

"Természetes és mesterséges polimer hulladékok együttes pirolízise"

című OTKA pályázat szakmai záróbeszámolója

Témavezető: Novákné Czégény Zsuzsanna

OTKA nyilvántartási szám: K 83770

Összes megítélt támogatás: 6 000 ezer Ft

1. Bevezetés

A pályázat keretében különböző eredetű biomassza és műanyag hulladékok hőbomlását vizsgáltuk. Keverék minták esetén figyelmet fordítottunk az egyes komponensek szerepének megismerésére a hőbomlás folyamatában, és a környezetre vagy egészségre káros komponensek azonosítására. Az eredetileg tervezetthez képest a megvizsgált minták körét bővítettük annak érdekében, hogy a hőbomlási folyamatokat jobban megérthessük. Katalizátorok jelenlétében történő pirolízis kísérleteket is végeztünk műanyag, biomassza és vegyes (biomasszát és műanyagot is tartalmazó) hulladék anyagok esetében azért, hogy a hőbomlás során a pirolízis folyamatát a lehető legértékesebb termékek keletkezésének irányába vezessük.

2. Halogéntartalmú hulladékok hőbomlása műanyag és biomassza keverékekben

Munkánk egyik fő területe a halogéntartalmú hulladékkomponenseknek szerepének megismerésére irányult a pirolízis során. Az eredetileg tervezett klórtartalmú polimer, a poli(vinil-klorid), (PVC) mellett más lehetséges halogéntartalmú hulladékkomponens, a brómtartalmú égésgátlók között legnagyobb mennyiségben használt tetrabróm-biszfénol-A egységekből felépülő brómozott epoxi oligomer (BrEpoxy) komponens szerepét is vizsgáltuk növényi biomassza és műanyag hulladékok termikus bomlására.

2.1 PVC és BrEpoxy hőbomlása műanyag keverékekben

Különböző összetételű akrilnitril-butadién-sztirol terpolimer (ABS), polietilén-tereftalát (PET) és PVC keverékek valamint polimer – brómozott epoxi oligomer égésgátló keverékek hőbontását végeztük inert atmoszférában. A keletkező pirolízisolvaj összetételét on-line adagolással GC-MS technikával vizsgáltuk, a minőségi analízis során a halogéntartalmú komponensek azonosítására különös figyelmet fordítottunk. A bomlástermékek között több mint 40 halogéntartalmú szerves vegyületet azonosítottunk. A brómozott epoxi égésgátló hőbomlása során brómozott fenolok valamint mono-, di- és tribróm-biszfénol-A keletkezik, melyek közismerten toxikus vegyületek. Az égésgátló PVC-vel történő együttes pirolízisének hőbomlástermékei között számos olyan „vegyes” halogéntartalmú szubsztituált fenol és biszfénol-A terméket találtunk az elsődleges, csak brómot tartalmazó bomlástermékekkel összemérhető mennyiségben, amelyek klórt és

brómot is tartalmaznak. Feltételezhetően az égésgátló hőbomlásakor a fenol gyűrűről bróm leszakadásával keletkező gyök a gyors felfűtés során a PVC láncról leszakadó klór gyökkel rekombinálódva stabilizálódik. A vegyes halogéntartalmú komponensek azonosítása különös jelentőségű, mivel keletkezésük polimerhulladékok pirolitikus hőbomlása során nem volt ismert az irodalomból. Az eredmények felhívják a figyelmet arra, hogy a PVC-t és brómozott égésgátlót is tartalmazó hulladékok újrahasznosítása során további egészségre káros anyagok keletkezhetnek. A polimerkeverékek pirolízisének eredménye alapján úgy találtuk, hogy a hulladékokban jelen lévő halogéntartalmú komponensek közül a PVC-ből felszabaduló klór és a brómozott epoxi oligomer égésgátlóról lehasadó bróm a hőbomlás során analóg reakciók révén épül be a bomlás folyamán keletkező szerves molekulákba.

A polimerkeverékek lassú felfűtés során történő hőbomlását TG/MS technikával vizsgáltuk. Megfigyeltük, hogy az egyes komponensek lényegesen módosítják egymás hőstabilitását. Megállapítottuk, hogy a PVC hőbomlásának első lépését – a hidrogén-klorid eliminációját és a benzol képződését – mindkét vizsgált polimer elősegíti. A különböző összetételű polimerkeverék minták TG és a komponensek jellemző fragmenseinek MS iongörbéi alapján megállapítottuk, hogy a brómozott epoxi oligomer égésgátló elősegíti az ABS és a PET termikus bomlását is. Valószínűleg a brómozott epoxi oligomer hőbomlásakor leszakadó bróm gyök iniciálja az ABS és PET polimerek hőbomlását alacsonyabb hőmérsékleten.

A témában elért eredményeket szóbeli előadás és konferencia proceedings [13] formában mutattuk be, valamint a Journal of Analytical and Applied Pyrolysis folyóiratban publikáltuk [1].

2.2 PVC és BrEpoxy hőbomlása növényi biomassza anyagok jelenlétében

Mindkét halogéntartalmú hulladékkomponens (a PVC és az égésgátlóként széles körben használt brómozott epoxi oligomer (BrEpoxy)) szerepét vizsgáltuk a biomassza hulladékok termikus bomlása során is. Biomasszaként egy lombhullató (bükk) és egy tűlevelű (fenyő) fa anyagot választottunk. A biomasszát alkotó komponensek szerepének megértéséhez tűlevelű- és lombhullató fa ligninjének, valamint cellulóznak a PVC-vel és BrEpoxy égésgátlóval alkotott keverékeit vizsgáltuk lassú és gyors pirolízissel. A keletkező pirolízisoldaj összetételének minőségi elemzése során különös figyelmet fordítottunk a halogéntartalmú szerves komponensek azonosítására. A fát vagy lignint és PVC-t illetve BrEpoxy égésgátlót is tartalmazó keverékek hőbomlásakor azt tapasztaltuk, hogy a keletkező brómmetán illetve klórmetán mennyisége egy nagyságrenddel nő a lignocellulóz hatására mind lassú mind gyors felfűtés során. Megállapítottuk, hogy a megnövekedett metil-halogenid komponensek metil-forrása valószínűleg a lignin fenol szegmenseihez kötődő metoxicsoport, mivel a több metoxicsoportot tartalmazó lombhullató fa- és lombhullató fa ligninjének keverékéből mindig nagyobb mennyiségű metil-klorid keletkezését tapasztaltuk, mint a tűlevelű fa- és a tűlevelű fa ligninjét tartalmazó PVC keverékekből. Ezt a feltételezést alátámasztja az a megfigyelés is, hogy a cellulóz – PVC és a cellulóz – BrEpoxy keverékek hőbomlástermékei között a brómmetán illetve klórmetán mennyisége nem jelentős. TG/MS vizsgálatok segítségével kimutattuk, hogy a metil-

klorid keletkezése valamennyi keverék minta esetén a PVC első bomlási lépésével azonos hőmérsékleten megkezdődik, de a metil-klorid fejlődésének maximuma 30-50°C-al magasabb hőmérsékletre esik a PVC dehidroklórozódási folyamatának maximumához képest.

Megállapítottuk, hogy a cellulóz bomlástermékei közül a levoglükozán, a hidroxiacetaldehid és a hidroxipropanon mennyisége jelentősen csökken, ugyanakkor a keletkező levoglükózenon mennyisége többszörösére nő BrEpoxy hatására. A fa-BrEpoxy keverékek hőbomlástermékei között a cellulóz bomlástermékei esetén nem tapasztaltuk ezt a jelenséget, valószínűleg a fa ligninjének gyökbefogó tulajdonsága védi a cellulózt a BrEpoxy bomlásmódosító hatásától. Hasonló hatásokat tapasztaltunk lassú felfűtés során a cellulóz hőstabilitásának változásában is. A tiszta cellulóz hőstabilitása jelentősen csökken BrEpoxy jelenlétében, és a cellulóz hőbomlása az égésgátló bomlásának hőmérséklettartományába tolódik, ugyanakkor a fa cellulóztartalmának hőstabilitása nem változik.

A biomassza és a PVC együttes pirolízisének vizsgálata során TG/MS mérések segítségével kimutattuk, hogy a PVC első bomlási lépését a fa komponensek jelenléte elősegíti, a benzol és a hidrogén-klorid fejlődésének kezdete és maximuma is 15-20°C-kal alacsonyabb hőmérsékletre tolódik a fenyő és bükk – PVC keverékek esetén. Nem tapasztaltuk ezt a hatást sem a cellulóz sem a lignin – PVC keverékek esetén, így valószínűsíthető hogy a fa ásványianyag tartalma okozza ezt a hatást. Megfigyeltük, hogy a brómozott égésgátló és a PVC biomassza anyagokkal történő együttes pirolízise során analóg folyamatok játszódnak le.

Az eredményekből két publikáció jelent meg [2,3] referált folyóiratban, valamint egy poszter [14], egy angol nyelvű előadás és proceedings [17] és egy magyar nyelvű előadás [18] készült.

3. Fa – hőre keményedő műanyag kompozitok hőbomlástermékeinek vizsgálata

A pályázat eredeti munkaterve szerint a hulladék bútorkompozit hőbomlásának modellezéséhez faipari kompozit termékek termikus tulajdonságait tanulmányoztuk. A hazai furnérgyártás alapanyag-felhasználását figyelembe véve, a hulladék bútorkompozitok pirolitikus újrahasznosíthatósága témakörben karbamid-formaldehid gyanta – nyárfakompozit anyagok hőbomlását vizsgáltuk lassú és gyors felfűtés során. Megállapítottuk, hogy a karbamid-formaldehid gyanta hőbomlásakor számos környezetre és egészségre ártalmas nitrogéntartalmú vegyület képződik (pl.: hidrogén-cianid, izociánsav, metil-izocianát), azonban ezeknek a termékeknek a mennyisége már az 1:10 (gyanta:fa) arányú kompozit mintáknál is az általunk alkalmazott pirolízis-GC/MS módszer kimutatási határa alatt van. Az általunk vizsgált, a gyakorlatban használt furnér termékek ennél kisebb arányban tartalmazzák a gyantát, és hőbomlástermékeik között az adott nitrogéntartalmú komponensek mennyisége az alkalmazott pirolízis-GC/MS módszerrel nem mutatható ki, ezért ezzel a témával részletesebben nem foglalkoztunk tovább, helyette a biomassza és műanyag hulladék minták körét bővítettük, és katalitikus pirolízis kísérleteket végeztünk.

4. Hulladékok pirolízise és katalitikus pirolízise

Annak érdekében, hogy a hőbomlás során a pirolízis folyamatát a lehető legértékesebb termékek keletkezésének irányába vezessük, a hulladékok termikus tulajdonságainak vizsgálata mellett katalizátorok jelenlétében történő pirolízis kísérleteket kezdtünk el.

4.1 Nitrogén- és oxigéntartalmú műanyagok katalitikus pirolízise

A pirolízis folyamatának katalizátorral történő módosítása témakörében savas zeolit katalizátorok termékmódosító hatását vizsgáltuk különböző poliamidok és poliuretánok esetén.

Megállapítottuk, hogy a katalizátorként alkalmazott Y zeolitok jelentős mértékben befolyásolják a polimerek hőbomlási folyamatait és a termékösszetételt; segítségükkel a poliamidok pirolízisolajának N-tartalma jelentősen csökkenthető. A zeolitok krakkoló és aromatizáló hatása 500 °C-on jobban érvényesül, mint 400 °C-on. Az eredmények arra is rávilágítottak, hogy Y zeolit katalizátorok alkalmazása révén polimer hulladékokból értékes vegyipari alapanyagok szelektív kinyerésére is lehetőség nyílhathat. Megfigyeltük, hogy NH₄Y zeolit katalizátor mellett az általunk vizsgált észter alapú poliuretán fő bomlásterméke a hexán-dinitril, ami kizárólag katalizátor alkalmazásakor jelenik meg a termékelegyen. Az NH₄Y zeolit katalizátor a PA6,6 hőbomlása során is elősegíti a hexán-dinitril keletkezését.

Megfigyeltük, hogy NH₄Y zeolit jelenlétében a poliéterek és poliészterek hőbomlása csak az éter és észtercsoportok átalakulását követő láncszakadásokra szorítkozik, ezáltal a termékeloszlás néhány vegyületre egyszerűsödik. Mintegy 1:1 arányú NH₄Y zeolit - polimer keveréket pirolizálva a poliéterek alkilén-oxid monomer egységeiből alkilaldehid vagy 5-6 atomos ciklikus éter képződik, a poliészterek alkándiol szegmenséből alkadién, a dikarboxialkán vagy dikarboxi-aromás szegmenseiből pedig alkándinitril, illetve aromás dinitril képződik. Az eredmények alapján az ammonium-Y zeolitot új termokemolízis reagensnek javasoltuk, amely kiválóan alkalmas a különböző poliéter és poliészter anyagok azonosítására termokemolízis-GC/MS technika segítségével.

Az eredményekből 3 cikk [4-6] jelent meg nemzetközi folyóiratokban, továbbá egy angol [15] és egy magyar nyelvű [19] előadást és egy posztort [16] mutattunk be.

4.2 Háztartási műanyag és vegyes hulladék keverékek pirolízise és katalitikus pirolízise

A háztartási hulladék legjelentősebb műanyag és biomassza komponenseiből (PE, PP, PET, újságpapír, kartonpapír és fa) készült műanyag és vegyes műanyag – biomassza keverék minták hőbomlását vizsgáltuk és különböző katalizátorok (HZSM-5 és NiMo) hatását teszteltük a keverékek termikus tulajdonságaira valamint a keletkező termékelegyen összetételére. Megfigyeltük, hogy lassú felfűtés mellett (20°C/perc) a csak műanyagot tartalmazó keverék minta hőbomlása HZSM-5 katalizátor jelenlétében mintegy 200°C-al alacsonyabb hőmérsékletre tolódik. Ez a katalitikus hatás biomasszát is tartalmazó keverékekben erősen gátolt. A gátló hatás megértése érdekében a biomassza komponenseit, cellulózt és lignint tartalmazó műanyag keverék mintákat is vizsgáltunk. Megállapítottuk, hogy már 15% cellulóz, vagy 10% lignin

jelenléte a keverékben jelentősen gátolja a HZSM-5 katalizátor aktivitását lassú felfűtés mellett, kis hőmérsékleten.

Az eredményekből eddig három poszter [20, 24, 26] és egy proceedings [7] készült, nemzetközi folyóiratban történő publikálása folyamatban van.

4.3 Olajmentesített alga pirolízise és katalitikus pirolízise

Egy növényi biomassa hulladék, az olajmentesített alga pirolitikus és katalitikus pirolitikus hasznosítási lehetőségeinek vizsgálatát kezdtük el magyar-indiai TÉT pályázat keretében. Két mezopórusos szilícium-dioxid katalizátor (SBA-15 és FSM-16) hatását vizsgáltuk az alga hőbomlására és a keletkező pirolízis olaj összetételére. Megállapítottuk, hogy az SBA-15 katalizátor hatására jelentősen nő a keletkező gáztermékek aránya és egyúttal csökken a visszamaradó szilárd anyag mennyisége. Mindkét vizsgált katalizátor elősegítette az alifás alkán és alkén termékek keletkezését, ugyanakkor visszaszorította a fenol és származékainak mennyiségét a keletkező pirolízisolajban.

Az eredményeket eddig poszteren és proceedings formájában [8] mutattuk be.

4.4 Gumihulladék minták pirolízise

Két nagy mennyiségben rendelkezésre álló nem autógumi gumihulladék (gumitömlő és gumi öntési hulladék) termikus hasznosíthatóságát vizsgáltuk a BME Energetikai Gépek és Rendszerek tanszékével együttműködésben. A projekt részben a gumihulladék fluid ágyas égetőberendezésben történő hasznosításához kapcsolódott, és annak lehetőségeit és korlátait vizsgálta. TG/MS mérések segítségével megállapítottuk, hogy a hőbomlás két egymástól elkülönülő lépésben megy végbe, a 150-350°C-os és a 350-550°C-os hőmérséklettartományokban. A gumi adalékanyagainak kipárolgása 130-150°C-os hőmérsékleten elindul, ami azt jelzi, hogy ez a folyamat már az égetőberendezés betápláló egységében megkezdődik. A klór- és nitrogéntartalmú anyagok jellemzően az első bomlási lépésben szabadulnak fel, melyek a gumi adalékanyagaiból erednek. A második bomlási lépcsőben a gumi elasztomer anyaga bomlik, melynek fő termékei a gumitömlő esetén a butadién, izoprén, sztirol és izobutén, az öntési hulladék esetén pedig a butadién, izoprén, sztirol és akrilnitril.

Az eredményeket egy folyóirat cikkben [12] foglaltuk össze.

4.5 Biomassa hulladékok alacsony hőmérsékletű pirolízise

A biomassa hulladék újrahasznosítása témában, alacsony hőmérsékletű pirolízis, az ún. torrefaction lehetőségeit és hatását vizsgáltuk jellemzően hazai mezőgazdasági hulladék mintákon. 200-300°C közötti hőmérsékleteken végeztünk kísérleteket inert atmoszférában akác, kukoricaszár, repce-, és búzaszalma mintákon. Megfigyeltük, hogy a lágyszárú növények magas alkáliion-tartalma alacsony hőmérsékleten is jelentősen katalizálja mind a cellulóz, mind a lignin hőbomlását. A cellulóz hőbomlásának sebessége lényegesen gyorsabb a lágyszárú minták esetén. Megállapítottuk, hogy a lágyszárú minták magasabb alkáliion-tartalma a biomassa ligninjében a

leglabilisabb alifás láncvégi hidroximetilcsoportok és az aromás metoxi funkciós csoportok leszakadását segíti elő.

Az eredményeket eddig poszteren [21], szóbeli előadás [23] és proceedings [9] formájában mutattuk be, valamint a Pekkerné Jakab Emma társkutató által írt könyvfejezet [10] is feldolgozza.

5. A bőr termikus tulajdonságainak vizsgálata

A növényi biomasszákon kívül egy állati biomassa, a bőr termikus vizsgálatával is bővítettük a kutatómunkát. Magyar-román TÉT pályázat keretében savas és lúgos előkezeléseknek a bőr termikus és kémiai szerkezeti tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgáltuk és hasonlítottuk össze több száz éves, természetes úton degradálódott múzeumi bőrmintákkal. Megállapítottuk, hogy a lúgos előkezelés a természetes öregedés folyamatához hasonló módon változtatja meg a bőr cserzőanyagának struktúráját. Bár a munka során elsődleges célunk nem a hulladék bőr pirolitikus hasznosíthatóságának feltérképezése volt, a kapott eredményeket és tapasztalatokat ezirányú kutatómunkánk során is hasznosítjuk.

Az eredményeket egy folyóiratcikkben [11] foglaltuk össze.

6. A projekt megvalósulása során történt személyi és is futamidőbeli változások

A pályázat eredményei a pályázat benyújtásakor tervezett társkutatók közös munkájával valósult meg. 2013 szeptemberétől Barta-Rajnai Eszter PhD hallgatóként csatlakozott csoportunkhoz, az ő felvételét a projektbe kértük az OTKA Műszaki és Természettudományi Kollégiumától, melyet a kollégium engedélyezett.

A pályázat eredetileg tervezett 4 éves futamidejének 9 hónappal történő meghosszabbítását kértük, melyre az engedélyt megkaptuk. A hosszabbítási kérelem oka részben a publikáció elhúzódása, részben intézetünk 2013/14 évben a Pusztaszeri úti telephelyéről az MTA TTK új épületébe történő költözése volt.

7. Publikáció

A pályázat eredményeiből 12 tudományos közlemény született, melyből 8 nemzetközi referált folyóiratban megjelent cikk (összesített IF: 25.929), és egy könyvfejezet. A folyamatban lévő munkák eredményeinek egy részét eddig 3 konferenciakiadványban mutattuk be, nemzetközi tudományos folyóiratban történő publikálásuk folyamatban van.

A pályázat eredményeiből született publikációk:

(Azok a proceedings-ek, melyekben megjelent eredményeket azóta folyóiratcikkben publikáltuk, itt nem, csak a konferencia előadások és posztterek felsorolásánál szerepelnek.)

1. Czégény Zs, Jakab E, Blaszó M, Bhaskar T, Sakata Y: *Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds*, J. Anal. Appl. Pyrol. 96: 69-77, 2012
2. Czégény Zs, Jakab E, Blaszó M: *Pyrolysis of wood, cellulose, lignin–brominated epoxy oligomer flame retardant mixtures*, J. Anal. Appl. Pyrol. 103: 52-59, 2013
3. Czégény Zs, Jakab E, Bozi J, Blaszó M: *Pyrolysis of wood-PVC mixtures. Formation of chloromethane from lignocellulosic materials in the presence of PVC*, J. Anal. Appl. Pyrol. 113: 123-132, 2015
4. Bozi J.; Blaszó M.: *Catalytic thermal decomposition of polyamides and polyurethanes mixed with acidic zeolites*, J. Anal. Appl. Pyrol. 97: 189-197, 2012
5. Blaszó M.; Bozi J.: *Ammonium Y zeolite applied as a thermochemolysis reagent for identification of polyethers and polyesters*, J. Chrom. A, 1271 (1): 217-220, 2013
6. Bozi J; Mihályi M. R; Blaszó M: *Study on temperature dependence of catalytic thermal decomposition of polyamides and polyurethanes mixed with acidic zeolites*, J. Anal. Appl. Pyrol. 101, 103-110, 2013
7. Barta-Rajnai E, Bozi J, Sebestyén Z, Blaszó M, Jakab E, Miskolczi N, Czégény Zs.: *Catalytic pyrolysis of mixtures modeling municipal waste*, 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, 2015. szeptember 7-10., Leoben (Austria)
8. 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, Proceedings, 2015. szeptember 7-10., Leoben (Austria)
9. 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, Proceedings, 2015. szeptember 7-10., Leoben (Austria)
10. Jakab E: *Analytical techniques as a tool to understand the reaction mechanism*, in: Recent Advances in Thermoanalytical Conversion of Biomass; Eds: A. Pandey; T. Bhaskar; M. Stöcker; R. Sukumaran (Elsevier); pp: 75-108, 2015

11. Sebestyén Z, Czégény Zs, Badea E, Carsote C, Şendrea C, Barta-Rajnai E, Bozi J, Miu L, Jakab E: *Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment*, J. Anal. Appl. Pyrol. 115: 419-427, 2015
12. Szentannai P; Bozi J; Jakab E; Ósz J; Szűcs T.: *Towards the thermal utilisation of non-tyre rubbers – Macroscopic and chemical changes while approaching the process temperature*, Fuel 156: 148-157, 2015

Konferencia előadások és poszterek:

13. Czégény Zs, Jakab E, Bhaskar T., Sakata Y.: *Pyrolysis of halogen containing polymer mixtures*, 6th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, 2011. október 5-7, Spanyolország, Toledo (szóbeli előadás és proceedings)
14. Czégény Zs, Jakab E, Blaszó M.: *Pyrolysis of wood, cellulose, lignin-brominated epoxy oligomer flame retardant mixtures*, 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. május 20-25, Linz, Ausztria (poszter)
15. Blaszó M, Bozi J: *Pyrolysis products of condensation polymers mixed with Y-zeolites*, 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. május 20-25, Linz, Austria (szóbeli előadás)
16. Bozi J, Blaszó M, Szegedi Á: *Catalytic pyrolysis of polyamides and polyurethanes in the presence of Y zeolites*, 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. május 20-25, Linz, Austria (poszter)
17. Czégény Zs, Jakab E, Blaszó M.: *Pyrolysis of wood-, cellulose-, lignin – PVC mixtures*, 7th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, 2013. október 23-26, New Delhi, India (szóbeli előadás és proceedings)
18. Czégény Zs, Jakab E, Blaszó M: *Halogénezett szerves vegyületek keletkezése hulladékok pirolitikus újrahasznosítása során*, 1. Környezetkémiai Szimpózium, 2012. október 11-12, Mátraháza (szóbeli előadás)
19. Bozi J, Blaszó M: *Nitrogéntartalmú polimerek katalitikus pirolízise zeolit_katalizátorok jelenlétében*, 1. Környezetkémiai Szimpózium, 2012. október 11-12, Mátraháza (szóbeli előadás)
20. 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, 2014. május 19-23, Birmingham, UK (poszter)

21. Czégény Zs, Rajnai E, Sebestyén Z., Bakos G., Jakab E.: *Torrefaction study of some typical Hungarian biomass waste material*, 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. május 19-23, Birmingham, UK (poszter)
22. Blaszó M, Bozi J, Czégény Zs, Jakab E: *Study on complex macromolecular systems by analytical pyrolysis*, 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. május 19-23, Birmingham, UK (szóbeli előadás)
23. Czégény Zs: *Conversion of Biomass and Biomass Based Waste Materials by thermal methods*, Green Energy Forum, 2014. június 19, Veszprém (szóbeli előadás)
24. Barta-Rajnai E, Bozi J., Blaszó M., Miskolczi N., Jakab E., Czégény Zs.: *Biomassza – műanyag keverékek hőbomlása HZSM-5 és Ni-Mo katalizátorok jelenlétében*, Oláh György Doktori Iskola XII. Konferenciája, 2015. február 05.
25. Barta-Rajnai E, Sebestyén Z, Bozi J, Jakab E, Czégény Zs.: *Thermal decomposition of biomass components under torrefaction*, 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials 2015. szeptember 7-10, Leoben, Austria (szóbeli előadás)
26. Sebestyén Z, Barta-Rajnai E, Bozi J, Blaszó M, Jakab E, Miskolczi N, Czégény Zs: *Catalytic pyrolysis of mixtures modeling municipal waste – statistical evaluation of pyrolysis data* 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials 2015. szeptember 7-10, Leoben, Austria (poszter)