

SZAKMAI BESZÁMOLÓ

Téma: Adalékanyagok hatása a hulladékhasznosítás szempontjából fontos hőbomlási folyamatokban

Témavezető: Pekkerné Jakab Emma

OTKA nyilvántartási szám: T 037704

Összes megítélt támogatás: 4000 ezer Ft

1. A KUTATÁS CÉLKITŰZÉSEI

A kutatás célja az volt, hogy olyan problémákkal foglalkozzunk, amelyeknek megoldása hozzájárulhat a növényi eredetű és a műanyag hulladékok jobb újrahasznosításához. Vizsgáltuk a hulladékokban előforduló adalékanyagok hatását, amelyek jelentősen befolyásolják a hőbomlás mechanizmusát és emiatt a bomlástermékek minőségét és mennyiségét. A polimerek hőbomlási reakcióit két típusú adalékanyag (kormok és égésgátlószerek) jelenlétében tanulmányoztuk azzal a céllal, hogy a műanyagok pirolitikus újrahasznosítása során lejátszódó folyamatokat tanulmányozzuk. Faminták esetén egyrészt a fában és a fa kérgében jelenlevő szervesetlen anyagok és az extrahálható vegyületek hatását vizsgáltuk. Másrészt katalizátorok hozzáadásával tanulmányoztuk a pirolízisolaj összetételének megváltoztatását, amely a pirolízisolaj stabilitásának növelését szolgálta.

2. A KUTATÁS SORÁN ELÉRT EREDMÉNYEK

2.1. Szintetikus polimerek hőbomlási reakciói adalékanyagok jelenlétében

2.1.1. Korom hatása polimerek hőbomlására

A műanyagokban festékként és töltőanyagként használt korom hatását vizsgáltuk különböző típusú polimerek hőbomlására. Az első kísérleteket polimer és korom keverékeken végeztük inert atmoszférában [B1]. A korom különböző hatást fejt ki a polimerek hőbomlására a polimer összetételétől és szerkezetétől függően. A térgátolt terciér gyök képződésével bomló poli(metil-metakrilát) termikus bomlását nem befolyásolja mérhetően a korom adalék. Az elszenesedésre hajlamos poli(vinil-klorid) és poliakrilnitril bomlása viszont nagymértékben megváltozik korom jelenlétében. A gyökös láncreakció visszaszorul, ugyanakkor a szenesedési reakciókat elősegíti a korom adalék, így a szenes maradék mennyisége 50-100%-kal megnő az eredeti szenes maradékhoz viszonyítva. PVC keverékek termikus bomlását vizsgálva kimutattuk [B2], hogy a PVC-ből képződő szenes maradék hasonló hatást fejt ki a polisztirol és a poliakrilnitril hőbomlására, mint a korom adalék.

Ezután a Szlovák Tudományos Akadémia Polimer Intézetében készítették számunkra különböző korom-polimer kompozitokat, így az esetleges tökéletlen keverés hatását ki tudtuk küszöbölni. Polietilén, polipropilén és poliizobutilén háromféle korommal

készített kompozitjait vizsgáltuk különböző összetételekben [A1]. A kis mennyiségű (3%) kormot tartalmazó kompozittal a festékként használt koromösszetételt modelleztük, míg a 30% kormot tartalmazó kompozitok a töltőanyagot tartalmazó műanyagok összetételéhez hasonlíthatók. Megállapítottuk, hogy a korom közvetlenül befolyásolja az elsődleges bomlási reakciókat, tehát a bomlástermékek mennyiségi változását nem az elsődleges termékek szekunder reakciói okozzák. Kimutattuk, hogy a kormok különböző viselkedését az eltérő illóanyag-tartalmuk okozza. A kis illótartalmú korom mindhárom polimer hőstabilitását növeli, ami a korom gyökbefogó tulajdonságával magyarázható. Ugyanakkor a nagy illótartalmú korom jelentősen csökkenti a polipropilén és a poliizobutilén hőstabilitását a tiszta polimeréhez képest abban az esetben, ha nagy mennyiségű kormot tartalmaz a kompozit. A pirolízis-termékek mennyiségi eloszlása nagymértékben megváltozott az utóbbi kompozitokban. A megfigyelt változások magyarázatára egy reakciómechanizmust állítottunk fel, amely szerint a korom hőbomlástermékei képesek inicializálni a poliizobutilén és polipropilén hőbomlását. A korom adalék jelenlétében mért pirolízis-hőmérséklet csökkenése illetve a termékek számának csökkenése kedvező hatást jelenthet a polimerek pirolitikus újrahasznosításakor.

2.1.2. Bróm-tartalmú égésgátlók hatása polimerek hőbomlására

Japán együttműködés keretében tanulmányoztuk a brómozott aromás égésgátlókat tartalmazó ütésálló polisztirol hőbomlását [A2], amelyet elterjedten alkalmaznak az elektromos és elektronikai készülékekben. Külön vizsgáltuk a szinergista adalékként használatos antimon-trioxid hatását. Megállapítottuk, hogy a brómozott égésgátlók önmagukban nem változtatják meg lényegesen a polisztirol hőbomlását, azonban Sb_2O_3 jelenlétében jelentősen csökken a minták hőstabilitása. A bomlástermékek képződési görbéiből arra következtettünk, hogy az Sb_2O_3 nemcsak a brómozott adalékok, hanem a polisztirol hőbomlását is iniciálja, és így a polimer egy része elbomlik az első hőbomlási lépésben. A polisztirol és a kismennyiségű polibutadién nagyobbik része azonban változatlanul magasabb hőmérsékleten bomlik. Megállapítottuk, hogy a vizsgált kétféle brómozott égésgátlószer különböző mechanizmussal bomlik. A dekabrom-dibenzil legfontosabb reakciója az alifás C – C kötés hasadása, így a különféle brómmal szubsztituált toluolszármazékok a fő termékek. A dekabrom-difenil-éter hőbomlásakor főleg brómozott difenil-éter és dibenzo-furán termékek képződnek, amelyek környezetvédelmi szempontból veszélyesebbek, mint a toluolszármazékok.

A kutatás folytatásaként azt vizsgáltuk, hogy a különböző polimerek hogyan befolyásolják a brómtartalmú termékek képződését. Először poli(etilén-tereftalát) (PET) jelenlétében tanulmányoztuk az ütésálló polisztirol (HIPS) pirolízisét [A3]. A HIPS brómozott égésgátló anyagot és antimon-trioxid szinergista adalékot tartalmaz, amelyből hőbomlásakor antimon-tribromid szabadul fel és a pirolízisolvajban jelenik meg. Megállapítottuk, hogy PET jelenlétében a pirolízisolvaj brómtartalma felére csökken, aminek oka elsősorban az, hogy a PET bomlástermékei a bróm egy részével elreagálnak. Így az antimon a szilárd termékek között marad, nem pedig a

folyadékfázisban. Emellett a szerves pirolízis termékek eloszlása is nagymértékben megváltozott PET jelenlétében.

A továbbiakban olyan bonyolult összetételű polimerkeverékek pirolízisét vizsgáltuk [A4], amelyeknek összetétele a kommunális hulladék összetételéhez hasonló, tehát polietilént, polipropilént, polisztirolt, poli(vinil-klorid)-ot és poli(etilén-tereftalát)-ot tartalmaz különböző mennyiségekben, ugyanakkor bróm-tartalmú égésgátló és Sb_2O_3 is van bennük. Azonosítottuk a pirolízisolaj klór- és brómtartalmú komponenseit, és meghatároztuk a mennyiségüket. Megállapítottuk, hogy elsősorban a polipropilén és a polisztirol telítetlen hőbomlástermékei reagálnak az égésgátló anyagból keletkező HBr-dal és a PVC-ből felszabaduló HCl-dal. A PET elősegíti ezeket az addíciós reakciókat, ugyanakkor gátolja az $SbBr_3$ képződését. A pirolízisolaj halogénmentesítéséhez a japán kutatók kifejlesztettek egy katalizátort, és vizsgáltuk a katalízis hatékonyságát különböző körülmények között.

A következőkben az akrilnitril-butadién-sztirol kopolimer (ABS), poli(etilén-tereftalát) (PET) és poli(vinil-klorid) különböző keverékeit vizsgáltuk a bomlási reakciók kölcsönhatásának tisztázására [B3]. Az ABS brómozott epoxi-gyanta égésgátló szert és Sb_2O_3 szinergista adalékot tartalmazott. Megállapítottuk, hogy a keverékek bomlási sebesség görbéi jelentősen eltértek az egyes komponensek bomlási sebességének összeggörbétől, tehát még a laboratóriumi körülmények között, kis mintamennyiségekkel végzett kísérletek esetén is kölcsönhatás alakul ki az egyes komponensek bomlási reakciói között. A PVC dehidroklórozási reakcióját érzékenyen befolyásolja más komponens jelenléte. A PET és halogén-tartalmú polimer keverékéből brómozott és klórozott aromás észterek keletkeztek, amely a PET valamint az ABS-ben levő brómozott égésgátló és a PVC-ből felszabaduló sósav közti reakciókat igazolja.

2.2. Fa és faszén termikus vizsgálata

2.2.1. A szerves anyagok és az extrahálható komponensek szerepe faminták hőbomlásában

Az erdőgazdasági hulladékok energetikai hasznosítása szempontjából fontos kutatási téma a fiatal faágak pirolitikus vizsgálata. Energetikai ültetvényről származó fasarjak termikus bomlását tanulmányoztuk termomérlegben inert és oxidatív atmoszférában, és a különféle minták hőbomlásának lefolyását reakciókinetikai modell segítségével is összehasonlítottuk [A5, B4]. Mivel a fiatal faágakban nagy a kéreg aránya, ezért külön hangsúlyt fektettünk a fák kérgének és belsejének összehasonlítására [A6, B5]. Ezenkívül vizsgáltuk a szerves sók és az életkor hőbomlásra gyakorolt hatását. A minták összetételére jellemző mennyiségek közül meghatároztuk a Klason-lignin mennyiségét, valamint a hamutartalmat. A nagyszámú adat kiértékeléséhez egy kemometriás módszert, a főkomponens analízist alkalmaztuk. A termogravimetria-tömegspektrometria módszerrel kapott eredményeket értelmeztük az összetétel alapján. Megállapítottuk, hogy a bomlás hőmérsékletét a szerves összetevők mellett az ásványi összetétel is jelentősen befolyásolja. Mivel a kéreg jelentős mennyiségű szerves anyagot (5-8%) tartalmaz, bomlását jobban befolyásolják ezek az anyagok,

mint a fa belsejének bomlását, amelynek 1% -nál kisebb a hamutartalma. Forró vizes mosás után a bomlási hőmérséklet hasonló lett a kéreg és a fa belseje esetében, a hőbomlás termékeinek mennyisége pedig jobban tükrözte a szerves anyag összetételét. Az életkor függvényében elsősorban az extrahálható anyag mennyiségében mutattunk ki különbségeket a minták között. A gyanta hőbomlásra gyakorolt hatását akác [B6] és gesztenyefa [A7] mintákon tanulmányoztuk. A mosás és az extrakció egyaránt csökkenti a faszén mennyiségét, a szerves ionok a polimerkomponensek bomlási reakcióútjait változtatják meg, míg az extrahálható anyagok maguk termelnek jelentős mennyiségű szerves maradékot. Főkomponens analízissel [B6] és reakciókinetikai kiértékeléssel kimutattuk [A8], hogy a gyanta befolyásolja a fák hőbomlását, de kisebb mértékben, mint a szerves sók.

A szerves sók hatását vizsgáltuk kukoricacsutkából előállított faszén minták képződésekor is [A9]. A szerves sók savas mosással történő részleges eltávolítása a képződő faszén fajlagos felületét kb. hatszorosára növelte. Ugyanakkor a faszén termikus reaktivitása csökkent a mosatlan kukoricacsutkából képződő faszénhez képest.

2.2.2. A fa katalitikus pirolízise

A hulladék faanyagok feldolgozására pirolízis kísérleteket végeztünk mezopórusos katalizátorok alkalmazásával norvég együttműködés keretében [A10, B7]. A katalízises pirolízis kísérletek célja, hogy jobb minőségű, és nagyobb stabilitású bioolajat állítsunk elő, mint a hagyományos pirolízissel. A különböző katalizátorok hatékonyságát pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria és termogravimetria-tömegspektrometria segítségével hasonlítottuk össze. Ezekben a kísérletekben a katalizátort a faminta fölé helyeztük, hogy a pirolízisgőzök keresztül menjenek a katalizátorágyon, így ez az analitikai módszer alkalmas a különböző katalizátorok gyors tesztelésére, ugyanakkor kevés anyagmennyiséget igényel. Az Al-MCM-41 típusú alumino-szilikát katalizátorok a fából nagymennyiségben keletkező levoglükozánt átalakították stabilabb szubsztituált furánszármazékokká. A metoxi-fenol származékok mennyisége csökkent, míg a fenol és a szénhidrogének mennyisége növekedett. Az aldehidek mennyisége csökkent, ami szintén hozzájárul a bioolaj stabilitásának növekedéséhez. A katalizátorok viselkedése a pórusmérettel változott: a nagyobb pórusméretű katalizátorok alkalmazásával csökkent a keletkező szerves savak mennyisége, ami a berendezések korróziója szempontjából fontos.

A továbbiakban új mezopórusos szilikagél alapú (SBA-15) katalizátorok és kereskedelmi forgalomban kapható, olajfinomításhoz használt (FCC) katalizátorok hatékonyságát hasonlítottunk össze a fenyőfából keletkező pirolízis termékek átalakítására [B8]. Jelentős változásokat tapasztaltunk a pirolízis termékek eloszlásában a katalizátorok hatására. Nagyobb mennyiségű faszén és víz keletkezett, ezenkívül a szerves termékek mennyisége is jelentősen megváltozott. A képződött szerves savak és aldehidek mennyisége csökkent, ami a bioolaj stabilitása szempontjából kedvező. Ugyanakkor a szénhidrogének mennyisége nőtt, ami szintén növeli a bioolaj értékét. Tehát a vizsgált katalizátorok kedvezően befolyásolták a bio-

olaj minőségét. A katalizátorok közül az FCC katalizátor bizonyult a leghatékonyabbnak.

2.2.3. Fa és rostpépek lignintartalmának meghatározása

A papírgyártás jelenleg alkalmazott technológiai meglehetősen környezetszennyezőek, ezért világszerte intenzív kutatások folynak újabb eljárások kidolgozására. A nyers rostpép még jelentős mennyiségű lignint tartalmaz, ezért fehéríteni kell, amire jelenleg főleg klórt alkalmaznak. A portugál Beira Egyetemen kutatások folynak a rostpép enzimes fehérítésére lakkáz enzim és violursav közvetítőanyag felhasználásával. Ezekbe a kutatásokba kapcsolódtunk be, mivel a ligninek hőbomlásával korábban már hosszabb ideig foglalkoztunk.

A lombosfák a papírgyártás kedvező alapanyagai, mivel könnyebb a lignint eltávolítani belőlük, mint a fenyőfákból. Azonban a lombosfákban levő hemicellulózsból jelentős mennyiségű hexén-uronsav keletkezik, amely zavarja a hagyományos lignin meghatározást, és a klason-lignin mennyiségét túlértékeli. Viszont pirolízis során a hexén-uronsav nem zavar, mert csak a ligninből keletkező monomereket mérjük. Ezért módszert dolgoztunk ki a lignin meghatározására pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria (Py-GC-MS) segítségével [A11, B9]. Az eukaliptusz fa ligninjéből gvajakol és sziringol vegyületek képződnek hőbomláskor. Ezeket az aromás vegyületeket nagy érzékenységgel lehet detektálni a megfelelően kiválasztott tömegspektrometriás ionjaik segítségével. Ezeknek az ún. szelektált ionoknak az intenzitását számítottuk ki az összes lignin monomerre, így ez alapján meg tudtuk határozni még a fehérített rostban levő 0.5% körüli lignin mennyiségét is. Így össze lehetett hasonlítani a különböző eukaliptusz klónokból, különböző eljárással készített rostpépek és a fehérített rostpépek lignintartalmát. Az enzimes kezelések általában felére tudták csökkenteni a rostpépek maradék lignintartalmát. Ezenkívül a Py-GC-MS felvilágosítást ad a lignin szerkezetéről is, tehát a benzolgyűrűn helyetfoglaló szubsztituensek átalakulásáról a rostpépgyártás és a fehérítés alatt. Megállapítottuk, hogy a ligninek oldalcsoportjai hasonló változáson mentek át a fehérítés alatt, mint a kraft eljárás során. A sziringol-csoportok mennyisége jobban csökkent, mint a gvajakol-csoportok mennyisége. Az alkil oldalcsoportokat szintén módosítják a kezelések. Az aromás aldehidek mennyisége jobban csökkent, mint az aromás ketonok mennyisége. A szinapil-aldehyd teljesen eltűnt a rostpépekből, míg a telített csoportokat tartalmazó vegyületek (pl. etil-gvajakol) mennyisége csökkent a legkisebb mértékben. Tehát a pirolízises lignin meghatározás nem csak arra ad felvilágosítást, hogy mennyi lignin maradt a rostpépben, hanem a lignin kémiai összetételének változásáról is tájékoztat. A TG-MS kísérletekből megállapítottuk, hogy a hemicellulóz is jelentősen átalakult a rostpépgyártás során, az acetilcsoportok mennyisége lényegesen csökkent, a hemicellulóz hőstabilitása pedig növekedett valószínű térhálósodás következtében.

3. AZ OTKA TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT PUBLIKÁCIÓK

3.1. Referált cikkek

- A1. E. Jakab, M. Omastová:
Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74 (2005) 204-214.
- A2. E. Jakab, Md.A. Uddin, T. Bhaskar, Y. Sakata:
Thermal decomposition of flame retarded high impact polystyrene,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 68-69 (2003) 83-99.
- A3. T. Bhaskar, J. Kaneko, A. Muto, Y. Sakata, T. Matsui, Md. A. Uddin, E. Jakab:
Effect of poly(ethylene terephthalate) on the pyrolysis of brominated flame
retardant containing high impact polystyrene (HIPS-Br) and catalytic
debromination of the liquid products,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71 (2004) 765-777.
- A4. T. Bhaskar, J. Kaneko, A. Muto, Y. Sakata, E. Jakab, T. Matsui, Md. A. Uddin:
Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/ HIPS-Br plastics mixed with PET and
dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72 (2004) 27-33.
- A5. E. Mészáros, G. Várhegyi, E. Jakab, B. Marosvölgyi:
Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomass Samples from an
Energy Plantation,
Energy and Fuels, 18 (2004) 497-507.
- A6. E. Mészáros, E. Jakab, G. Várhegyi, P. Szepesváry, B. Marosvölgyi:
Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots
obtained from an energy plantation,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72 (2004) 317-328.
- A7. G. Várhegyi, M. G. Grønli, C. Di Blasi,
Effects of sample origin, extraction, and hot-water washing on the
devolatilization kinetics of chestnut wood,
Industrial Engineering and Chemistry Research, 43 (2004) 2356-2367.
- A8. C. J. Gómez, G. Várhegyi, L. Puigjaner,
Slow pyrolysis of woody residues and a herbaceous biomass crop: A kinetic
study,
Industrial Engineering and Chemistry Research, 44 (2005) 6650-6660
- A9. Gábor Várhegyi, Erika Mészáros, Michael J. Antal, Jr., Jared Bourke, Emma
Jakab:
Combustion Kinetics of Corncob Charcoal and Partially Demineralized Corncob
Charcoal in the Kinetic Regime
Industrial Engineering and Chemistry Research, beküldve

- A10. J. Adam, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, M. Grønli, G. Øyed:
Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts,
Fuel, 84 (2005) 1494-1502.
- A11. Atika Oudia, Erika Mészáros, Rogério Simões, João Queiroz, Emma Jakab,
Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of
Eucalyptus globulus kraft pulp,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, beküldve

3.2. Egyéb publikációk és előadások

- B1. E. Jakab, M. Blazsó:
Thermal decomposition of polymers in the presence of carbon black
2nd International Conference on Polymer Modification, Degradation and
Stabilisation, 30 June – 4 July 2002, Budapest (előadás és absztrakt)
- B2. E. Jakab, Z. Czégény and M. Blazsó:
The effect of carbonaceous materials on the thermal decomposition of vinyl
polymers,
15th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis, September 17-20, 2002,
Leoben, Austria (poszter és absztrakt)
- B3. E. Jakab, T. Bhaskar, Y. Sakata:
Pyrolysis of halogen-containing polymer mixtures,
Third International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & Other
Innovative Plastics Recycling Techniques, Karlsruhe, Germany, September 25-
29, 2005, pp. 163-168. (proceedings)
- B4. G. Várhegyi, E. Mészáros, E. Jakab:
Advanced computational methods for the characterization of biomass samples by
thermogravimetric analysis,
Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 2nd World Biomass
Conference, Edited by W. P. M. Van Swaaij et al., pp. 902-905, ETA and WIP,
Florence, 2004 (proceedings)
- B5. Mészáros Erika: Lignocellulóz tartalmú anyagok vizsgálata termikus
módszerekkel,
Doktori (Ph.D.) értekezés, 2005.
- B6. E. Mészáros, E. Jakab, Szepesváry, B. Marosvölgyi, M. Blazsó:
The effect of extractive components on the thermal behavior of young wood
samples,
16th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis, May 23-27, 2004, Alicante,
Spain (poszter és absztrakt)
- B7. J. Adam, E. Mészáros, M. Stöcker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad, M.
Grønli, G. Øye, M. Blazsó:
Catalytic pyrolysis of biomass,

Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, 30 August – 2 September 2004, Victoria, Vancouver Island, Canada (proceedings)

- B8. J. Adam, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stöcker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad,
Vapor phase upgrading of biomass pyrolysis products with SBA-15 and commercial FCC catalysts,
14th European Biomass Conference and Exhibition: Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Paris, France, 2005 (proceedings)
- B9. A. Oudia, R. Simões, J. Queiroz, E. Mészáros, E. Jakab:
Characterization of mediated laccase biodelignification of eucalyptus globulus kraft pulp,
2005 Int. Pulp Bleaching Conference, June 14-16, 2005, Stockholm, Sweden, pp. 248-250, 2005 (proceedings)