

Omvandling av bränslekväve i en biobränslebädd

Slutrapport för projektet P13085-2
Borås, februari 2006



Jessica Samuelsson och Claes Tullin
SP Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut



Bo Leckner
Chalmers Tekniska Högskola

Sammanfattning

Användning av kväverika bibränslen som energiskog och energigrödor spås stiga i framtiden. Det kommer sannolikt att leda till ökade utsläpp av kväveoxider. I mindre pannor kommer utsläppen antagligen också att öka pga av den allmänna trenden att minska utsläpp av oförbränt på bekostnad av ökade kväveoxidutsläpp. Sekundär rening i mindre pannor är ekonomiskt ohållbart och för att inte utsläppen skall öka från detta segment krävs förändringar i själva förbränningsprocessen. Idag är kunskapen gällande kväveföreningarnas reaktioner i den brinnande gasfasen ovanför bädden relativt god, men vad som sker i själva bränslebädden är desto mer okänt. I detta arbete har därför omvandlingen av bränslekväve i en brinnande bibränslebädd studerats. Arbetet utförs i form av ett doktorandprojekt.

Ett långsiktigt mål med projektet är att utveckla en modell som är kapabel att beskriva kvävet omvandling i en bibränslebädd. En sådan modell i kombination med en modell som beskriver kvävet reaktioner i den brinnande gasfasen ovanför bädden (idag existerande) vore ett ovärderligt verktyg vid design och driftoptimering av låg-NO_x pannor. Idag är det dock inte möjligt att utveckla en sådan modell då det inte finns tillräckligt med kunskap gällande kväveomvandlingen i en brinnande bränslebädd. En ökad kunskap om de delprocesser som sker i bädden måste därför först byggas upp. I projektets första del studeras experimentellt förhållanden inuti en brinnande bränslebädd av pellets. Huvudämnen (O₂, N₂, H₂O, CO₂, CO, H₂ och kolväten) och kväveföreningar (NH₃, HCN, NO, N₂O och NO₂) mäts inuti bädden. Med sådana mätningar ökar förståelsen för kväveomvandlingen i bädden. Mätningarna är också viktiga för att validera matematiska modeller. I projektets andra del studeras avgången av flyktigt kväve. En delmodell som beskriver avgången av flyktigt kväve från en enstaka bränslepartikel är en nödvändig del av en bäddmodell.

Innehållsförteckning

| | |
|---|----|
| 1. BAKGRUND | 1 |
| 2. INFORMATIONSSPRIDNING | 3 |
| 3. LITTERATURGENOMGÅNG | 5 |
| 4 RESULTAT | 7 |
| 4.1 Mätningar inuti en biobränslebädd | 7 |
| 4.2 Modell av en enstaka partikel..... | 8 |
| 5. SLUTSATSER..... | 11 |
| 6. FORTSATT ARBETE | 11 |
| 7. REFERENSER..... | 13 |

1. Bakgrund

Ett problem med småskalig biobränsleanvändning är de höga utsläppen av oförbränt i form av kolmonoxid och kolväten. Utvecklingen av ny teknik har därför fokuserats på att minimera dessa utsläpp. Det kan konstateras att utvecklingen har varit framgångsrik då utsläppen av vissa komponenter kanske minskat med så mycket som en faktor tusen. Dagens spetsteknik har därmed utsläppsnivåer av oförbränt i samma storleksordning som en modern oljebrännare.

Samtidigt är det välkänt att utsläppen av NO_x (kväveoxider) och oförbränt är korrelerade på så sätt att NO_x -utsläppen i regel ökar då utsläppen av kolmonoxid och OGC (organic gaseous compounds) minskar. Dagens pellets tillverkas i huvudsak av ren stamflis (sågspån och kutterspån) där följaktligen halterna av kväve är mycket låga. Trots detta kan utsläppen av NO_x vara betydande. Uppskattningar visar att det totala årliga utsläppet av NO_x för ett värmebehov om 25 000 kWh kan öka från omkring 4 kg till drygt 10 kg (räknat som NO_2)¹ om en befintlig oljebrännare ersätts av en pelletbrännare. För pellets med kvävehalter på omkring 0,2 vikt - % kan utsläppen uppgå till det dubbla eller mer. Problemställningen är också synnerligen relevant för närvärmecentraler. Då pelletpriserna ökat kraftigt letar energiverken efter billigare bränsleråvaror vilket sannolikt leder till bränslen med högre kvävehalter och därmed också ökade NO_x -utsläpp.

Utsläpp av NO_x härrör dels från bränslets kväveinnehåll, men också från luftkväve som oxiderar vid höga temperaturer. Utsläppen domineras dock av kvävet som är bundet i bränslet. De resulterande nettoutsläppen av NO_x är beroende av mycket komplicerade bildnings- och destruktionsreaktioner. Dessa reaktioner är både av homogen (gasfasreaktioner) och heterogen (gas-fastfas reaktioner) karaktär. I en förbränningsanläggning kan NO_x -utsläppen minimeras genom att reducerande zoner upprätthålls där bildad NO_x kan reduceras till kvävgas och där NH_3 och HCN (vilka utgör primära kväveinnehållande komponenter) inte oxideras till NO_x . Reducerande zoner kan t.ex. åstadkommas genom att tillsätta luften stegvis. Sekundäråtgärder som SNCR (selective non-catalytic reduction) eller SCR (selective catalytic reduction) där en reaktant (ofta NH_3) tillsätts vilken reagerar med bildad NO_x till kvävgas kan också utnyttjas. Det bör dock framhållas att sekundär reduktion av NO_x är kostsam och knappast aktuell för mindre anläggningar. I första hand vill man därför försöka begränsa den primära bildningen av NO_x .

Kokslagret i en bränslebädd är av särskilt intresse att studera då detta bl.a. utgör ett katalytiskt aktivt material för reduktion av NO_x till kvävgas och dessutom kan medverka vid omvandlingen av HCN till NH_3 . Då flamfronten rör sig ned genom en bränslebädd kan NO , HCN och NH_3 som bildas vid avgasningen och flamförbränningen reagera med kokslagret. En bättre förståelse för hur kvävet fördelar sig mellan de flyktiga beståndsdelarna och den kvarvarande koksen och en bättre kunskap beträffande vilka reaktioner som sker i bränslebädden, och inte minst med vilken kinetik dessa reaktioner äger rum, är följaktligen exempel på kunskap som kan nyttjas för att optimera förbränningsanordningar av godtycklig storlek m a p NO_x -utsläpp.

¹ I exemplet har antagits att utsläppen från en oljepanna motsvarar 137 mg/kWh_{tillf} med en pannverkningsgrad om 82 %. För pelletbrännaren har antagits en pannverkningsgrad om 72 % och ett utsläpp motsvarande 150 mg NO_2/nm^3 (ett normalt värde för pellets med kvävehalter omkring 0,05 %), eller ca 310 mg/kWh_{tillf} vid en värmevärde av 4,7 kWh/kg.

I detta doktorandprojekt, som avses leda till en licentiatexamen, studeras därför omvandlingen av bränslekväve i en bibränslebädd. Med en ökad förståelse för processen ökar möjligheterna att minska utsläppen av NO_x . Ett långsiktigt mål är att utveckla en modell som är kapabel att beskriva kväveomvandlingen i bädden. Idag finns kommersiella modeller som beskriver kväveraktionerna i gasfasen ovanför bädden. En sådan modell i kombination med en bäddmodell vore ett ovärderligt verktyg vid design och driftoptimering av låg- NO_x pannor.

2. Informations-spridning

Denna rapport redovisar på en kortfattad form vad som gjorts inom projektet. För fler specifika resultat hänvisas till tidigare publiceringar inom projektet. Inom projektet har resultat presenterats och dokumenterats i nedanstående sammanhang.

Licentiatuppsats

Samuelsson, J. Conversion of Nitrogen in a Fixed Burning Biofuel Bed, Thesis for the Degree of Licentiate of Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2006.

Publicering vetenskapliga tidskrifter

Hansson, K.-M., Samuelsson, J., Tullin, C., and Åmand, L.-E., Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the Pyrolysis of Bark and Nitrogen-Containing Model Compounds, *Combustion and Flame*, 137 (2003), 265-277.

Hansson, K.-M., Samuelsson, J., Åmand, L.-E., and Tullin, C., The Temperature Influence on the Selectivity between HNCO and HCN from Pyrolysis of 2,5-diketopiperazine and 2-pyridone, *Fuel*, 82 (2003), 2163-2172.

Vetenskapliga konferenser

Samuelsson, J., Rönnbäck, M., Leckner, B., and Tullin, C., Conversion of Fuel Nitrogen during Combustion of Biofuel in a Fixed Bed - Measurements inside the Bed, In: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, 2004, Victoria, Vancouver Island, BC, Canada.

Rönnbäck, M., Thunman, H., Tullin, C., Samuelsson, J., and Leckner, B., Gas Composition in a Fixed Bed of Biofuel, In: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, 2004, Victoria, Vancouver Island, BC, Canada.

Konttinen, J., Hupa, M., Kallio, S., Winter, F., and Samuelsson, J., NO formation Tendency Characterization for Biomass Fuels, In: *18th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, 2005. Toronto, Ontario, Canada.

Rapporter

Rönnbäck, M., Samuelsson, J., and Tullin, C., Gasanalys i en brinnande bädd av biobränsle-metod och möjlighet, SP-rapport 2002:28 (2002), Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut.

3. Litteraturgenomgång

En omfattande genomgång av litteraturen presenteras i licentiatuppsatsen [1]. Här ges en kortfattad sammanställning av litteraturgenomgången, men den läsare som önskar en mer omfattande beskrivning rekommenderas att läsa uppsatsen. Syftet med sammanfattningen är att orientera läsaren angående bränslekvävet omvandling i en bibränslebädd samt att identifiera de områden som behöver studeras närmare.

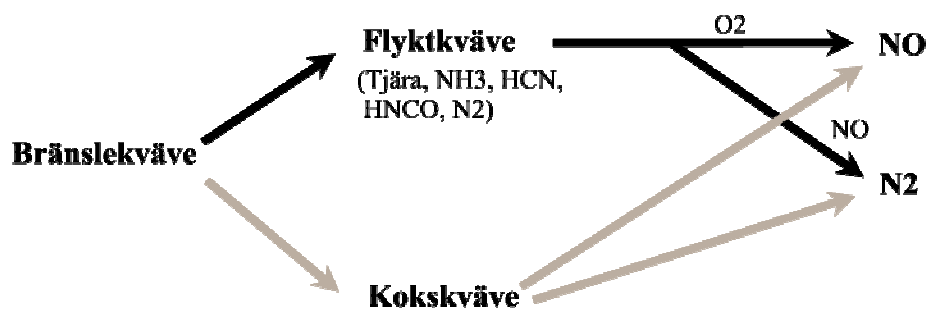
Utsläpp av NO_x härstammar dels från bränslekväve, dels från luftkväve. För att luftkväve skall bilda NO_x krävs hög temperatur ($> 1300\text{ }^\circ\text{C}$) och vid bibränsleförbränning är temperaturen sällan så hög. Bildningen av NO_x från luftkväve är därför ofta försumbar jämfört med den mängd som bildas från bränslekväve.

I Figur 1 beskrivs förenklat omvandlingen av bränslekväve i en brinnande bibränslebädd. Kvävet fördelar sig mellan flyktiga beståndsdelar och koks. Hur fördelningen ser ut beror på bränsletyp och förbränningsförhållanden (i huvudsak på temperatur och partikelstorlek, men också till viss del på upphettningshastighet och tryck). Grovt räknat är andelen bränslekväve som avges med de flyktiga beståndsdelarna proportionell mot flykthalten, eller mot andelen flyktigt kol.

Tillsammans med de flyktiga beståndsdelarna avges bränslekvävet främst i form av tjära, NH_3 , HCN , HNCO och N_2 . Den exakta fördelningen mellan de olika kväveföreningarna varierar beroende på bränsle och förbränningsmiljö. Resultat från olika studier är inte samstämmiga. För att utveckla en modell som beskriver processen behövs därför mer forskning på området.

Under koksförbränningen bildas främst NO och N_2 . Andelen koks kväve som bildar NO är beroende av partikelstorleken. För små partiklar bildar 70 – 100 % av koks kvävet NO medan andelen är betydligt lägre för större partiklar. Primärt tros NO avges från bränslet, men inuti partiklarna reduceras NO till N_2 via heterogena reaktioner (gas-fastfasreaktioner).

Efter att kvävet lämnat partiklarna sker reaktioner av både homogen (gasfasreaktioner) och heterogen (gas-fastfasreaktioner) karaktär. Idag finns reaktionsmekanismer som relativt väl beskriver oxidationen av mindre kväveföreningar som NH_3 och HCN . Kunskapen gällande nedbrytningen av tjäror och tyngre kväveinnehållande kolväten är betydligt sämre. Likaså är kunskapen för de heterogena reaktionerna dålig.



Figur 1. Illustration av bränslekvävet omvandling i en brinnande bibränslebädd

Nyligen publicerades en modell som beskriver omvandlingen av bränslekväve i en halmbädd [2]. I den modellen används kunskap idag tillgänglig angående bränslekvävet omvandling, men eftersom kunskapen gällande många delar av omvandlingen är begränsad behövs mer forskning. Särskilt behöver följande områden studeras närmare:

- Avgången av kväve med de flyktiga beståndsdelarna behöver beskrivas bättre. Framför allt är osäkerheten stor gällande vilken kemisk form de avgivna kväveföreningarna har då de lämnar bränslet.
- Mer forskning krävs angående kvävet omvandling vid nedbrytningen av tjäror.
- Mer kunskap är önskvärd gällande de heterogena reaktionerna.
- Mätningar inuti själva bränslebädden behövs för att få vetskap om vilka kväveföreningar som förekommer i bädden samt vilka förhållanden (temperatur och koncentration av huvudämnen) som råder i bädden.

4 Resultat

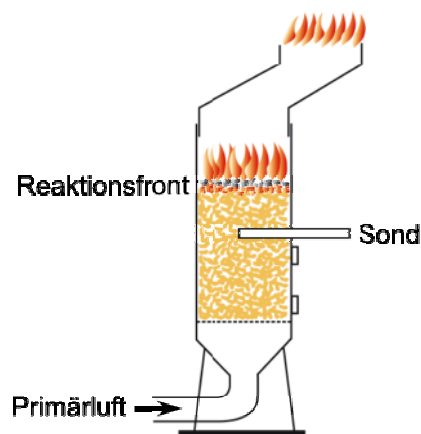
4.1 Mätningar inuti en bibränslebädd

Bakgrund

Inom ramen för detta projekt och STEM-projektet ” Förbränningsförlopp i en bädd av bibränsle III”(P808-7) har mätningar av huvudkomponenter (O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 och kolväten) och kväveföreningar (NH_3 , HCN , NO , N_2O och NO_2) inuti en brinnande bränslebädd av pellets utförts. Vetskap om vilka förhållandena som råder inuti en brinnande bränslebädd är dålig. Visserligen har matematiska modeller som beskriver förbränningsprocessen utvecklats, men dessa behöver valideras gentemot experimentella studier.

Utförande

Att mäta koncentrationen av olika ämnen inuti en brinnande bränslebädd är svårt dels pga den höga temperaturen, dels pga den ofullständiga förbränningen. Oförbrända komponenter som tjära och stoft sätter lätt igen mätsystemet samt förstör mätinstrumenten. För att möjliggöra mätningarna har experimentell utrustning byggts upp och metodik utvecklats. Den utvecklade metodiken beskrivs utförligt i SP-rapporten 2002:28 [3]. En principskiss av den experimentella riggen visas i Figur 3. Primärluft tillsätts underifrån och bädden antänds ovanifrån. Reaktionsfronten vandrar således uppifrån och ned motströms primärluftflödet. Mitt i bädden är en oljekyllad sond placerad varifrån gas extraheras från bädden och leds till mätinstrumenten. Samtliga huvudkomponenter (O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 och kolväten) samt många kväveföreningar (NH_3 , HCN , NO , N_2O och NO_2) analyseras.



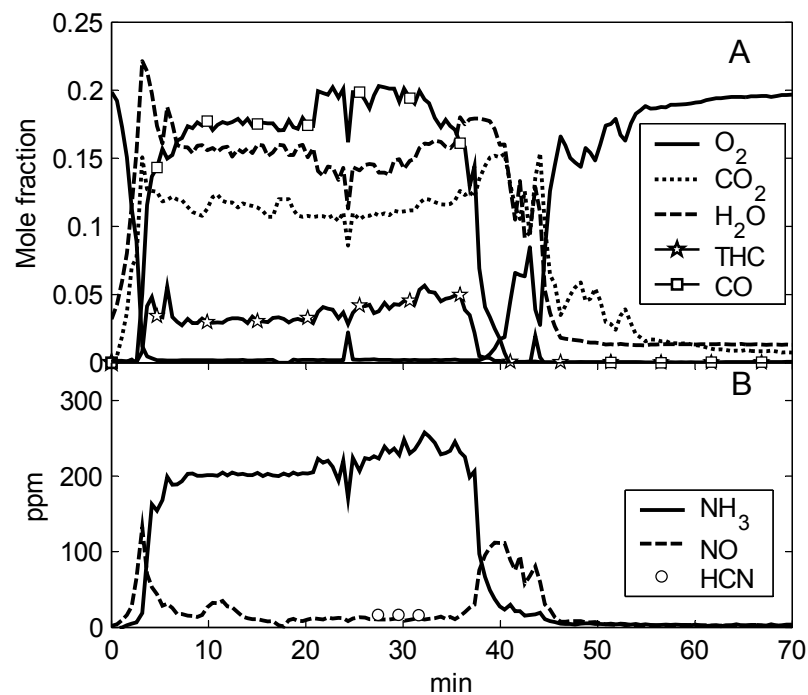
Figur 2. Principskiss bäddrigg.

Resultat

Resultat från mätningarna beskrivs närmare i referens [4]. För att illustrera förbränningsprocessen visas i Figur 3 (graf A) ett exempel på en koncentrationmätning av huvudkomponenter (H_2O , CO_2 , CO , THC , and O_2) i bädden. Vid tiden noll minuter passerar reaktionsfronten sonden. Koncentrationen av H_2O , CO_2 , CO och THC stiger då samtidigt som koncentrationen av O_2 sjunker. Halten H_2O ökar en stund tidigare än de övriga ämnena pga av den torkningsprocess som sker allra längst fram i reaktionsfronten. Mellan 0 och 40 minuter mäts hela tiden sammansättningen på de gaser som lämnar reaktionsfronten och endast avståndet mellan reaktionsfronten och sonden varierar. I reaktionsfronten torkar bränslet, flyktiga beståndsdelar avgår och koks förbränns. All koks brinner dock inte upp i

reaktionsfronten utan en del ackumuleras ovanför reaktionsfronten och förbränns först när reaktionsfronten når ned till rosten vid ca 40 minuter.

I graf B (Figur 3) visas motsvarande mätning för kväveföreningarna. I fronten avges först NO och N₂ (N₂ har inte analyserats pga svårigheter att särskilja bränsle-N₂ från luft-N₂), men efter några minuter då halten av O₂ sjunker bildas NH₃ istället för NO. Redan efter 5 minuter har bädden sjunkit såpass mycket att sonden är placerad i gasfasen ovanför bädden (koks lagret är ca 2-3 cm tjockt) och då analyseras de gaser som lämnar bädden. Vid ca 40 minuter når reaktionsfronten rosten och koks som ackumulerats ovanför reaktionsfronten antänds. Under denna rena koks förbränningen bildas främst NO och N₂ (analyseras ej). Anmärkningsvärt vid en jämförelse med fossilt kol är den låga halt av HCN som förekommer i bädden.



Figur 3. Uppmätt koncentration av huvudkomponenter (överst) och kvävekomponenter (nederst) inuti en brinnande bränslebädd av pellets vid ett primärluftflöde på 0,05 m/s.²

4.2 Modell av en enstaka partikel

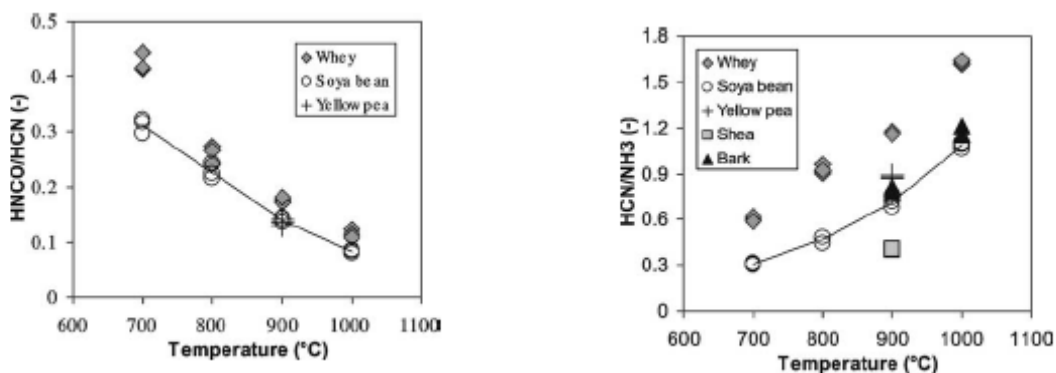
Bakgrund

I litteraturgenomgången ovan beskrevs att avgången av flyktiga kvävekomponenter behöver studeras närmare. Resultat från tidigare studier skiljer sig åt och det är svårt att förklara varför. I detta arbete görs en djupare ansats att beskriva avgången av bränslekväve med hjälp av en kinetikmodell. Modellen baseras på att kvävet i bränslet initialt sitter bundet i proteiner. Tidigare har man visat att biobränslets huvudkomponenter (cellulosa, hemicellulosa och lignin) bryts ned oberoende av varandra då de flyktiga beståndsdelarna avgår [5-8]. Sannolikt är fallet också så för proteiner [1].

² m/s angivet vid 273,15 K och 10⁵ Pa

Resultat och diskussion

I referens [9] studeras skillnader mellan olika bibränslen med avseende på bildandet av NH_3 , HCN och HNCO . I Figur 4 visas uppmätta kvoter av HNCO/HCN och HCN/NH_3 som funktion av temperaturen för fem bibränslen pyrolyserade i kvävgas. Kvoten HNCO/HCN minskar med ökande temperatur medan kvoten HCN/NH_3 ökar med ökande temperatur. Trenden för samliga bibränslen är likartad vilket tyder på att samma reaktioner sker för de olika bibränslena. Den liknande trenden tyder också på att bränslekvävet sitter bundet i samma strukturer i de olika bibränslena. Den något avvikande trenden för vassle beror antagligen på att partikelstorlek för vassle vid experimenten var betydligt mindre än för de övriga bibränslena.



Figur 4. Uppmätt kvot av HNCO/HCN (vänster) och HCN/NH_3 (höger) vid pyrolys av fem olika bibränslen i kvävgas.

Vid pyrolys av rena proteiner har det observerats att andelen bränslekväve som bildar NH_3 är högre för proteiner som bildar koks jämfört med proteiner som inte bildar koks. Vidare har DKP^3 identifierats som en primär huvudkomponent då proteiner pyrolyseras [10-12]. En förenklad mekanism för bränslekvävet nedbrytning kan därför beskrivas med reaktion (R1) och (R2)

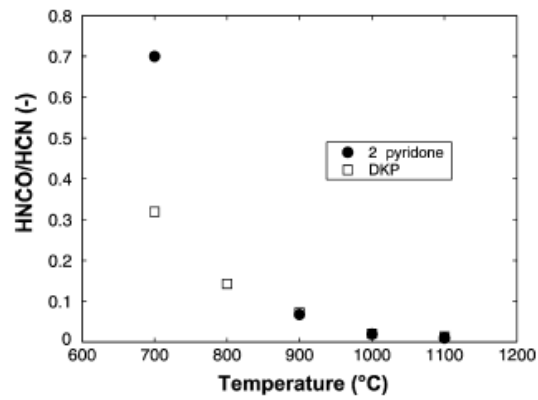


En fråga som uppstår är vilka kväveföreningar som bildas då DKP bryts ned. Detta studeras i referens [13]. DKP bildar vid nedbrytning främst HCN men också små mängder av HNCO och NH_3 . Kvoten HNCO/HCN minskar med ökande temperatur på ett likartat sätt som för de fem bibränslena (Figur 5). Det är därför troligt att både HNCO och HCN bildas från DKP . En någon förfinad mekanism för bränslekvävet avgång kan baserat på dessa resultat beskrivas med reaktion R3 till R7.



1. ³ DKP, DiKetoPiperazine

I ett pågående arbete vilket inte har hunnit slutföras utvecklas reaktionskinetik för att beskriva fördelningen av bränslekväve mellan flyktiga ämnen och koks, dvs reaktionshastigheten för reaktion R3 respektive R4 tas fram.



Figur 5. Uppmät kvot av HNCO/HCN för DKP (och 2 pyridone) vid pyrolys i kvävgas.

5. Slutsatser

Omvandlingen av bränslekväve i en bibränslebädd har studerats. Arbetet har varit av en kunskapsuppbyggande karaktär. Att i Sverige upprätthålla en sådan kompetens är viktigt då kväverika bränslen, som energiskog och bränslen från jordbruket, i allt högre grad eldas både i små och stora pannor.

Tre konferenspaper, två tidningsartiklar och en licentiatuppsats har publicerats. Dessa har alla berört utvecklandet av en modell som beskriver omvandlingen av bränslekväve i en bibränslebädd. Temperatur, koncentration av huvudkomponenter (O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 och kolväten) och kväveföreningar (NH_3 , HCN , NO , N_2O och NO_2) har mätts inuti en brinnande bränslebädd av pellets. Denna typ av mätningar inuti en brinnande bränslebädd har inte tidigare gjorts. Mätresultaten ger därför en värdefull beskrivning av vilka kväveföreningar som är närvarande i bädden och under vilka förhållandena (temperatur och koncentration av huvudkomponenter) dessa reagerar. Avgången av flyktigt kväve från enstaka bränslepartiklar har också studerats. En delmodell som beskriver hur och i vilken form kvävet lämnar bränslepartiklarna behövs i en bäddmodell. Här har ansatser tagits för att utveckla en sådan modell.

6. Fortsatt arbete

Idag finns i Sverige inga restriktioner för utsläpp av kväveoxider i små pannor, men med tanke på de nya kväverika bränslena och den allt mer effektiva förbränningen som leder till minskade utsläpp av oförbränt men ökade utsläpp av kväveoxider torde utsläpp av kväveoxider från dessa pannor i framtiden beläggas med restriktioner. Framöver vore det därför intressant att tillsammans med den småskaliga industrin närmare studera åtgärder för att minska utsläppen av kväveoxider. Antagligen kan relativt små åtgärder leda till radikalt minskade utsläpp då den småskaliga industrin inte tidigare sett några ekonomiska fördelar med att optimera sina brännare gentemot minskade kväveoxidutsläpp.

Modeller som beskriver kväveomvandlingen är angelägna verktyg för design och optimering av låg- NO_x pannor. Idag finns modeller som relativt väl beskriver kväveomvandlingen i gasfasen ovanför bädden, men kunskapen är allt för dålig gällande omvandlingen i själva bränslebädden. Därför behövs forskning av mer grundläggande karaktär innan det är möjligt att utveckla en fungerande bäddmodell.

7. Referenser

- [1] Samuelsson, J., "Conversion of nitrogen in a fixed burning biofuel bed", Licentiate Thesis, Chalmers University of Technology, 2006.
- [2] Zhou, H., Jensen, A.D., Glarborg, P., and Kavaliauskas, A., "Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw", *Fuel*, 85, pp. 705–716, 2006.
- [3] Rönnbäck, M., Samuelsson, J., and Tullin, C., "Gasanalys i en brinnande bädd av biobränsle-metod och möjlighet", SP Rapport 2002:28, Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, 2002.
- [4] Samuelsson, J., Rönnbäck, M., Leckner, B., and Tullin, C., "Conversion of Fuel Nitrogen during combustion of Biofuel in a Fixed Bed - Measurements inside the Bed", In: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Victoria, Vancouver Island, BC, Canada, 30 Augusti-2 September 2004.
- [5] Grønli, M.G., "A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass", Academic Dissertation, The Norwegian University of Science and Technology, ISBN 82-471-0009-6, 1996.
- [6] Svenson, J., Petterson, J.B.C., and Davidsson, K.O., "Fast pyrolysis of the main components of birch wood", *Combustion Science and Technology*, 176, pp. 977-990, 2004.
- [7] Miller, R.S. and Bellan, J., "A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics", *Combustion Science and Technology*, 126, pp. 97-137, 1997.
- [8] Koufopoulos, C.A., Maschio, G., and Lucchesia, A., "Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67, pp. 75-84, 1989.
- [9] Hansson, K.-M., Samuelsson, J., Tullin, C., and Åmand, L.-E., "Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds", *Combustion and Flame*, 137(3), pp. 265-277, 2003.
- [10] Hendricker, A.D. and Voorhees, K.J., "Amino acid and oligopeptide analysis using Curie-point pyrolysis mass spectrometry with in-situ thermal hydrolysis and methylation: mechanistic considerations", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48, pp. 17–33, 1998.
- [11] Basiuk, V.A. and Douda, J., "Pyrolysis of poly-glycine and poly-L-alanine: analysis of less-volatile products by gas chromatography: fourier transform infrared spectroscopy:mass spectrometry", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55, pp. 235–246, 2000.
- [12] Basiuk, V.A. and Douda, J., "Analysis of less-volatile products of poly-L-valine pyrolysis by gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy/mass spectrometry", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, pp. 27–40, 2001.

- [13] Hansson, K.-M., Samuelsson, J., Åmand, L.-E., and Tullin, C., "The temperature influence on the selectivity between HNCO and HCN from pyrolysis of 2,5-diketopiperazine and 2-pyridone", *Fuel*, 82, pp. 2163-2172, 2003.