekedésével látszólag nő, melynek oka, hogy a hőkezelés során keletkező savban oldhatatlan anyagok (szenes maradék) mennyisége növekszik a hőkezelés hőmérsékletével. Ez azt jelzi, hogy a funkciós csoportok hasadásával egyidejűleg térhálósodási folyamatok is bekövetkeznek a magasabb hőmérsékletű hőkezelések során.

Két főkomponens elemzést végeztünk különböző bemeneti adatok felhasználásával, amelyek következetes eredményeket adtak; a kezeletlen és enyhén hőkezelt minták elkülönültek az erősebben hőkezelt mintáktól. A számítások azt mutatták, hogy a kémiai összetétel (szénhidrát- és lignintartalom) és ennek következtében a termikus tulajdonságok is sokkal nagyobb mértékben változtak a 275-300 °C hőmérséklet-tartományban, mint az alacsonyabb (200-250 °C) hőkezelési hőmérsékleteken.

A szervesetlen anyagok hatásának tanulmányozása érdekében a kezeletlen mintákat forró vízzel mostuk, amivel a vízben oldódó szervesetlen komponensek többségét eltávolítottuk a mintákból. Majd az eredeti, a mosott és különböző hőmérsékleteken hőkezelt minták összetételét és termikus tulajdonságait hasonlítottuk össze. Megállapítottuk, hogy a mosás hatására az akácfa cellulóz tartalmának termikus stabilitása körülbelül 30 °C-kal magasabb hőmérsékletre tolódott az eredeti mintához képest, míg a mosott szalmaminták esetében a cellulóz tartalom termikus stabilitása 50 °C-kal emelkedett (3. ábra). A mosás hatására mindhárom kezeletlen és hőkezelt minta esetén lecsökkent a szerves maradék mennyisége. A kísérleteink során megállapítottuk, hogy a mosás hatása a magasabb hőmérsékletű hőkezelések esetén jelentősebb. A kapott eredményeink igazolták, hogy az alkáli ionok katalitikus hatással bírnak a minták cellulóz és a lignin tartalmának bomlási mechanizmusára alacsony hőmérsékletű (200-300 °C) hőkezelési körülmények között is.

A búzaszalma és repceszalma minták bomlástermékei között inert atmoszférában lassú melegítés mellett metilklorid képződését észleltük termogravimetria/tömegspektrometria módszerrel. A metil-klorid a szalma minták magas szervesetlen kloridtartalmának és valószínűleg a lignin metoxicsoportjaiból leszakadó metilsoportoknak a reakcióterméke. Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a 275-300 °C-os hőkezelések hatására a szalma minták ligninjének metoxicsoportjai nagy része valószínűleg már lehasadt, valamint a szalma minták kiindulási klórtartalma is csökkent. A magasabb hőmérsékleten hőkezelt szalmamintákból már csak csekély mennyiségű metil-klorid távozott a termikus bomlás során.

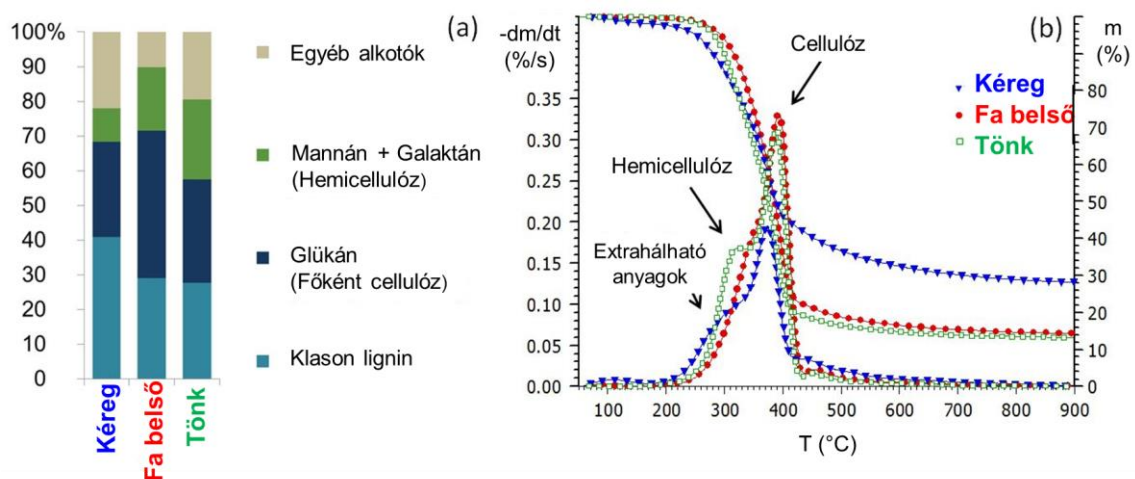


3. ábra Eredeti és mosott akácfa és búzaszalma minták TG és DTG görbéje

Kéreg, fa belső és tönk termikus viselkedésének összehasonlítása alacsony hőmérsékletű pirolízis során

Kutatásom során alacsony hőmérsékleten hőkezelt fa belső, tönk és kéreg minták termikus bomlását és fizikokémiai tulajdonságainak változását tanulmányoztam. A kiválasztott minták termikus bomlása közötti főbb különbségeket a kémiai összetétel (szénhidrát- és lignintartalom) szempontjából értelmeztem azzal a céllal, hogy megértssem a biomassza komponensek bomlásának mechanizmusát a hőkezelés során (4. ábra). Megállapítottam, hogy a hemicellulóz bomlása a funkciós csoportok 225 °C-on történő lehasadásával kezdődik meg. Arra a következtetésre jutottunk, hogy 225 °C-on a termikusan kevésbé stabil savas oldalláncok hasadnak le, így módon növelve a keletkező szilárd termék hidrofób jellegét, ami fontos cél a hőkezelés gyakorlati alkalmazása során.

A kéreg minta cellulóztartalmának bomlása a 275 °C-os hőkezelés során már jelentős mértékű, ugyanakkor az azonos hőmérsékleten hőkezelt fa belső és tönk cellulóztartalma még termikusan stabil. A különböző minták eltérő bomlása a kéreg magas alkáli ion tartalmával magyarázható. Ezek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a kéreg mintára alacsonyabb hőkezelési hőmérsékletet kell alkalmazni, mint a fa belső és a tönk mintákra, hogy hasonló termékeket kapjunk. A 225-275 °C-os hőkezelési intervallumban a tartózkodási időnek nem volt jelentős hatása a minták termikus tulajdonságaira. A 300 °C-os hőmérsékleten hőkezelt minták esetén azok összetétele lényegesen különbözött; a 60 perces hőkezelés alatt a cellulóz hőbomlása lényegesen előrehaladottabb a 30 percig hőkezelt mintához viszonyítva. A 300 °C-os hőmérsékleten történő hőkezelés jelentős változásokat okoz az összes biomassza komponensben, ami számottevő tömeg- és energiaveszteséget eredményez; ezért megállapítottuk, hogy ez a hőmérséklet túl magas a gyakorlati alkalmazások során. Megfigyeltük, hogy a hőkezelt fa belső és a tönk minták az alacsony hőmérsékletű pirolízis hatására hasonlóan viselkednek, így megállapítottuk, hogy azok termokémiaileg együttesen hasznosíthatók. A kapott eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az enyhe hőmérsékleten végzett hőkezelés jelentősen javítja a fa belső és a tönk fizikai-kémiai tulajdonságait, így szilárd tüzelőanyagként való használatuk kedvezőbbé válik.



4. ábra Kezeletlen lucfenyő kéreg, fa belső és tönk összetétele (a), valamint TG és DTG görbéi (b)

5. AZ ÉRTEKEZÉS ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEI

1. Bemutattam, hogy a növényi minták szénhidrát- és lignintartalmának meghatározásával, valamint a termikus technikák (pl. TG/MS) kombinált alkalmazásával egymást kiegészítő információt nyerhetünk az összetett biomassza minták szerkezeti változásairól a hőkezelés során. A savas hidrolízist követő HPLC analízissel meghatározhatjuk a minták szénhidrát tartalmának mennyiségét, míg a termikus módszerek a funkcionális csoportok jellemzésére alkalmasak. (I. és II. közlemény)
2. A vizsgálataimmal megmutattam, hogy bár az alkáli ion tartalom és a hemicellulóz szerkezete különböző a lágyszárú növényekben, a lombhullató fákban és a fenyőfélékben, hőkezelésük során a termikus stabilitásukban nem észlelhető különbség. (I. és II. közlemény)
3. Az összetétel elemzés segítségével megállapítottam, hogy a 225 °C-os hőkezelés hatására a fás- és lágyszárú növények hemicellulózának polimerváza lényegében még nem változott, azonban a termikus módszerek használatával bizonyosságot nyert, hogy a savasságot okozó oldalcsoportok már lehasadtak a hőkezelés hatására. (I. és II. közlemény)
4. Megállapítottam, hogy mosás hatására a kezeletlen és hőkezelt akácfa minták cellulóztartalmának termikus stabilitása körülbelül 30 °C-kal magasabb hőmérsékletre tolódott az eredeti mintához képest, míg a mosott repceszalma és búzaszalma minták esetében a cellulóztartalom termikus stabilitása 50 °C-kal emelkedett. Megfigyeltem, hogy a mosás hatása a 275 és 300 °C-os hőmérsékletű hőkezelések esetén a legjelentősebb. (VI. közlemény)
5. A magas káliumtartalmú minták (búzaszalma, repceszalma és fa kéreg) hőkezelését alacsonyabb hőmérsékleten kell végezni, mivel a lágyszárú növények és a kéreg nagy alkáli ion tartalma jelentősen katalizálja a cellulóz és a lignin termikus bomlását még ezen az alacsony (200-300 °C) hőmérsékleten is. Továbbá megfigyeltem, hogy kis koncentráció esetén a hemicellulóz termikus bomlása függ az alkáli ionok mennyiségétől, míg nagyobb koncentráció tartományban nem tapasztaltam változást. (I.-V. közlemény)
6. Megfigyeltem, hogy a 275 °C-on hőkezelt búzaszalma és repceszalma mintákból fele mennyiségű metil-klorid szabadul fel, mint a kezeletlen és a 250 °C-ig hőkezelt szalma mintákból. A 300 °C-on hőkezelt búzaszalma és repceszalma mintákból csak nyomnyi mennyiségű metil-klorid képződését tapasztaltam. A csökkent metil-klorid képződést a szalma minták lignin metoxicsoportjainak demetilézésével, valamint a hőkezelt szalmaminták kloridion-tartalmának csökkenésével magyaráztam. (VI. közlemény)
7. Alacsony hőmérsékleten hőkezelt fa belső, tönk és kéregmintákat hasonlítottam össze. Kimutattam, hogy a fa belső és tönk minták termikus viselkedése hasonló a különböző hőkezelések hatására, így azok termokémiaailag együtt hasznosíthatóak. A kéreg minta hőkezeléséhez azonban 25 °C-kal alacsonyabb hőmérséklet szükséges, a fa belső és tönk mintákéhoz képest. (II., III. és V. közlemény)
8. Főkomponens-elemzésekkel bemutattam, hogy a magasabb hőmérsékletű hőkezelés (275-300 °C) jelentős változásokat eredményez mind a minták összetételében mind termikus tulajdonságaikban. Megfigyeltem, hogy a 225 és 275 °C-os hőkezelések esetén a tartási idő nem módosítja jelentősen a minta összetételét, míg 300 °C-on a cellulóz erőteljes bomlása miatt a hőkezelés időtartama meghatározó. Ezért megállapítottam, hogy ez a hőmérséklet túl magas a gyakorlati alkalmazások során. (II., III. és V. közlemény)

6. KÖVETKEZTETÉSEK, ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

Hazánk természeti adottságainak köszönhetően a biomassza, mint megújuló nyersanyag energetikai hasznosítása kiemelt jelentőségű. Az energetikai faültetvények, valamint a mezőgazdasági melléktermékek nagy mennyiségben rendelkezésre állnak. Jelenleg a biomassza energetikai hasznosítása leginkább közvetlen égetéssel történik. Az akácfa domináns és gyorsan növényöző fafaj Magyarországon, mely kedvező tulajdonságai miatt (pl. alacsony hamutartalom, magas fűtőérték) ígéretes megújuló energiaforrás lehet a jövőben. A fakitermelés során képződő melléktermékek (tuskó, kéreg) hasznosításában szintén kiaknázatlan lehetőségek rejlenek, melyeket jelenleg a területen hagynak, vagy deponálnak hasznosítás nélkül. A szalmák a mezőgazdasági ágazat alacsony értékű melléktermékei, melyek kihasználatlanul, jelentős mennyiségben rendelkezésre állnak.

Magyarország a 2010-2020 között hatályos Megújuló Energia Hasznosítási Cselekvési Tervében célul tűzte ki azt, hogy energiafogyasztásában 2020-ra elérje a 14.65%-os megújuló energia részarányt. 2014-ben az ország ennek a kétharmadát teljesítette, azonban a megújuló energia részaránya 2012 óta jelentősen nem változott hazánkban. Valószínűsíthető, hogy a 2020-as kötelező 13%-os uniós célt Magyarország a biomassza anyagok hasznosításának növelésével tudja elérni.

A lignocellulózok hőkezeléssel történő hasznosításának nem csak az energiatermelésben, hanem a mezőgazdaság számára (a talaj állapotának és termőképességének javításában) is fontos szerepe lehet. Kanadában működik az első olyan ipari-léptékű hőkezelő üzem (Airex Energy, Bécancour, Quebec, Kanada), melyben különböző erdészeti és mezőgazdasági hulladékokból és melléktermékekből nemcsak biomassza pelletet, hanem talajjavító bioszenet és hőkezelt falisztet is egyaránt előállítanak. Egy ilyen üzemből a hazai nagy mennyiségben rendelkezésre álló erdészeti és mezőgazdasági melléktermékeket hőkezelt pelletként hasznosítva növelhetnénk a megújuló energia előállításunkat, mellette pedig az energetikai célokra alkalmatlan biomasszák egy részét talajjavításra használható bioszenné, másik részét pedig kompozitok készítéséhez alkalmas hőkezelt falisztté alakítva hasznosíthatnánk.

KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

Az értekezés alapját képező folyóiratcikkek

- I. **Barta-Rajnai E.**, Jakab E., Sebestyén Z., May Z., Barta Zs., Wang L., Skreiberg Ø., Grønli M., Bozi J., Czégény Zs. Comprehensive compositional study of torrefied wood and herbaceous materials by chemical analysis and thermoanalytical methods. *Energy Fuels*, 2016; 30: 8019–8030. (IF: 3.091, I:2)
- II. **Barta-Rajnai E.**, Wang L., Sebestyén Z., Barta Zs., Khalil R., Skreiberg Ø., Grønli M., Jakab E., Czégény Zs. Comparative study on the thermal behavior of untreated and various torrefied bark, stem wood and stump of Norway spruce. *Applied Energy*, 2017; 204: 1043-1054. (IF: 7.182)
- III. Wang L., **Barta-Rajnai E.**, Skreiberg Ø., Khalil R., Czégény Zs., Jakab E., Barta Zs., Grønli M. Effect of torrefaction on physiochemical characteristics and grindability of stem wood, stump and bark. *Applied Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.024>, In press, (IF: 7.182, I:1)
- IV. **Barta-Rajnai E.**, Wang L., Sebestyén Z., Barta Zs., Khalil R., Skreiberg Ø., Grønli M., Jakab E., Czégény Zs. Effect of temperature and duration of torrefaction on the thermal behavior of stem wood, bark, and stump of spruce. *Energy Procedia* 105 (2017) 551 – 556. (Open Access, IF:-, I:1)
- V. Wang L., **Barta-Rajnai E.**, Skreiberg Ø., Khalil R., Czégény Zs., Jakab E., Barta Zs., Grønli M. Impact of Torrefaction on Woody Biomass Properties. *Energy Procedia* 105 (2017) 1149 – 1154. (Open Access, IF:-, I:3)
- VI. **Barta-Rajnai E.**, Babinszki B., Jakab E., Sebestyén Z., Czégény Zs. On the significance of chlorine and potassium content of lignocellulose during torrefaction. Manuscript

Egyéb, a dolgozat témájához kapcsolódó publikációk

- VII. **Barta-Rajnai E.**, Várhegyi G., Wang L., Skreiberg Ø., Grønli M., Czégény Zs. Thermal decomposition kinetics of wood and bark and their torrefied products. *Energy Fuels*, 2017, 31 (4): 4024-4034. (IF: 3.091)
- VIII. **Barta-Rajnai E.** Pörkölt kávébab és hőkezelt biomassza. *Természet Világa*, 2017; 148 (2): 76-79.

Egyéb, a dolgozat témájához nem kapcsolódó publikációk

- IX. Sebestyén Z., **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Blaszó M., Jakab E., Miskolczi N., Sója J., Czégény Zs. Thermo-catalytic pyrolysis of biomass and plastic mixtures using HZSM-5. *Applied Energy*; 2017; 207: 114-122. (IF: 7.182, I:3)
- X. Wang L., **Barta-Rajnai E.**, Hu K., Higashi C., Skreiberg Ø., Grønli M., Czégény Zs., Jakab E., Myrvagnes V., Várhegyi G., Antal M. J. Jr. Biomass charcoal properties changes during storage. *Energy Procedia*; 2017; 105: 830-835. (Open Access, IF:-, I:2)
- XI. Sebestyén Z., **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Blaszó M., Jakab E., Miskolczi N., Czégény Zs. Catalytic pyrolysis of biomass and plastic mixtures using HZSM-5 zeolite. *Energy Procedia*; 2017, 105: 718-723. (Open Access, IF:-)

- XII. Sebestyén Z., Miskolczi N., **Barta-Rajnai E.**, Jakab E., Czégény Zs. Thermocatalytic studies on municipal solid waste. *Energy Procedia*; 2017; 105: 706-711. (Open Access, IF:-)
- XIII. Sebestyén Z., **Barta-Rajnai E.**, Czégény Zs., Bhaskar T., Krishna B.B., May Z., Bozi J., Barta Zs., Singh R., Jakab E. Thermoanalytical characterization and catalytic conversion of deoiled micro algae and jatropha seed cake. *Energy Fuels*, 2016; 30: 7982-7993. (IF: 3.091, I:1)
- XIV. Czégény Zs., Bozi J., Sebestyén Z., Blazsó M., Jakab E., **Barta-Rajnai E.**, Forster M., Nicol J., McAdam K.G., Liu C. Thermal behaviour of selected flavour ingredients and additives under simulated cigarette combustion and tobacco heating conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2016; 121: 190-204. (IF: 3.471)
- XV. Sebestyén Z., Czégény Zs., Badea E., Carsote C., Sendrea C., **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Miu L., Jakab E. Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2015; 115: 419-427. (IF: 3.652, I:1)

Szóbeli előadások

- I. **Barta-Rajnai E.**, Jakab E., Babinszki B., Sebestyén Z., Czégény Zs. Szervetlen ionok szerepe növényi anyagok alacsony hőmérsékletű hőbomlása során. MKE Termoanalitikai Szakcsoport és az MTA Termoanalitikai Munkabizottság közös szervezésében rendezett ülése, Budapest, Magyarország, 2017.12.13.
- II. **Barta-Rajnai E.**, Jakab E., Wang L., Várhegyi G., Khalil R., Skreiberg Ø., Grønli M., Czégény Zs. Effect of torrefaction on properties and thermal behaviors of stem wood, stump and bark, 21th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Nancy, Franciaország, 2016.05.09-2016.05.12.
- III. **Barta-Rajnai E.** Pörkölt kávébab és hőkezelt biomassza. A Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontja (MTA TTK) és a Tudományos Ismeretterjesztő Társulat (TIT) közös cikkpályázatának díjátadó ünnepsége, Budapest, Magyarország, 2016.11.15.
- IV. **Barta-Rajnai E.**, Wang L., Czégény Zs., Jakab E., Várhegyi G., Khalil R., Skreiberg Ø., Grønli M. Alacsony hőmérsékletű hőkezelés hatása fa, tönk és kéreg tulajdonságaira, valamint termikus viselkedésére. (MTA TTK AKI; SINTEF Energy [Norvégia], Norwegian University of Science and Technology) MKE Termoanalitikai Szakcsoport és az MTA Termoanalitikai Munkabizottság közös szervezésében rendezett ülése, Budapest, Magyarország, 2016.05.26.
- V. **Barta-Rajnai E.** Természetes és mesterséges polimerek hőbomlása, AKT Matematikai és Természettudományi Szakbizottsági meghallgatás, Budapest, Magyarország, 2015.12.04.
- VI. **Barta-Rajnai E.** A növényi biomassza komponenseinek hőbomlása torrefaction során. „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása” című KTIA-AIK projekt 4. és 5. munkaszakaszának záró szimpóziuma, MTA Természettudományi Kutatóközpont, Budapest, Magyarország, 2015.11.27.

- VII. **Barta-Rajnai E.** A növényi biomassza komponenseinek hőbomlása torrefaction során. „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása” című KTIA-AIK projekt 3. munkaszakaszának záró szimpóziuma, MTA Természettudományi Kutatóközpont, Budapest, Magyarország, 2014.10.31.

Poszter előadások

- I. **Barta-Rajnai E.**, Sebestyén Z., Jakab E., Czégény Zs. Torrefaction study of three typical hungarian biomass materials. 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, Budapest, Magyarország, 2017.06.06-2017.06.09.
- II. Babinszki B, **Barta-Rajnai E.**, Jakab E., Czégény Zs. Effect of inorganic ions during torrefaction of biomass materials. 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, Budapest, Magyarország, 2017.06.06-2017.06.09.
- III. **Barta-Rajnai E.**, Wang L., Sebestyén Z., Barta Zs., Skreiberg Ø., Grønli M., Jakab E., Czégény Zs. Effect of torrefaction on the thermal behavior of stem wood, bark, and stump of Norway spruce, McDonnell International Scholars Academy 6th International Symposium. Brisbane, Ausztrália, 2016.09.22.-2016.09. 25.
- IV. Sebestyén Z., **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Krishna BB, Bhaskar T., May Z., Czégény Zs., Jakab E. Thermal and catalytic decomposition studies of microalgal residue using Pyrolysis-GC/MS and TG/MS, Mini-conference on biomass, waste and renewable energy. Budapest, Magyarország, 2016.06.06.
- V. **Barta-Rajnai E.**, Sebestyén Z., Jakab E., Czégény Zs., Bozi J. Characterization of the liquid by-products obtained during torrefaction of typical Hungarian biomass waste materials, Mini-conference on biomass, waste and renewable energy Budapest, Magyarország, 2016.06.06.
- VI. **Barta-Rajnai E.**, Sebestyén Z., Bozi J., Jakab E., Blaszó M., Miskolczi N., Czégény Zs. Pyrolysis of mixtures modeling municipal waste in the presence of catalysts, Mini-conference on biomass, waste and renewable energy. Budapest, Magyarország, 2016.06.06.
- VII. **Barta-Rajnai E.**, Czégény Zs., Sebestyén Z., May Z., Bozi J., Jakab E. Torrefaction study of two typical Hungarian biomass materials, Mini-conference on biomass, waste and renewable energy. Budapest, Magyarország, 2016.06.06.
- VIII. **Barta-Rajnai E.**, Jakab E., Sebestyén Z., Czégény Zs. Characterization of the liquid by-products obtained during torrefaction of typical Hungarian biomass waste materials, 21th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. Nancy, Franciaország, 2016.05.09-2016.05.12.
- IX. Bozi J., Bakos G., Czégény Zs., Jakab E., **Barta-Rajnai E.**, Sebestyén Z., Miskolczi N., Blaszó M. Pyrolysis of multicomponent plastic waste derived from end-of-life vehicles, 21th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. Nancy, Franciaország, 2016.05.09-2016.05.12.

- X. **Barta-Rajnai E.**, Jakab E., Sebestyén Z., Bozi J., Czégény Zs. Mezőgazdasági hulladékok hasznosításának lehetősége alacsony hőmérsékletű pirolízissel, PhD Hallgatók 2. Környezettudományi Konferenciája - Korunk kihívásai a környezettudományok gyakorlati alkalmazásában. Budapest, Magyarország, 2016.04.26.
- XI. **Barta-Rajnai E.**, Sebestyén Z., Bozi J., Jakab E., Blaszó M., Miskolczi N., Czégény Zs. Modell háztartási hulladék pirolízisének vizsgálata katalizátorok jelenlétében, XIII. Oláh György Doktori Iskola PhD konferencia. Budapest, Magyarország, 2016.02.11.
- XII. **Barta-Rajnai E.**, Czégény Zs., Sebestyén Z., May Z., Bozi J., Jakab E. Jellegzetes magyarországi mezőgazdasági melléktermékek hőkezelése, XIII. Oláh György Doktori Iskola PhD konferencia, Budapest, Magyarország, 2016.02.11.
- XIII. **Barta-Rajnai E.**, Sebestyén Z., Bozi J., Jakab E., Miskolczi N., Czégény Zs. Pyrolysis of mixtures modeling municipal waste in the presence of catalysts, Athene's chemistry conference, Budapest, Magyarország, 2015.11.27.
- XIV. **Barta-Rajnai E.**, Czégény Zs., Sebestyén Z., May Z., Bozi J., Jakab E. Thermal decomposition of black locust and wheat straw under torrefaction, 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (8th ISFR 2015) Leoben, Ausztria, 2015.09.07-2015.09.10.
- XV. Sebestyén Z., **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Blaszó M., Jakab E., Miskolczi N., Czégény Zs. Catalytic pyrolysis of mixtures modeling municipal waste, 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (8th ISFR 2015) Leoben, Ausztria, 2015.09.07-2015.09.10.
- XVI. Sebestyén Z., **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Bhavya B., Bhaskar T., May Z., Czégény Zs., Jakab E. Thermal and catalytic decomposition studies of microalgal residue using pyrolysis-GC/MS and TG/MS, 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (8th ISFR 2015) Leoben, Ausztria, 2015.09.07-2015.09.10.
- XVII. **Barta-Rajnai E.**, Czégény Zs., Sebestyén Z., Jakab E., Bozi J., Barta Zs. Investigation of the enzymatic hydrolysis of torrefied biomass samples, 37th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals (37th SBFC). San Diego, Kalifornia, 2015.04.27.-2015.04.30.
- XVIII. **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Blaszó M., Miskolczi N., Jakab E., Czégény Zs. Biomassza – műanyag keverékek hőbomlása HZSM-5 és Ni-Mo katalizátorok jelenlétében, XII. Oláh György Doktori Iskola PhD konferencia, Budapest, Magyarország, 2015.02.05.
- XIX. Sebestyén Z., Carsote C., Sendrea C., Badea E., Czégény Zs., Miu L., Blaszó M., Madarász J., Pokol Gy., **Rajnai E.**, Bozi J., Jakab E. The role of pyrolysis and thermal analysis in the protection of cultural heritage, 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Birmingham, Anglia, 2014.05.19.-2014.05.23.
- XX. **Rajnai E.**, Bozi J., Blaszó M., Miskolczi N., Jakab E., Czégény Zs. Thermal decomposition of synthetic polymer – biomass mixtures in the presence of HZSM-5 and Ni-Mo catalysts, 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Birmingham, Anglia, 2014.05.19.-2014.05.23.

- XXI. Czégény Zs., **Rajnai E.**, Sebestyén Z., Bakos G., Jakab E. Torrefaction study of some typical Hungarian biomass waste materials, 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Birmingham, Anglia, 2014.05.19.-2014.05.23.
- XXII. Sebestyén Z., Bozi J., **Rajnai E.**, Bhaskar T., May Z., Borbáth I., Jakab E. Thermoanalytical and chemical characterization of solid byproduct of biodiesel production from algae and jatropa seeds using mesoporous silica catalysts, 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Birmingham, Anglia, 2014.05.19.-2014.05.23.

Konferenciakiadványok

- I. **Barta-Rajnai E.**, Czégény Zs., Sebestyén Z., May Z., Bozi J., Jakab E. Thermal decomposition of biomass componenets under torrefaction: Thermal decomposition of black locust and wheat straw under torrefaction. ISFR 2015: Book of abstracts. 8th In-ternational Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials. Leoben, Ausztria, 2015.09.07-2015.09.10. (ISBN:9783200041431)
- II. **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Sebestyén Z., Blazsó M., Jakab E., Miskolczi N., Czégény Zs. Catalytic pyrolysis of mixtures modeling municipal waste. 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (8th ISFR 2015). Leoben, Ausztria, 2015.09.07-2015.09.10. (ISBN:9783200041431)
- III. Sebestyén Z., **Barta-Rajnai E.**, Bozi J., Bhavya B., Bhaskar T., May Z., Czégény Zs., Jakab E. Thermal and catalytic decomposition studies of microalgal residue using pyrolysis-GC/MS and TG/MS. 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials -8th ISFR 2015. Leoben, Ausztria, 2015.09.07-2015.09.10. (ISBN:9783200041431)
- IV. Sebestyén Z., Czégény Zs., Sendrea C., Carsote C., **Barta-Rajnai E.**, Miu L., Badea E., Jakab E. Thermal characterization of new, artificially and naturally aged leather and parchment samples; 3rd International Seminar and Workshop on Emerging Technology and Innovation for Cultural Heritage, Nagyszeben, Románia, 2014.10.16.-2016.10.18.(ISBN 978-973-1716-85-5sek)