

Overview of Activation Energy Values of Selected Fast-growing Tree and Energy Crop Species

Prehľad hodnôt aktivačnej energie vybraných rýchlorastúcich drevín a energetických plodín

Andrea Majlingová^{1*}, Martin Lieskovský², Zuzana Vyhnáliková³

¹ Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, Zvolen, Slovakia, e-mail: majlingova@tuzvo.sk

² Department of Forest Harvesting, Logistics and Ameliorations, Faculty of Forestry, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, Zvolen, Slovakia, e-mail: martin.lieskovsky@tuzvo.sk

³ Institute of Foreign Languages, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, Zvolen, Slovakia, e-mail: vyhnalikova@tuzvo.sk

* Corresponding author: majlingova@tuzvo.sk

Original scientific paper

Received: October 18, 2019; Accepted: December 02, 2019; Published: December 31, 2019

Abstract

To be known the kinetics of combustion reaction of biomass is required not only because of having information and distinguish between different energy potential of wood and crop biomass, but also for biomass pyrolysis modelling purposes. In this paper, there are introduced the values of activation energy, often used often for expression of combustion reaction kinetics, which were calculated for three different fast-growing tree (*Paulownia tomentosa*, *Populus x euroamericana*, *Salix viminalis*) and two different energy crop species (*Arundo donax*, *Miscanthus x giganteus*). The activation energies calculated by different methods showed significant differences, which were caused by application of different approaches to determination of thermal degradation process and different equations for setting the activation energy. Those are still developing to find an approach which will be more appropriate and precise and will exclude the known errors which present methods include. The overall difference of activation energy calculation results was of ∓ 38.46 kJ·mol⁻¹ on average.

Keywords: Activation energy; ASTM-E698-05; Kissinger-Akahira-Sunose; Ozawa-Flynn-Wall;

1 Introduction

In recent years, renewable energy resources have become widely accepted to help solve the world's potential energy crisis. Perspective of the exhaustion of fossil fuels has accelerated the search for new alternative sources of raw materials for industrial and energy use. Another stimulus is also indicative targets set by the EU's renewable sources of energy (RES) that, among other things, assume that RES will provide 20 % of the total energy needs of the EU. These renewable sources should have

1 Úvod

V posledných rokoch sa obnoviteľné zdroje energie stali široko akceptovanými zdrojmi, ktoré môžu napomôcť pri riešení potenciálnej svetovej energetickej krízy. Z hľadiska vyčerpania fosílnych palív sa urýchlilo hľadanie nových alternatívnych zdrojov surovín na priemyselné a energetické využitie. Ďalším stimulom sú aj indikatívne ciele stanovené obnoviteľnými zdrojmi energie EÚ (OZE), ktoré okrem iného predpokladajú, že OZE pokryje 20 % celkových energetických potrieb EÚ.

irreplaceable share of energy from biomass (fast-growing trees and energy crop).

To be known the kinetics of combustion reaction of biomass is required not only because of having information and distinguish between different energy potential of wood and crop biomass, but also for biomass pyrolysis modelling purposes.

In this paper, there are introduced the values of activation energy, often used often for expression of combustion reaction kinetics, which were calculated for three different fast-growing tree (*Paulownia tomentosa*, *Populus x euroamericana*, *Salix viminalis*) and two different energy crop species (*Arundo donax*, *Miscanthus x giganteus*).

2 Material and Methods

The kinetics of the combustion reaction for the biomass samples was described in terms of the activation energy ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculated using three different iso-conversional kinetic methods: Ozawa-Flynn-Wall [1], Kissinger-Akahira-Sunose [2] and ASTM-E698-05 [3]. Those methods application require first to perform the thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses to derive the input parameters for calculating the activation energy.

Application of the Ozawa-Flynn-Wall method requires the TG/DTG curves to be used simultaneously to determine the activation energy values of biomass samples. When applied the Kissinger-Akahira-Sunose method, the peak temperature from the DSC curve and heating rate for several thermal analysis curves must be used, correlated and applied in the activation energy calculation. When applying the ASTM method, the reciprocal of temperatures at which the reaction peaks occur as a function of the logarithm (\log) of respective heating rates are plotted and the parameters entering the activation energy calculation have derived from this plot.

3 Results and discussion

Thermal behaviour of *Miscanthus x giganteus* and *Arundo donax* studied Jeguirim et al. [4]. Thermogravimetric analyses were performed at temperature of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under air atmosphere. The thermal degradation rates in devolatilization and combustion steps, the initial degrada-

Tieto obnoviteľné zdroje by mali mať nenahraditeľný podiel energie z biomasy (rýchlo rastúce dreviny a energetické plodiny).

Je známe, že kinetika spaľovacej reakcie biomasy nie je potrebná len z dôvodu disponovania informáciami a rozlíšení medzi rôznym energetickým potenciálom drevnej a rastlinnej biomasy, ale tiež na účely modelovania pyrolýzy biomasy.

V tomto článku sú uvedené hodnoty aktivačnej energie, ktorá sa často používa na vyjadrenie kinetiky spaľovania, ktoré boli vypočítané pre tri rôzne druhy rýchlo rastúcich drevín (*Paulownia tomentosa*, *Populus x euroamericana*, *Salix viminalis*) a rozličné druhy energetických plodín (*Arundo donax*, *Miscanthus x giganteus*).

2 Materiál a metódy

Kinetika reakcie spaľovania vzoriek biomasy bola opísaná z hľadiska aktivačnej energie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), vypočítanej pomocou troch rôznych izokonverzných kinetických metód: Ozawa-Flynn-Wall [1], Kissinger-Akahira-Sunose [2] a ASTM-E698-05 [3]. Aplikácia týchto metód vyžaduje, aby sa najskôr vykonala termogravimetria (TG / DTG) a diferencná skenovacia kalorimetria (DSC), aby bolo možné odvodiť vstupné parametre na výpočet aktivačnej energie.

Použitie metódy Ozawa-Flynn-Wall vyžaduje, aby sa na stanovenie hodnôt aktivačnej energie vzoriek biomasy použili súčasne krivky TG/DTG. Pri použití metódy Kissinger-Akahira-Sunose sa pri výpočte aktivačnej energie používa maximálna teplota z krivky DSC a rýchlosť zahrievania pre niekoľko kriviek tepelnej analýzy. Pri použití metódy ASTM sa vynesú recipročné hodnoty teplôt, u ktorých sa vyskytujú reakčné vrcholy v závislosti od logaritmu (\log) príslušných rýchlostí zahrievania a z tohto grafu sa odvodí parametre vstupujúce do výpočtu aktivačnej energie.

3 Výsledky a diskusia

Tepelné správanie *Miscanthus x giganteus* a *Arundo donax* študovalo Jeguirim et al. [4]. Termogravimetrické analýzy sa uskutočňovali pri teplote $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v atmosfére vzduchu. Stanovená bola miera tepelnej degradácie v devolatilizačných a spaľovacích krokoch, počiatková

tion temperature, and the residual weight were determined.

Results showed that the initial degradation temperature for *Arundo donax* under air atmosphere was lower than for *Miscanthus x giganteus*. However, the thermal degradation rate was higher for *Miscanthus x giganteus*. Apparent activation energy was calculated as for devolatilization as for char oxidation phase. In the devolatilization phase *Arundo donax* apparent activation energy was of 107.2 kJ·mol⁻¹ and of 253.6 kJ·mol⁻¹ in the char oxidation phase. Apparent activation energy value for *Miscanthus x giganteus* was of 96.4 kJ·mol⁻¹ in the devolatilization phase and of 279.9 kJ·mol⁻¹ in the char oxidation phase.

In our study, the activation energies were calculated for second stage of thermal degradation process. The activation energy of *Arundo donax* was calculated to 115.35 kJ·mol⁻¹ and of *Miscanthus x giganteus* to 102.80 kJ·mol⁻¹, applying the Kissinger-Akahira-Sunose method.

The activation energy of the *Populus sp.* cellulose studied also Liang et al. [5]. For its determination, they applied the Kissinger-Akahira-Sunose method. The mean activation energy value of poplar in their experiments was calculated to 176.20 kJ·mol⁻¹. The activation energy values of *Populus x euroamericana* calculated by the means of four different methods ranged from 119.72 kJ·mol⁻¹ (Kissinger-Akahira-Sunose method) to 209.70 kJ·mol⁻¹ (Ozawa-Flynn-Wall method).

Kinetic parameters, i.e. activation energy (E_a), pre-exponential coefficient (A), rate constant (k) of thermolysis in torrefied and raw willow wood (*Salix viminalis* L.), as well as the effect of thermal modification conditions on the kinetics process was also studied by Walkowiak and Bartkowiak [6]. Samples of raw and torrefied willow wood in a steam atmosphere were analysed. The samples were subjected to thermogravimetric analysis under isothermal conditions. Analyses were conducted in an atmosphere of helium at 270 – 330 °C. TG and DTG curves were recorded. The thermal characteristics of the samples were based on thermogravimetric analysis under dynamic conditions at a temperature of up to 600 °C. Based on the data obtained from the TGA analyses, the kinetic

degradácia a zostatková hmotnosť.

Výsledky ukázali, že počiatočná teplota degradácie pre *Arundo donax* v atmosfére vzduchu bola nižšia ako pre *Miscanthus x giganteus*. Rýchlosť termickej degradácie bola však vyššia pre *Miscanthus x giganteus*. Aktivačná energia bola vypočítaná ako pre devotalizačnú ako aj pre fázu oxidácie uhlíka. Vo fáze devotalizácie bola vypočítaná aktivačná energia pre *Arundo donax* 107,2 kJ·mol⁻¹ a 253,6 kJ·mol⁻¹ vo fáze oxidácie uhlíka. Hodnota aktivačnej energie pre *Miscanthus x giganteus* bola vypočítaná na 96,4 kJ·mol⁻¹ v devotalizačnej fáze a 279,9 kJ·mol⁻¹ vo fáze oxidácie uhlíka.

V našej štúdii sa aktivačné energie počítali pre druhú fázu procesu termickej degradácie. Aktivačná energia pre *Arundo donax* bola použitím metódy Kissinger-Akahira-Sunose vypočítaná na 115,35 kJ·mol⁻¹ a pre *Miscanthus x giganteus* na 102,80 kJ·mol⁻¹.

Aktivačnú energiu celulózy *Populus sp.* študoval tiež Liang a kol. [5]. Na jej určenie použili metódu Kissinger-Akahira-Sunose. Priemerná hodnota aktivačnej energie topola v ich experimentoch bola vypočítaná na 176,20 kJ·mol⁻¹. Hodnoty aktivačnej energie pre *Populus x euroamericana* vypočítané pomocou štyroch rôznych metód sa pohybovali od 119,72 kJ·mol⁻¹ (metóda Kissinger-Akahira-Sunose) po 209,70 kJ·mol⁻¹ (metóda Ozawa-Flynn-Wall).

Kinetické parametre, t.j. aktivačná energia (E_a), pre-exponenciálny koeficient (A), rýchlostná konštanta (k) termolýzy v torefikovanom a surovom vrbovom dreve (*Salix viminalis* L.), ako aj vplyv podmienok termickej modifikácie na kinetický proces študovali aj Walkowiak a Bartkowiak [6]. Analyzovali vzorky surového a torefikovaného vrbového dreva v atmosfére pary. Vzorky boli podrobené termogravimetrickej analýze za izotermických podmienok. Analýzy sa uskutočňovali v atmosfére hélia pri 270 – 330 °C. Zaznamenané boli krivky TG a DTG. Tepelné charakteristiky vzoriek boli založené na termogravimetrickej analýze za dynamických podmienok pri teplote do 600 °C. Na základe údajov získaných z TGA analýz sa vypočítali kinetické parametre. Proces tepelného rozkladu surového a torefikovaného vrbového dreva prebiehal v rámci jedného teplotného rozsahu aktívnej termolýzy.

parameters were calculated. The process of the thermal decomposition of raw and torrefied willow wood takes place within one temperature range of active thermolysis. In the areas of the active thermolysis of the experimental material, two temperatures each were established for the maximum decomposition rate. One, contained within the range of 260 – 269 °C, may be related to the pyrolysis of the carbohydrate compounds of the lignocellulosic materials, while the other, covering the range of 333 – 334 °C, to the thermolysis of the aromatic compounds of the raw material. Moreover, at the above-mentioned temperatures, maximum decomposition rates and percentage mass loss were also established. The kinetics of the thermal decomposition of the willow wood (*Salix viminalis* L.) the raw willow wood lost 77.5 % of its initial mass. Under identical conditions, the mass loss in the torrefied willow wood was in range 72.6 – 76.1 %. The calculated values of activation energy for the tested material (raw and torrefied willow wood) with respect to selected kinetic models were in the range from 138.1 kJ·mol⁻¹ to 227.3 kJ·mol⁻¹. The highest activation energy values were calculated for raw and torrefied willow wood at a temperature of 200 °C in 24 hrs.

In our study, the thermal degradation process of *Salix viminalis* was divided to three stage. The second stage of thermal degradation process, i.e. pyrolysis, took place in the temperature region from 160 °C to 380 °C. In this stage the ash content was 1.9 w% on average, considering the different heating rate used in the thermal analyses. The mass loss values were in range 72.39 – 74.71 %. The activation energy values were in range 113.96 – 193.16 kJ·mol⁻¹, in dependence on the calculation method used.

Jeguirim and Trouvé [7] studied the activation energy of two energy crops: *Arundo donax* and *Miscanthus x giganteus*, in the devotalisation and char oxidation steps. Activation energy for the *Arundo donax* was set to 107.20 kJ·mol⁻¹ and to 96.40 kJ·mol⁻¹ for *Miscanthus x giganteus*. Quite different results achieved Kok and Özgür (2013), who applied the Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger and ASTM methods to calculate the activation energies of *Populus sp.* and *Miscanthus x giganteus* samples. The activation energy values for *Populus* were calculated as follows: by the Ozawa-Flynn-Wall method was

V oblastiach aktívnej termolýzy experimentálneho materiálu sa stanovili dve teploty pre maximálnu rýchlosť rozkladu. Jedna, ktorá sa nachádza v rozsahu 260 - 269 °C, sa môže vzťahovať na pyrolýzu sacharidových zlúčenín lignocelulóзовých materiálov, zatiaľ čo druhá, ktorá pokrýva rozsah 333 - 334 °C, s termolýzou aromatických zlúčeniny dreva. Okrem toho, pri vyššie uvedených teplotách boli tiež stanovené maximálne rýchlosti rozkladu a percentuálny úbytok hmotnosti. Kinetika tepelného rozkladu vrby (*Salix viminalis* L.) surového dreva vrby stratila 77,5 % svojej pôvodnej hmotnosti. Za identických podmienok bola strata hmotnosti v torefikovanom vrbovom dreve v rozmedzí 72,6 - 76,1 %. Vypočítané hodnoty aktivačnej energie pre testovaný materiál (surové a torefikované vrbové drevo), s ohľadom na vybrané kinetické modely, boli v rozsahu od 138,1 kJ·mol⁻¹ do 227,3 kJ·mol⁻¹. Najvyššie hodnoty aktivačnej energie boli vypočítané pre surové a torefikované vrbové drevo pri teplote 200 °C počas 24 hodín.

V našej štúdií bol proces termickej degradácie *Salix viminalis* rozdelený do troch stupňov. Druhá etapa procesu tepelnej degradácie, t. j. pyrolýza, sa uskutočňovala v teplotnej oblasti od 160 °C do 380 °C. V tomto štádiu bol obsah popola v priemere 1,9 hmotnostných %, berúc do úvahy rozdielnu rýchlosť zahrievania použitú pri termických analýzach. Hodnoty úbytku hmotnosti boli v rozsahu 72,39 - 74,71 %. Hodnoty aktivačnej energie sa pohybovali v rozmedzí 113,96 - 193,16 kJ·mol⁻¹, v závislosti od použitej metódy výpočtu.

Jeguirim a Trouvé [7] študovali aktivačnú energiu dvoch energetických plodín: *Arundo donax* a *Miscanthus x giganteus* v krokoch devotalizácie a oxidácie uhlíka. Aktivačná energia pre *Arundo donax* bola stanovená na 107,20 kJ·mol⁻¹ a na 96,40 kJ·mol⁻¹ pre *Miscanthus x giganteus*. Úplne rozdielne výsledky dosiahli Kok a Özgür (2013), ktorí na výpočet aktivačných energií vzoriek *Populus sp.* a *Miscanthus x giganteus* použili metódy Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger a ASTM. Hodnoty aktivačnej energie pre *Populus sp.* boli vypočítané nasledovne: pomocou metódy Ozawa-Flynn-Wall 229,40 kJ·mol⁻¹, Kissingerovou metódou 135,80 kJ·mol⁻¹ a pomocou metódy ASTM 143,2 kJ·mol⁻¹.

of 219.20 kJ·mol⁻¹, by the Kissinger method of 129.20 kJ·mol⁻¹ and by the ASTM method was of 138.1 kJ·mol⁻¹. The *Miscanthus x giganteus* activation energies: by the Ozawa-Flynn-Wall method was of 229.40 kJ·mol⁻¹, by the Kissinger method of 135.80 kJ·mol⁻¹ and by the ASTM method was of 143.2 kJ·mol⁻¹.

In our study the *Arundo donax* reached the activation energy values ranging from 115.35 kJ·mol⁻¹ (Kissinger-Akahira-Sunose method) to 201.75 kJ·mol⁻¹ (Ozawa-Flynn-Wall method). The activation energy values of *Miscanthus x giganteus* were in range 102.80 kJ·mol⁻¹ (Kissinger-Akahira-Sunose method) - 191.50 kJ·mol⁻¹ (Ozawa-Flynn-Wall method).

4 Conclusions

The activation energies calculated by different methods showed significant differences, which were caused by application of different approaches to determination of thermal degradation process and different equations for setting the activation energy. Those are still developing to find an approach which will be more appropriate and precise and will exclude the known errors which present methods include. The overall difference of activation energy calculation results was of \mp 38.46 kJ·mol⁻¹ on average.

Although, those results confirmed the suitability of energy crops to be used as a renewable energy source. Their advantage, compared to woody biomass, are their higher and mostly annual yields with very similar energetic properties.

Acknowledgment

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency, based on the Agreements no. APVV-17-0005 (20%), APVV SK-CN-2017-0018 (20%), VEGA Grant Agency under project VEGA 1/0493/18 (20%) and KEGA Grant Agency under projects KEGA 032PU-4/2018 (20%) and KEGA 013TU Z-4/2017 (20%).

References / Literatúra

[1] Ozawa, T.: A new method of analyzing thermogravimetric data, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965, 38(11), pp. 1881-1886.

V našej štúdií dosiahol *Arundo donax* hodnoty aktivačnej energie v rozmedzí od 115,35 kJ·mol⁻¹ (metóda Kissinger-Akahira-Sunose) do 201,75 kJ·mol⁻¹ (metóda Ozawa-Flynn-Wall). Hodnoty aktivačnej energie *Miscanthus x giganteus* boli v rozmedzí 102,80 kJ·mol⁻¹ (metóda Kissinger-Akahira-Sunose) - 191,50 kJ·mol⁻¹ (metóda Ozawa-Flynn-Wall).

4 Záver

Aktivačné energie vypočítané rozdielnymi metódami ukázali významné rozdiely, ktoré boli spôsobené použitím rôznych prístupov k určeniu procesu termickej degradačnej analýzy a rôznych rovníc na nastavenie aktivačnej energie. Tie sa stále vyvíjajú, aby našli prístup, ktorý bude vhodnejší a presnejší a vylúčia známe chyby, ktoré predstavujú metódy. Celkový rozdiel vo výsledkoch výpočtu aktivačnej energie bol v priemere 38,46 kJ·mol⁻¹.

Tieto výsledky potvrdili vhodnosť použitia energetických plodín ako obnoviteľného zdroja energie. Ich výhodou v porovnaní s drevnou biomasou sú ich vyššie a väčšinou ročné výnosy s veľmi podobnými energetickými vlastnosťami.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (20 %), APVV SK-CN-2017-0018 (20%), grantovou agentúrou MŠVVaŠ VEGA č. projektu 1/0493/18 (20 %) a grantovou agentúrou MŠVVaŠ KEGA č. projektov KEGA 032PU-4/2018 (20%) a KEGA 013TU Z-4/2017 (20%).

- [2] Kissinger, H.E.: Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 1965, 29, pp. 1702-1706.
- [3] ASTM-E698-05. 2018. Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method
- [4] Jeguirim, M., Dorge, S., Trouve, G.: Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: *Arundo donax* and *Miscanthus giganteus*, *Bioresour. Technol.*, 2010, 101, pp. 788-793.
- [5] Liang, F., Zhang, T., Xiang, H. et al.: Pyrolysis characteristics of cellulose derived from moso bamboo and poplar, *J Therm Anal Calorim.*, 2018, 132, pp. 1359-1365.
- [6] Walkowiak, M., Bartkowiak, M.: The kinetics of the thermal decomposition of the willow wood (*Salix viminalis* L.) Exposed to the torrefaction process, *Drewno. Pr. Nauk. Donies. Komunik.*, 2012, 55(187), pp. 37-49.
- [7] Jeguirim, M., Trouvé, G.: Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 2009, 100(17), pp. 4026-4031.