

Biomassza tüzelőanyagok optimális hasznosítását elősegítő alapkutatás termikus analízis segítségével

Témavezető: Várhegyi Gábor.

Résztevők: Pekkerné Dr. Jakab Emma tud. főmunkatárs, Mészáros Erika doktorandusz, Nemes Sándorné és Stark Bertalanné technikusok, továbbá Babos Gábor műszerész.

A kutatás időtartama: 2002. febr. 1 – 2005. dec. 31.

A kutatás OTKA támogatása (a központi elvonások utáni összeg): 3.800.000 Ft.

Tartalomjegyzék

SZAKMAI BESZÁMOLÓ	1
1. Biomassza anyagok vizsgálata inert atmoszférában.....	1
1.1 Hazai energiaültetvények termékeinek vizsgálata [3-4, 6, 9, 10, 12]	1
1.2. Biomassza anyagok vizsgálata nemzetközi együttműködésben [1, 5, 7, 8].....	2
2. Biomassza komponensek viselkedésének tanulmányozása izolált mintákon.....	4
2.1. Lignin vizsgálatok [1, 5, valamint egy publikálás előtt álló munka].....	4
2.2. A biomasszák extrahálható komponenseinek vizsgálata [5, 9]	5
2.3. Fakéreg vizsgálata [3, 9].....	6
3. Biomassza anyagok viselkedése oxigén jelenlétében végzett hevítés során [4, 9, 15]	6
4. Összegzés, publikáció	7
Melléklet: Publikációs lista.....	8

SZAKMAI BESZÁMOLÓ

A feladatok számozása a szerződés szerinti *Munkatervre*, a szögletes zárójelben lévő hivatkozási számok pedig a mellékletben felsorolt publikációkra vonatkoznak.

A munkaterv elkészítése után csatlakozott csoportunkhoz *Mészáros Erika* doktorandusz. Amint azt mindhárom eddigi részjelentésünkben feltüntettük, részt vett a jelen OTKA pályázat kutatásaiban. (Zárójelentésünk elkészítésében is részt vett.) PhD dolgozatát [9] a jelen OTKA pályázat kutatóinak vezetése alatt készítette el.

1. Biomassza anyagok vizsgálata inert atmoszférában

A biomassza anyagok hőbomlásának vizsgálata három szempontból jelentős. Egyrészt az égés első alapfolyamata a hőbomlás (illósodás), amelyet a termikus analízis eszközeivel a többi részfolyamattól elkülönítve, jól kontrollálható körülmények között vizsgálható. Másrészt a hőbomlás egy sor egyéb, alternatív felhasználási lehetőség során is elsőrendű fontosságú (faszéngyártás, biomassza-elgázosítás, üzemanyagként használható pirolitikus olajok előállítása, stb.) Emellett az anyagokról kvantitatív és kvalitatív jellemzőket szolgáltat, melyek jól használhatók az egyes minták közötti hasonlóságok és különbségek felderítésében.

1.1 Hazai energiaültetvények termékeinek vizsgálata [3-4, 6, 9, 10, 12]

A munkatervnek megfelelően a kutatás egyik fő célja a hazai energiaültetvényekről származó minták vizsgálata volt. [3-4, 6, 9, 10, 12]. Elsősorban gyors növésű akác, nyár és fűz fiatal hajtásait, továbbá *Miscanthus Sinensis* (botanikai neve japánfű, mezőgazdasági neve kínai nád) mintákat vizsgáltunk. A minták között volt olyan, amelyet nyolc hónapig ipari körülmények között tároltak, és voltak olyanok, amelyek a betakarítás után azonnal laboratóriumba kerültek. Megállapítottuk, hogy a különböző faminták hőbomlása nagyfokú hasonlóságot mutat. Ugyanakkor jelentős különbséget mutattunk ki a fa- és kínai nád minták termikus viselkedésében a hemicellulóz bomlásának hőmérséklettartományában. A növényi minták TG-MS vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a kínai nád DTG görbéje és az egyes termékek MS görbéi körülbelül ugyanabban

a hőmérséklettartományban jelennek meg, mint a fák hőbomlására jellemző görbék. A szerves illók mennyisége a különböző fajtájú növényeknél összemérhető. A nád és a fák között csupán a hemicellulózok bomlására jellemző hőmérséklettartományban (200 – 300 °C között) tapasztaltunk jelentős eltérést a DTG és MS görbék összehasonlításakor.

Az energiaültetvények termékei természetesen a kéreggel együtt kerülnek felhasználásra. Ezért értelmeztük a belső rész és a kéreg hőbomlása közötti különbség okait. A TG-MS mérések alapján elmondhatjuk, hogy a faminták belső részénél a bomlás magasabb hőmérsékleten megy végbe, a bomlás maximális sebessége nagyobb, a keletkező szenes maradék mennyisége pedig kisebb, mint a kéregnél. Az illó termékeket tömegspektrometriásan vizsgálva megállapítottuk, hogy a belső rész hőbomlása során nagyobb mennyiségű szerves illó keletkezik, mint a kéreg hőbomlása során. A hidrogén, a szén-dioxid és a metán képződési görbéit vizsgálva látható, hogy a szenesedési folyamatok jelentősebbek a kéreg esetén. A tömegspektrometriás intenzitásadatok főkomponens analízisével igazoltuk, hogy nagyobb a különbség a kéreg és a belső rész hőbomlása között, mint a különböző fafajták azonos részeinek termikus viselkedésében. [3, 9]

Többféle reakciókinetikai leírásmódot is kidolgoztunk a jelenségek kvantitatívabb leírására [4, 6, 9]. Az egyik módszerrel a különböző faminták közötti hasonlóságokat mutattuk ki [4]. Ekkor – a szakirodalomban egyedülálló módon – 3 különböző famintából származó, összesen 12 DTG mérést értékeltünk ki egyidejűleg, azonos formális aktiválási energia értékeket alkalmazva. Az egyes mérések a hőmérsékletprogram jellegében különböztek. A különböző hőprogramok alkalmazásával mérésorozataink információtartalmát növeltük, és biztosítottuk, hogy a nyert modellek a kísérleti körülmények széles tartományában írják le a valóságot.

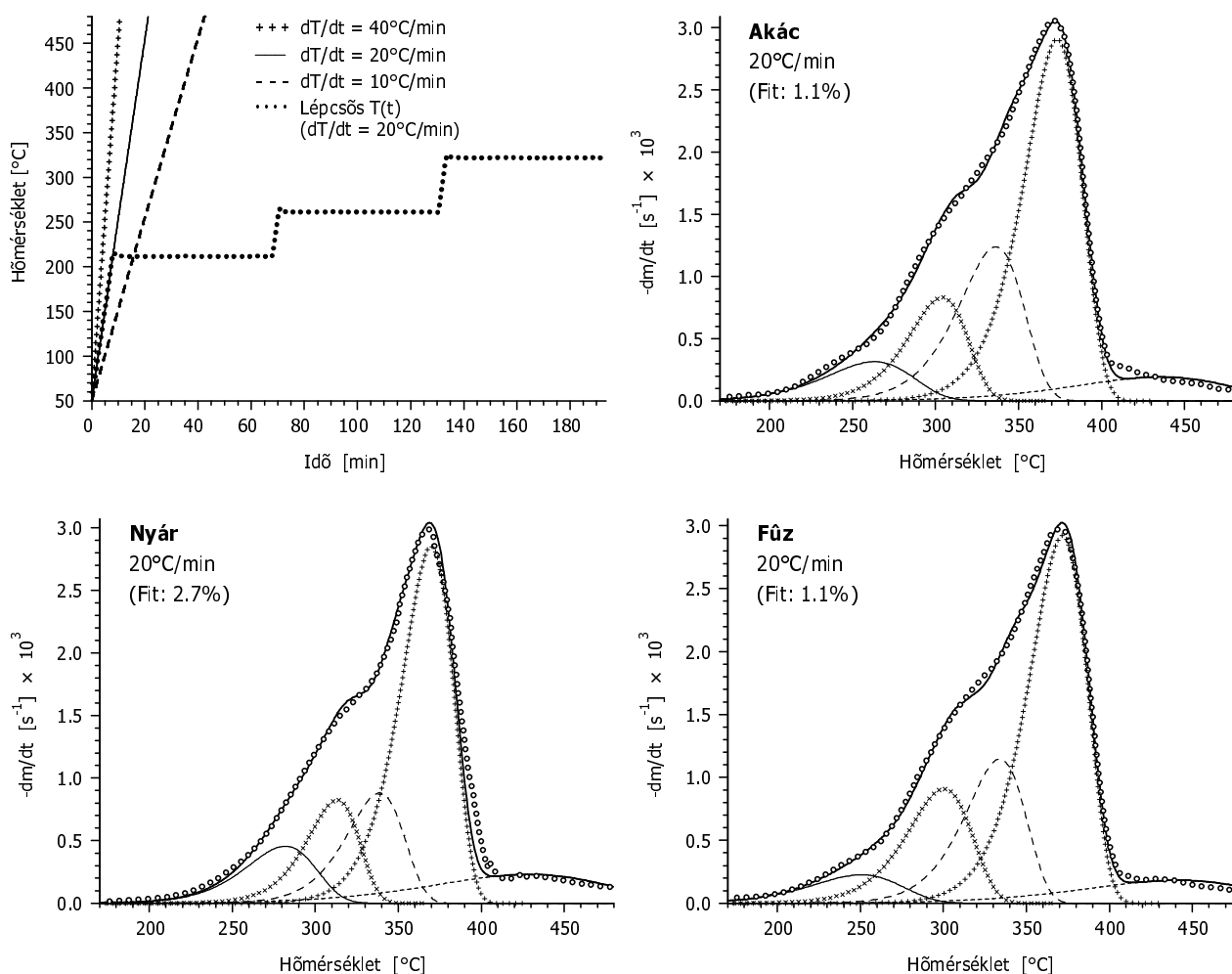
Egy másik kiértékelési stratégia során [6, 9] külön csoportokban értékeltük ki a az egyes fafajtákhoz tartozó mintákat. Az 1. ábrán a [6] közlemény ábráiból mutatunk be néhányat magyar nyelvűre cserélt feliratokkal.

Norvég együttműködés keretében nagyobb méretű reaktorban is tanulmányoztuk mintáink termikus viselkedését [10, 12].

1.2. Biomassza anyagok vizsgálata nemzetközi együttműködésben [1, 5, 7, 8]

Olasz – norvég – magyar együttműködés keretében arra kerestünk választ, hogy egy szélesebb, több kontinensről származó, nyitvatermő és zárvatermő fafajtákat egyaránt magában foglaló mintasorozatban melyek a közös vonások, és melyek a különbségek [1]. Egységes reakciókinetikai leírásmódot dolgoztunk ki, és értelmeztük a talált összefüggéseket.

Ebben a mintasorozatban az egyik fafajta, a gesztenye lényegesen eltérő tulajdonságokat mutatott a többitől. Bár a gesztenyefának biomasszaként számottevő gazdasági jelentősége nincs, mi abból indultunk ki, hogy a különböző fahulladékok biomasszaként történő hasznosításának szempontjából lényeges minden, az átlagtól eltérő viselkedésmód okainak megérése. Ezért – a fenti nemzetközi együttműködés keretében – részletesebben tanulmányoztuk ennek a fafajtának a hőbomlását [5]. Három országból öt különböző famintát szereztünk be. A gesztenyefa igen széles intervallumban tartalmazhat extrahálható anyagokat, a mi sorozatunkban a legkisebb és a legnagyobb érték 3 ill. 16% volt. Így a sorozat ideálisnak tűnt az extrahálható anyagok szerepének tisztázására irányuló munkánkhoz (amelyre még a 2. munkatervi feladat kapcsán is visszatérünk.) Minden mintát vizsgáltunk kezeletlenül, extrahálva, forró vízzel mosva (az ásványi anyagok eltávolítása céljából), valamint az extrahálást és mosást együtt is alkalmazva. Az eredmények kinetikai kiértékelésével kitűnt, hogy az ásványi anyagoknak lényegesen nagyobb szerepe van a hőbomlásban, mint az extrahálható anyagoknak. Emellett kísérletileg meghatároztunk a kapott reakciókinetikai eredmények megbízhatóságára jellemző adatokat is. [5]



1. ábra: Hazai energiaültetvények termékeinek vizsgálata DTG görbék reakciókinetikai kiértékelése segítségével. A bal felső ábra a vizsgálatokban alkalmazott hőmérsékletprogramokat mutatja. A többi ábra a $20^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességhez tartozó mért görbékét (o o o), modellből számított görbékét (—) és a modell részreakcióinak görbéit (—, x x x, - - -, + + + és - - -) tartalmazza. [A 6. közleményből való ábrák magyar nyelvűre cserélt feliratokkal.] Az ábrán látható részgörbék az elkülönített biomassza komponenseken nyert, más közleményekben tárgyalt tapasztalatok alapján értelmezhetők, az alábbiak szerint: az 1. részgörbe (—) az extrahálható anyagok, a hemicellulózok és a lignin hőre érzékenyebb csoportjainak tulajdonítható. A 2. és 3. részgörbékben (x x x, - - -) a hemicellulózok hőbomlása dominál. A 4. részgörbe (+ + +) a cellulózok tulajdonítható. Az 5. részgörbében (- - -) a lignin hőbomlása dominál.

Spanyol – magyar együttműködés során egy, a mediterrán térségben igen ígéretes biomassza terméket, az articsókát vizsgáltuk [8]. Emellett, ugyanebben a munkában bútorigipari fahulladékok termikus viselkedését is tanulmányoztuk. Mindkét esetben sikerrel alkalmaztuk a hazai biomasszatermékek tanulmányozása során kifejlesztett reakciókinetikai kiértékelési – modellezési módszereket. [8]

Norvég együttműködés keretében részt veszünk olyan vizsgálatokban is, melynek célja motorhajtóanyagok előállítása volt biomassza anyagok pirolízise útján [7]. Ebben a munkában katalizátorok hatékonyságát és hatásmechanizmusát derítettük fel. Egy másik, portugál együttműködés során a papírgyártás alapanyagának, a rostpépnek az enzimes fehérítésére irányuló kutatásokban veszünk részt [13]. Ennek a munkának a jelen jelentéshez kapcsolódó része a rostpépek lignintartalmának valamint a lignin átalakulási reakcióinak tanulmányozása pirolízis – gázkromatográfia – tömegspektrometria és termogravimetria – tömegspektrometria segítségével.

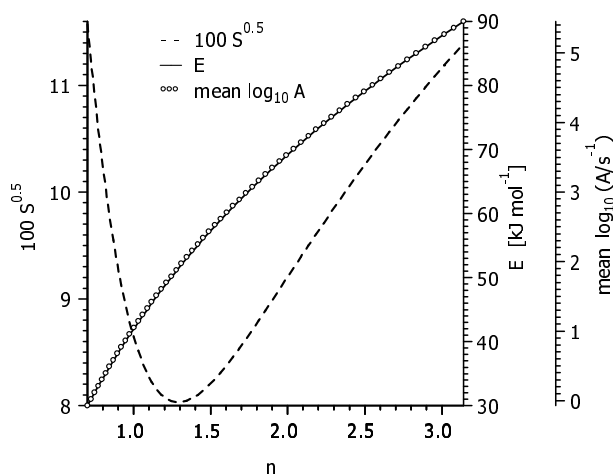
2. Biomassa komponensek viselkedésének tanulmányozása izolált mintákon

Amikor a jelen pályázat munkatervét kialakítottuk, lignin, cellulóz és hemicellulóz minták tanulmányozását terveztük ebben a munkapontban. Azonban a munka megkezdése után arra a következtetésre jutottunk, hogy a hemicellulózok és cellulóz termikus viselkedésénél aktuálisabb kérdés az extrahálható anyagok vizsgálata. Vizsgálataink szerint ezek az anyagok a kéreg nélküli famintákban 2 – 16% közötti koncentrációban fordulnak elő [1, 5], a fakéregben pedig ennél is nagyobb koncentrációban. Ugyanakkor a szakirodalomban alig van adat az extrahálható anyagok szerepének vizsgálatáról. Emellett felmerült a biomassza anyagok mechanikusan szétválasztható komponenseinek vizsgálata is. A termikus analízis modern szakirodalma az esetek többségében kéreg nélküli faminták vizsgálatára szorítkozik, ami nem egyezik meg a biomassza hasznosítás szempontjaival. Emellett a fakéreg önmagában is fontos biomassza anyag, amelyből a papírgyártás és faipar melléktermékeként évente sok tízmillió tonna képződik világszerte.

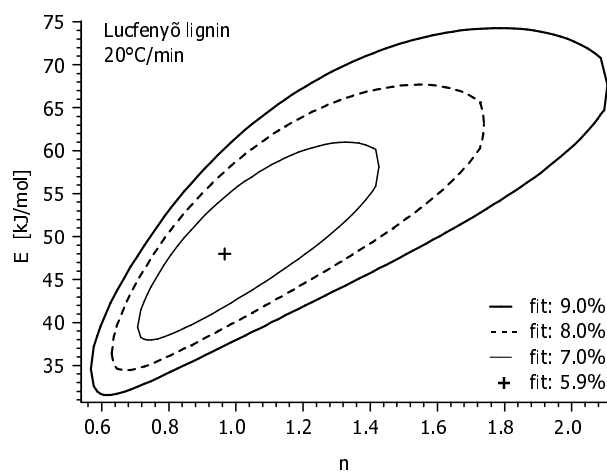
2.1. Lignin vizsgálatok [1, 5, valamint egy publikálás előtt álló munka]

Amint azt az 1.2 pontban már leírtuk, olasz – norvég – magyar együttműködés keretében különböző eredetű és fajtájú fákat vizsgáltunk. Ebben a munkában 5 különböző fafajtából származó izolált lignin minta reakciókinetikai vizsgálatát is elvégeztük. [1, 5]

Egy publikálás előtt álló munkában reakciókinetikai eszközökkel vizsgáltunk egy 22 különböző lignin mintából álló régebbi mérésorozatot, a DTG görbék hasonlóságát és különbségét keresve. Lineáris hőprogramok mellett a lignin minták – az irodalomban ismert módon – formálisan közelíthetők elsőrendű vagy n-ed rendű reakciókinetikával, igen kis formális aktiválási energiaértékek mellett. Ennek az összetett biomassza anyagok közelítő kinetikai leírásakor van szerepe. A 2. ábrán 22 lignin minta 20°C/perc felfűtési sebesség melletti DTG görbéinek együttes kiértékelését mutatja, a 3. ábra pedig egy kiválasztott lignin minta kiértékelését mutatja be.



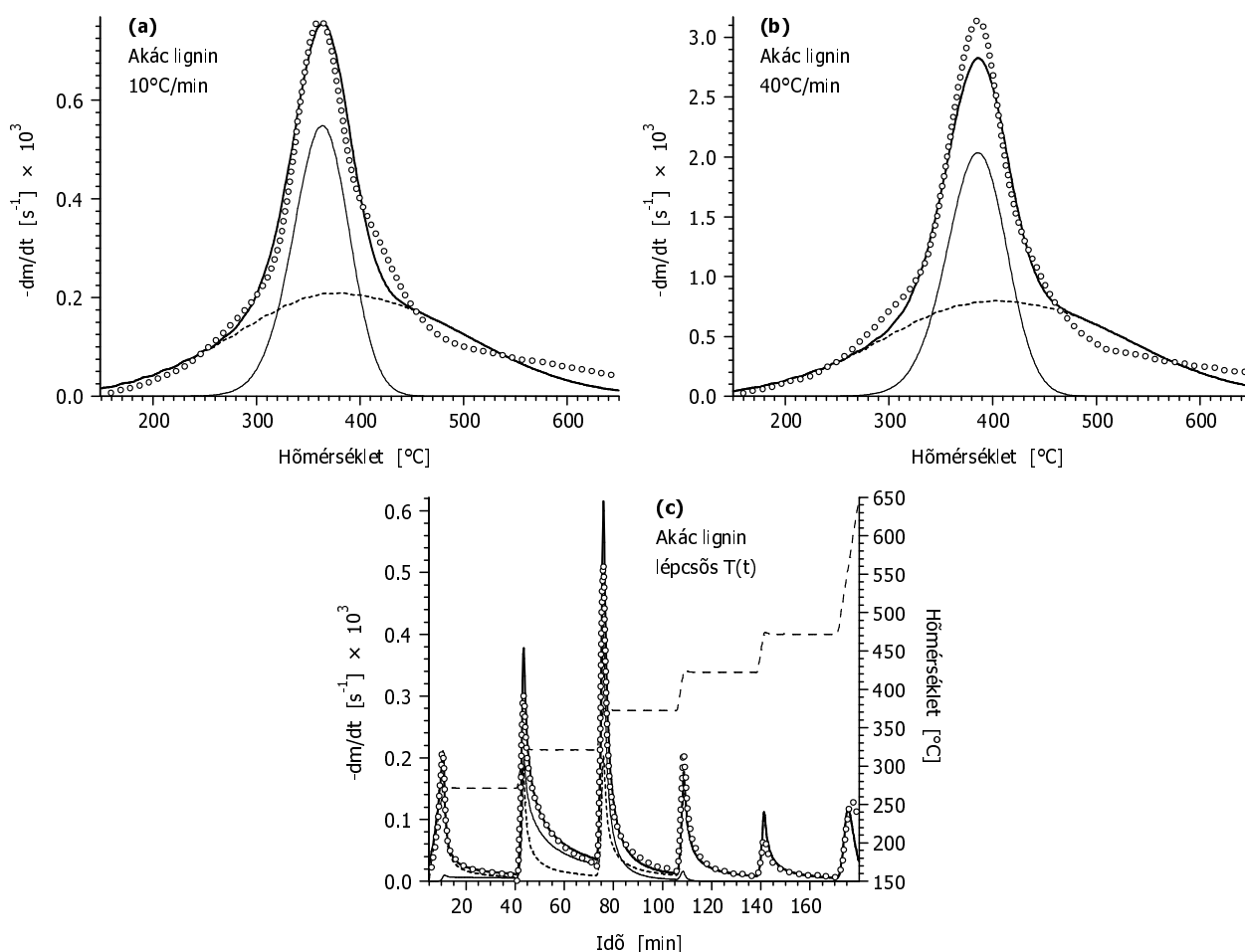
2. ábra: 22 lignin minta DTG görbéjének egyidejű kiértékelése egyszerű n-ed rendű modellel, közös formális aktiválási energiát feltételezve. Az ábra az illeszkedés mértékének (---), valamint az optimális E érték (—) és a mintánként különböző $\log_{10} A$ értékek átlagának (o o o o) változását mutatja a formális reakciórend függvényében.



3. ábra: Egy kiválasztott lignin minta DTG görbéjének kiértékelése egyszerű n-ed rendű modellel. Az ábra az illeszkedés mértékének valamint E értékének változását mutatja a formális reakciórend függvényében. Az illeszkedés mértékét szintvonalakkal mutatjuk be, így képet nyerhetünk a minimalizálandó legkisebb négyzetes felület topográfiájáról.

A ligninek összetett szerkezetű anyagok. Kémiai felépítésük bonyolultsága miatt termikus viselkedésüket csak úgy lehet megfelelően modellezni, ha figyelembe vesszük a bennük lévő kémiai szerkezet típusok sokféleségét. Erre a disztribúciós aktiválási energián alapuló reakciókinetikai modellek (DAEM) alkalmasak. Ez még mindig nem tartalmi leírás, de mindenesetre lényegesen jobban tükrözi a vizsgált anyag bonyolultságát. Az irodalomban már

történtek kísérletek a lignin hőbomlásának DAEM modell szerinti leírására. Mi az általunk kidolgozott kiértékelési módot követtük, és a több, különböző hőprogram mellett felvett mérést egyidejűleg értékeltünk ki a legkisebb négyzetek módszerével. Így elértük, hogy ugyanaz a néhány modellparaméter egyaránt leírja egy-egy ligninminta hőbomlását lassú, gyors és lépcsős felűtés mellett. A munka során azt tapasztaltuk, hogy két részgörbe szükséges a leírásmódhoz. Ezek nem valódi komponensek, hanem - a szakirodalomban szokásos elnevezés szerint - pszeudokomponensek hőbomlásához rendelhetők. (Az ilyen modellekben a különböző kémiai csoportokat a közös reakciókinetikai egyenlettel való leírhatóság kapcsolja össze.) Az eredményeket a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra. Akácfából elkülönített Klason lignin DTG görbéinek kiértékelése disztribúciós aktiválási energián alapuló reakciókinetikai modell (DAEM) segítségével. A feltüntetett görbék: kísérleti görbe (ooo), a modellből számított görbe (—), részgörbék (- - -, —) valamint a (c) ábrán a lépcsős hőmérséklet program (- - -).

2.2. A biomasszák extrahálható komponenseinek vizsgálata [5, 9]

Amint azt az 1.2 pontban már leírtuk, olasz – norvég – magyar együttműködés keretében tanulmányoztuk az extrahálható komponensek szerepét a fák hőbomlásának reakciókinetiki leírásában. Ebben a munkában 2 különböző fafajtából származó extraktum vizsgálatát is elvégeztük. [5]

Fentiekén kívül Mészáros Erika PhD dolgozata [9] igen részletes eredményeket tartalmaz extraktumok pirolízis – GC – MS és TG-MS segítségével történt vizsgálatáról. Az extraktumokat hazai biomassza ültevények termékeiből vonta ki. Részletesen vizsgálta azt is, hogy az egyes extrakciós eljárások milyen anyagokat távolítanak el a biomasszából, és ez hogyan befolyásolja az extrahált biomassza tulajdonságait. Ezeknek az eredményeknek a nemzetközi szakirodalomban történő közzétételét a közeljövőben tervezzük.

2.3. Fakéreg vizsgálata [3, 9]

A [3] közlemény valamint Mészáros Erika PhD dolgozata [9] tartalmaz részletes adatokat hazai biomassza ültevények termékeiből (fiatal fahajtásokból) elkülönített fakéreg vizsgálatáról. A vizsgálatok tisztázták a kéreg szerepét a minták hőbomlásában, amint arról az 1.1 pontban már írtunk.

3. Biomassza anyagok viselkedése oxigén jelenlétében végzett hevítés során [4, 9, 15]

A tárgykörben a legtöbb munkát faszenek égési tulajdonságainak tisztázásával kapcsolatban végeztük. Az új, hatékony és környezetbarát faszéngyártási eljárásokkal a biomassza energiataralma a szállítási és tárolási tulajdonságok szempontjából kedvező módon koncentrálható. Fűtőértékre vetítve az ipari minőségű faszén ma már kedvezőbb árú, mint a folyamatosan dráguló kőolaj. Amerikai együttműködés keretében azt vizsgáljuk, hogyan lehet faszénből magas hatásfokkal mechanikus ill. elektromos energiát nyerni. Ennek a munkának az egyik lépése volt a porított faszén égési tulajdonságainak vizsgálata. Négy, kukoricacsutkából készített faszénmintán összesen 38 kísérletet végeztünk, melyek az őrlés mértékében, a vivőgáz oxigéntartalmában és a hőprogramban különböztek. A nyert DTG görbéket különböző modellekkel és stratégiákkal a legkisebb négyzetek módszere alapján értékeltük ki. 3 részreakciót tételeztünk fel. Az első részreakció az illékony termékek felszabadulását írta le oxidatív körülmények között. A másik két részreakció a faszén kiegészével kapcsolatos. A vizsgálat során kitűnt, hogy a faszenek két, különböző tulajdonságú összetevőt (részcsekéket) tartalmaznak. Az egyik típus kiegészének kinetikája olyan reakciókra utalt, melyek elsősorban a külső felületen játszódnak le. A másik típus viselkedése arra utalt, hogy ott a pórusokban zajló égés dominál, amely a folyamat első részében jelentős gyorsulást eredményez. (Ez egy ismert reakciókinetikai modellnek felel meg, amely feltételezi, hogy a pórusokban zajló reakciók miatt a pórusok tágulnak, felületük növekszik, továbbá újabb, eredetileg nem vagy nehezen elérhető pórusok is megnyílnak. Így a folyamat a konverzió függvényében egy ideig gyorsul. A gyorsulást egy idő után a minta fogyása következtében bekövetkező lassulás követi.) Az egyik vizsgált mintát partnereink olyan kukoricacsutkából készítették, melyből savas mosással eltávolították az ásványi anyagok egy részét. Ennek következtében a faszén minta fajlagos felülete mintegy hatszorosára növekedett. A reaktivitás viszont ennek ellenére csökkent, a csökkentett ásványianyag tartalmú minta kiegészé mintegy 130 – 160 °C-al magasabb hőmérsékleten fejeződött be. A reakciókinetikai viselkedésmód is lényegesen megváltozott a szerves anyagok eltávolításának hatására. A fenti vizsgálati eredmények segítséget nyújtanak ahhoz, hogy mélyebben megérthessük a modern eljárással készülő faszenek égési tulajdonságait, és támpontokat adnak további, a szerkezet pontosabb megismerését célul kitűző vizsgálatokhoz.

A fenti témakörhöz szorosan kapcsolódóan, norvég-magyar együttműködés keretében, a faszenek szén-dioxiddal történő elgázosítását tanulmányoztuk. Ebben a munkában a mi szerepünk a kísérletek megtervezése, továbbá a mérések során kapott adatok reakciókinetikai kiértékelés-modelljezése volt [11]. További, a faszenek tulajdonságaival kapcsolatos eredményeket tartalmaz a [2] közlemény.

Hazai energiaültetvények termékeinek vizsgálatokor [4, 9] megállapítottuk az oxigén jelenlétében végzett mérésekhez megengedett maximális mintamennyiségeket. (Pl. levegőben, 20°C/min felfűtési sebesség esetén 0,2 mg körüli bemérés szükséges, e fölött a minta túlmelegszik, ill. begyullad). Bizonyítottuk a mérések pontos ismételtetését ilyen kis mintamennyiségek esetén. Meghatároztuk a részfolyamatok termogravimetriás jellemzőit. Azt tapasztaltuk, hogy az oxigén jelenléte már az alacsony hőmérsékletű tartományban is jelentős változásokat eredményez. A cellulóz bomlásához rendelhető DTG csúcshőmérséklet például 20-30°C-al alacsonyabb hőmérsékletre tolódik. Azonban a hemicellulózhoz rendelhető kezdő bomlási hőmérséklet (*extrapolated onset*) nem függ az oxigénkoncentrációtól. Három különböző faminta (akác, fűz és

nyár) valamint három különböző oxigénkoncentráció (0, 5 és 10%) esetén is a mérési pontosságon belül azonos, 246-249°C közé eső értékeket kaptunk. [4].

4. Összegzés, publikáció

A pályázat keretében végzett munka jelentős hányadát Mészáros Erika PhD értekezése összegzi [9]. A reakciókinetikai kiértékelésekből levont általánosabb érvényű következtetések külön közleményekben kerültek ill. kerülnek publikációra [6, 14].

Az eredmények egy része jelenleg közlés alatt ill. közlés előtt van. A [10-12,14] konferencia anyagok a *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*-ben kerülnek majd részletesebb közlésre. A lignin reakciókinetikájával kapcsolatos munkánkat az *Energy and Fuels* c. szakfolyóiratba tervezzük benyújtani. ***A pályázat eredményeiről 2 éven belül megjelenő közleményeinket pótlólag küldjük meg az OTKA Bizottságnak, élve az OTKA Bizottság Elvi Állásfoglalásában kínált lehetőséggel.***

A folyóiratok megválasztásánál az elsődleges szempont az volt, hogy eredményeink tematikailag milyen folyóiratokba illenek legjobban, hol találják meg közleményeinket a legbiztosabban a potenciális olvasók. (Régebbi munkáinkban is ez a publikációs stratégia biztosította eredményeink idézettségét.) Ennek megfelelően műszaki kémiai folyóiratokat (*Industrial & Engineering Chemistry Research, Energy & Fuels, Fuel*) valamint a *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* c. szakfolyóiratot választottuk. Ezek impakt faktora a műszaki kémia ill. termikus analízis tudományterületén szokásos impakt faktorokkal vethető egybe.

Melléklet: Publikációs lista

Megjegyzés: a két közlésre benyújtott publikáció az OTKA Bizottság Elvi Állásfoglalásának megfelelően került a publikációs listába („A zárójelentésben már meg **kell** jelenjenek a közlésre előkészített kéziratok ...”)

- [1] Grønli M. G., Várhegyi G., Di Blasi C.: Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, *41* : 4201-4208. (I₂₀₀₄: 1.424)
- [2] Mochidzuki K., Soutric F., Tadokoro K., Antal M. J. Jr., Tóth M., Zelei B., Várhegyi G.: Electrical and physical properties of carbonized charcoals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2003**, *42* : 5140 – 5151. (I₂₀₀₄: 1.424)
- [3] Mészáros E., Jakab E., Várhegyi G., Szepesváry P., Marosvölgyi B.: Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2004**, *72* : 317-328. (I₂₀₀₄: 1.352)
- [4] Mészáros E., Várhegyi G., Jakab E., Marosvölgyi B.: Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. *Energy & Fuels*, **2004**, *18* : 497-507. (I₂₀₀₄: 1.344)
- [5] Várhegyi G., Grønli M. G., Di Blasi C.: Effects of sample origin, extraction and hot water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2004**, *43* : 2356 - 2367. (I₂₀₀₄: 1.424)
- [6] Várhegyi G., Mészáros E., Jakab E.: Advanced computational methods for the characterization of biomass samples by thermogravimetric analysis. *Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Proceedings of the 2nd World Biomass Conference*, Edited by W. P. M. Van Swaaij et al., pp. 902-905, ETA and WIP, Florence, **2004**.
- [7] Adam J, Blazsó M, Mészáros E, Stöcker M, Hilsen H M, Bouzga A, Hustad E J, Gronli M, Øye G: Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. *Fuel*, **2005**, *84* : 1494-1502 (I₂₀₀₄: 1.368)
- [8] Gómez C J, Várhegyi G, Puigjaner L.: Slow pyrolysis of woody residues and an herbaceous biomass crop: a kinetic study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, *44* : 6650-6660, (I₂₀₀₄: 1.424)
- [9] Mészáros Erika: Lignocellulóz tartalmú anyagok vizsgálata termikus módszerekkel. PhD értekezés, 2005. Témavezetők: Pekkerné Jakab Emma és Várhegyi Gábor. Kitűzött védés: ELTE 2006. márc. 10.
- [10] Khalil R. A., Mészáros E., Grønli M. G., Várhegyi G., Marosvölgyi B. Thermal analysis of energy crops. Part I. *17th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis 2006*, közlésre elfogadott abstract.
- [11] Khalil R. A., Várhegyi G., Haar S., Grønli M. G.: CO₂ Gasification of biomass chars. A kinetic study. *17th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis 2006*, közlésre elfogadott abstract.
- [12] Mészáros E., Khalil R. A., Grønli M. G. Jakab E., Blazsó M., Mohai I., Marosvölgyi B.: Thermal analysis of energy crops. Part II. *17th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis 2006*, közlésre elfogadott abstract.
- [13] Oudia A., Mészáros E., Simões R., Queiroz J., Jakab E.: Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of *Eucalyptus globulus* kraft pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2006**, közlésre benyújtva. (I₂₀₀₄: 1.352)
- [14] Várhegyi G.: Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics. *17th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis 2006*, közlésre elfogadott abstract.
- [15] Várhegyi G., Mészáros E., Antal, M. J., Jr., Bourke J., Jakab E.: Combustion kinetics of corn cob charcoal and partially demineralized corn cob charcoal in the kinetic regime. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, közlésre benyújtva. (I₂₀₀₄: 1.424)