

# S U O

Vol. 30

1979, N:o 1

5. 4. 1979

Julkaisija — Publisher:  
 SUOSEURA — FINNISH PEATLAND SOCIETY  
 Toimituskunta — Editorial board:  
 Kimmo Tolonen (puh.joht. — chairman), Erkki Ahti,  
 Hannu Mannerkoski, Eino Lappalainen,  
 Jukka Laine (päätoimittaja — editor)

Toimitus — Office:  
 Unionink. 40 B  
 00170 Helsinki  
 Finland

Tilauhinta, 32 mk  
 Subscription price  
 32 Finnish marks

Kirjoituksia lainattaessa pyydetään mainitsemaan lehden nimi

Jouni Tummavuori<sup>1)</sup>

Suo 30, 1979 (1): 1—5

Hannu Venäläinen<sup>1)</sup> & Timo Nyrönen<sup>2)</sup>

## TERMOGRAVIMETRIAN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET POLTTOAINE- TUTKIMUKSISSA OSA IV PAINEEN ALENTAMISEN VAIKUTUS PYROLYYSIIN

### THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH PART IV THE EFFECT OF THE REDUCED PRESSURE ON THE PYROLYSIS

Artikkelisarjamme tässä osassa tarkastelemme pyrolysoitumista alennetussa paineessa, mikä täydentää kotimaisten polttoaineiden pyrolyysin kokonaiskuvaa. Tämä on mahdollistanut vertailujen tekemistä kotimaisten polttoaineiden pyrolyysistä ja käytetyistä tutkimusmenetelmistä.

Tutkimusnäytteinä ovat olleet kotimaiset energialähteet paju (*Salix*), leppä (*Alnus*), koivu (*Betula*), palaturve sekä märkähiilletty turve. Vertailunäytteenä olemme edelleen käyttäneet selluloosaa (Merck N:o 2330). Tutkimuslaitteet ja näytemäärät ovat olleet samat kuin aiemmin. (Tummavuori ja muut 1978). Käytetty paine on ollut noin 20—30 mmHg, joka on johtunut näytetilan huuhteluun käytetystä kaasusta.

Aktivoitumisenergiat on laskettu yhtälöllä (Broido 1969, Horowitz 1963)

$$\ln \ln (l/y) = \frac{E^*}{RT_s^2} q + \text{vak. ja} \quad (1)$$

$$\ln \ln (l/y) = \frac{-E^*}{R} \frac{1}{T} + \text{vak.} \quad (2)$$

Frekvenssitekijä on laskettu yhtälöstä (Horowitz 1963)

$$A = \frac{q \times E^*}{RT_s^2 \times e^{-E^*/RT_s}} \quad (3)$$

Kirjoittajien osoitteet — Authors' addresses:

<sup>1)</sup> Kemian laitos, Jyväskylän yliopisto,  
 Kyllikinkatu 1—3, 40100 Jyväskylä 10

<sup>2)</sup> Valtion Polttoainekeskus (Vapo),  
 Yrjönkatu 42, 40100 Jyväskylä 10

ja reaktionopeusvakio yhtälöstä (Broido 1969)

$$k = A e^{-E^*/RT} \quad (4)$$

Laskut on suoritettu tarkoitusta varten laadituilla ohjelmilla, joita on käytetty myös aikaisemmissa tutkimuksissa. (Tummavuori ja muut 1978).

Kuvassa 1 on esitetty näytteiden termogrammit alennetussa paineessa (20–30 mmHg). Taulukossa 1 ovat pyrolysoitumisen alku- ( $T_0$ ), käänne- ( $T_1$ ) ja loppulämpötilat ( $T_2$ ) sekä reagoimisprosentit lämpötilavälillä  $T_0$ – $T_1$ . Samassa taulukossa ovat myös kahdella eri menetelmällä lasketut aktivoitumisenergiat,  $\log k$ :n ja  $\log A$ :n arvot sekä pyrolysoitumattoman aineen määrät painoprosenteina.

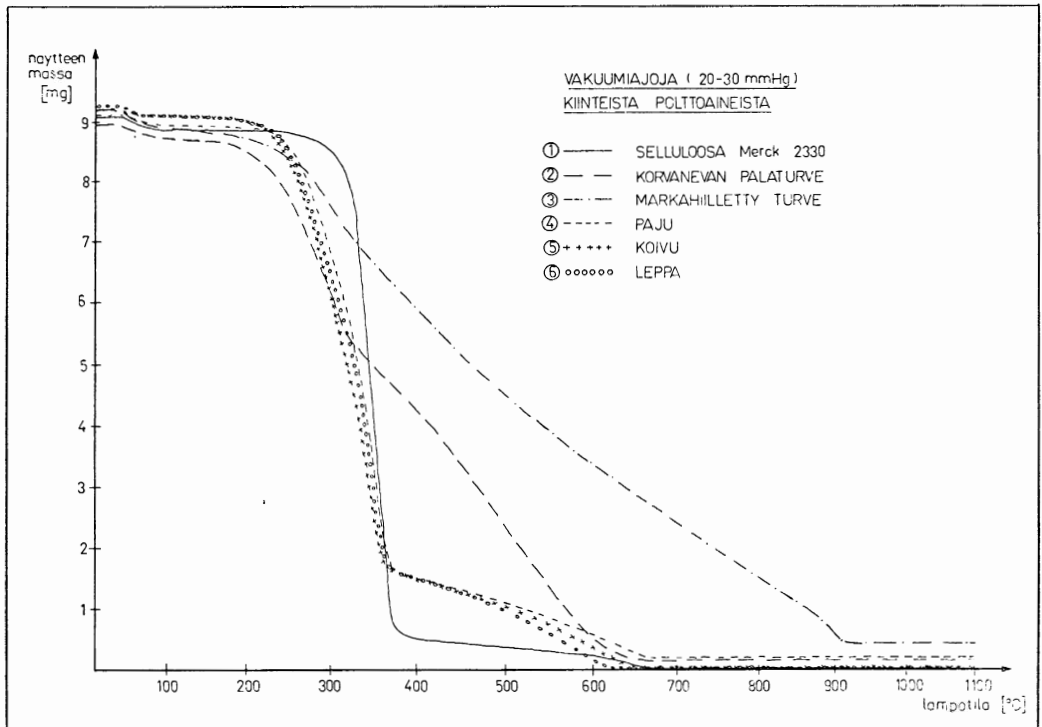
Selluloosa pyrolysoituu alennetussa paineessa lähes yhtä nopeasti kuin työssäkin. Polymeeristen tuotteiden syntyminen on vähentynyt verrattuna typpikaasussa tapahtuneeseen pyrolysoitumiseen, minkä osoittaa kasvanut reagoimisprosentti. Aktivoitumisenergian arvo, 222 kJmol<sup>-1</sup>, on korkea, jos sitä verrataan esim. Murphyn saamaan

arvoon 160 kJmol<sup>-1</sup>, mutta tutkimusolosuhteet poikkesivat huomattavasti tässä työssä käytetyistä, muun muassa Murphyn käyttämä näytemäärä oli 8000 mg. (Murphy 1962, Halpern 1969, Madorsky ja muut 1956).

Paju, leppä ja koivu pyrolysoituvat keskenään samalla tavalla myös alennetussa paineessa. Kun verrataan työssä tapahtuvaan pyrolysoitumiseen, ainoana erona on, että pääreaktiossa reagoimisprosentti on alipaineessa 3–4 prosenttiyksikköä suurempi, joten polymerisoitumista tapahtuu vähemmän alipaineessa.

Palaturpeen pyrolysoitumisessa on havaittavissa kaksi suhteellisen selvää reaktioaluetta kuten seoskaasussakin, mutta reaktiot ovat alipaineessa hitaammat ja reagoimisen lämpötila-alue on laajempi.

Märkähiilletty turve pyrolysoituu huomattavan hitaasti alipaineessa. Verrattaessa esim. palaturpeen reaktioon alkulämpötilat ovat lähes samat ja loppulämpötila märkähiilletyllä turpeella on n. 300 K korkeampi



Kuva 1. Kiinteiden polttoaineiden termogrammeja alennetussa paineessa.

Fig. 1. The thermogrammes of some solid fuels in lowered pressure (20–30 mm Hg).

The curves are numbered as follows:

1. Cellulose (Merck 2330)
2. Sod peat from Korvaneva
3. Wet carbonized peat

4. Willow (Salix)
5. Birch (Betula)
6. Alder (Alnus)

Taulukko 1. Näytteiden  $T_0$ ,  $T_s$ , ja  $T_1$ -lämpötilat (K), reagoimisprosentit ( $100 \times y$ ) sekä kineettisten suureiden arvot alennetussa paineessa (20–30 mm Hg).

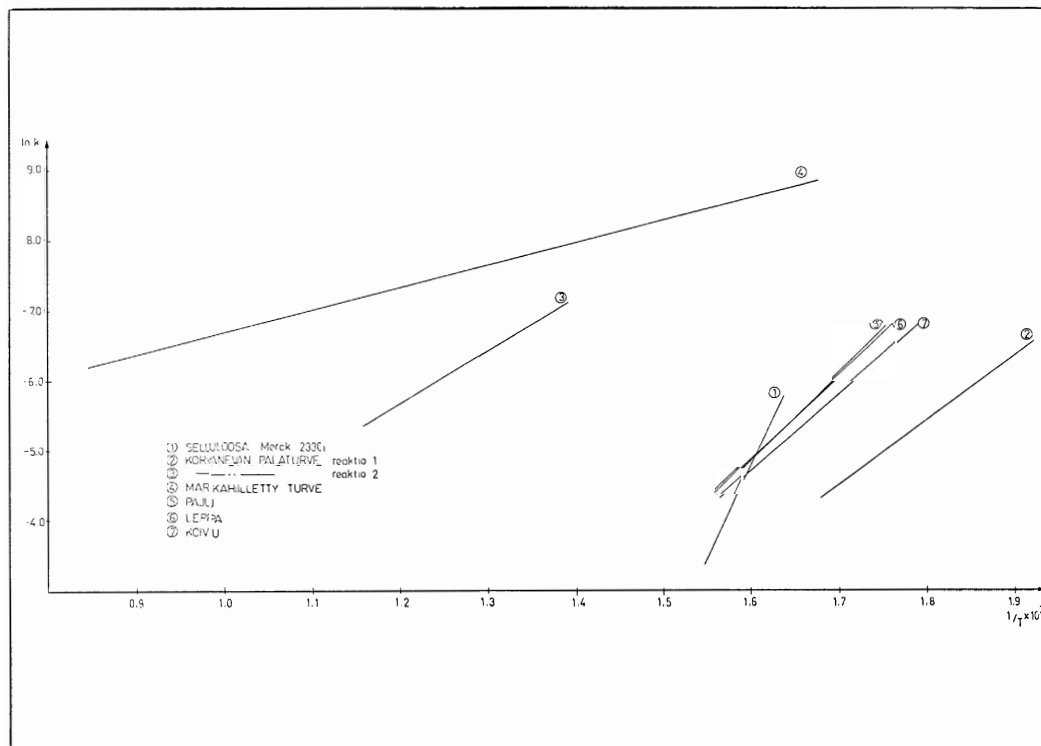
Table 1. The initial ( $T_0$ ), inflection point ( $T_s$ ) and end point ( $T_1$ ) temperatures, the reaction percentages and the values of the kinetic quantities of the reactions of the samples in lowered pressure (20–30 mmHg).

The samples were as follows:

1. Cellulose (Merck 2330)  
2. Willow (Salix)  
3. Alder (Alnus)

4. Birch (Betula)  
5. Sod peat from Korvaneva, reaction 1.  
6. Sod peat from Korvaneva, reaction 2.  
7. Wet carbonized peat

Näyte — Sample	$T_0$ K	$T_s$ K	$T_1$ K	%	$E^*$ kJ · mol <sup>-1</sup> -log k			log A	Jäämä p %
					yht. (1)	yht. (2)	yht. (4)		
1 Selluloosa Merck N:o 2330	527	629	652	92.3	222	222	1.95	16.48	0.00
2 Paju	470	613	644	81.1	100	104	2.26	6.46	2.23
3 Leppä	462	612	641	80.9	96	100	2.28	6.09	0.55
4 Koivu	465	604	641	81.4	90	92	2.30	5.60	0.22
5 Korvanevan palaturve reaktio 1	419	559	602	39.7	76	77	2.31	4.87	
6 Korvanevan palaturve reaktio 2	620	786	920	54.4	63	63	2.69	1.47	1.66
7 Märkähiilletty turve	429	853	1193	95.1	26	27	3.14	(-1.525)	4.88



Kuva 2. Eräiden kiinteiden polttoaineiden reaktionopeusvakioiden luonnollinen logaritmi versus  $1/T$  alennetussa paineessa.

Fig. 2.  $\ln k$  vs  $1/T$  of some solid fuels in lowered pressure.

The numbering is as follows:

1. Cellulose (Merck 2330)  
2. Sod peat from Korvaneva, reaction 1.  
3. Sod peat from Korvaneva, reaction 2.  
4. Wet carbonized peat

5. Willow (Salix)  
6. Alder (Alnus)  
7. Birch (Betula)

kuin palaturpeella, joten märkähiilto muuttuu oleellisesti turpeen pyrolysoitumisominaisuuksia.

Alipaineella on huomattava vaikutus pyrolysoitumiseen, sillä tuolloin estyy osa polymeeroitumisesta sekä koksautuminen. Lämpötilaan 650 K asti pyrolysoituminen näyttää tapahtuvan kuin työssä, mutta tämän jälkeen alipaineessa ei tapahdukaan koksautumista, vaan terminen hajoaminen jatkuu, kunnes kaikkien näytteiden jäämäprosenttien mukaan jäljelle jää määrä, joka vastaa lähinnä seoskaasussa saatuja tuhkapitoisuuksia. On ilmeistä, että pyrolysoituvan aineen raekoolla on huomattava merkitys alipaineessa pyrolysoitaessa, mihin viittaa myös kirjallisuudessa esiintyvien tulosten epäyhtenäisyys. (Murphy 1962, Patzak 1972, Halpern 1969, van Krevelen 1961, Madorsky ja muut 1956).

Tutkitut aineet ovat monen orgaanisen yhdisteen seoksia, joiden koostumus tai edes keskimääräinen molekyyli massa ei ole tunnettu. Laskumenetelmät, joita olemme käyttäneet, perustuvat suhteellisen pitkälle vietyihin approksimaatioihin ja pätevät lähinnä yksinkertaisille, rakenteeltaan tunnettujen yhdisteiden reaktioille. Niiden soveltumista reaktioille, joita ei tarkasti tunneta, kritisoidaan voimakkaasti väittäen, että ky-

symys on vain laskumenetelmien tarkastelusta.

Jos suoritamme määritykset samoissa olosuhteissa ja tulkitsemme tulokset pseudovakioiksi, joiden tarkkaa fysikaalis-kemiallista merkitystä emme täysin tiedä, koska käsitettä mooli ahtaassa mielessä ei näille aineille voida soveltaa, niin näillä vakioilla on kuitenkin merkitys aineiden keskimääräisiä pyrolyysiominaisuuksia selvitettäessä sekä tässä mielessä toisiinsa verrattaessa.

Laskimme myös eräiden reaktioiden aktivoitumisen entropian ja entalpian arvot, jotka suuruusluokaltaan vastasivat tyypillistä ensimmäisen kertaluvun reaktiota. Niiden fysikaalis-kemiallista merkitystä on vielä vaikeampi täsmentää kuin aktivoitumisenergian ja reaktionopeusvakion arvoja.

Eräs epävarmuustekijä on myös reaktioiden alku- ja varsinkin loppulämpötilan määrittäminen, koska kysymyksessä on aina usean yhdisteen seos, mutta määrittämisessä on pyritty yhdenmukaisuuteen vertailukelpoisten tulosten saamiseksi.

Koska orgaanisen aineen pyrolysoituminen tapahtuu täydellisesti alipaineessa, niin tällä on ilmeisesti merkitystä jatkojalostusprosesseja kehitettäessä.

#### KIRJALLISUUSVIITTEET

- Broido, A. 1969. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data. — *J. Polymer Sci. A2*, vol. 7; 1761—1773.
- Halpern, Y. ja Patai, S. 1969. Pyrolytic Reactions of Carbohydrates. Part VII. Simultaneous DTA-TGA Study of the Thermal Decomposition of Cellulose in Vacuo. — *Israel J. Chem.* 7; 691—696.
- Horowitz, H. H. ja Metzger, G. 1963. A New Analysis of Thermogravimetric Traces. — *Anal. Chem.* 35; 1464—1468.
- van Krevelen, D. W. 1961. — in *Coal*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1961; 284—286.
- Madorsky, S. L., Hart, V. E. ja Stras, S. 1956. Pyrolysis of Cellulose in a Vacuum. — *J. Research Natl. Bur. Standards* 56; 343—354.
- Murphy, E. J. 1962. Thermal Decomposition of Natural Cellulose in Vacuo. — *J. Polymer Sci.* 58; 649—665.
- Patzak, W. 1972. Zur Theorie des Brandgeschehens von Holz. — *VDI-Forschungsheft* 552; 1—51.
- Tummavuori, J., Venäläinen, H. ja Nyrönen, T. 1978. Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa II. Eri turvelajien pyrolyysin kinetiikasta. *Suo* 29 (3—4): 59—67.
- Tummavuori, J., Venäläinen, H. ja Nyrönen, T. 1978. Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa III. Kiinteiden polttoainien pyrolyysin kinetiikan vertailua. *Suo* 29 (5): 99—104.

## SUMMARY

THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH.  
PART IV.

## THE EFFECT OF THE REDUCED PRESSURE ON THE PYROLYSIS.

In this article we survey the pyrolysis of some solid domestic fuels in the lowered pressure, which completes the picture of the pyrolysis. Also, the possible comparison between the pyrolysis of the domestic fuels and the research methods have been rendered. The lowered pressure has a significant effect on the pyrolysis, because part of the polymerization and the coking are hindered. Up to the 650 K the pyrolysis seems to occur as in the nitrogen gas but thereafter no coking appears but the thermal decomposition proceeds. The remaining part of the reaction equals to the ash amount obtained after the reaction in the mixed gas. It is also obvious, that the particle size plays an important role in the pyrolysis in the lowered pressure. This can be seen from the inconsistent results presented in the literature.

The substances under investigation are mixtures of several organic compounds whose composition or even an average molecular mass is unknown. The calculation methods employed here are based on the approximations which are valid for the simple reactions of the compounds with known structures. Their application to the unknown reactions is strongly criticized.

If we perform the measurements in equal conditions and interpret the results as pseudo constants, they have, however, significance if the average properties of the pyrolysis of different substances are compared.

Finally, since the pyrolysis of the organic matter completely occurs in the lowered pressure, this may have meaning when the refining processes are developed.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CLASSIFICATION  
OF PEAT AND PEATLAND

HYYYTIÄLÄ, FINLAND, SEPTEMBER 17—21, 1979

The symposium organized by the Commission I and the Finnish National Committee of the IPS, will be held at Hyytiälä Forestry Station and at Lammi Biological Station in Finland during September 17-21, 1979. More than 40 contributions have been received and they cover such topics as regionality of mire complex types, classification of site types, peat classifications in various countries, conservation of

peatlands and examples of the long-term and man-made successions in peatlands. Circular 3 contains the details of the programme and is available at the International Peat Society, Bulevardi 31, SF-00180 Helsinki 18, Finland. The Proceedings of the symposium can be ordered from the same address (estimated price 25—30 US Dollars).