

秸秆生物质旋转床反应器热解载气试验

余永¹ 韦林² 王德成¹ 王光辉¹

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 南达科他州立大学农业工程系, 布鲁金斯 57006)

摘要: 为研究旋转床反应器在不同载气条件下的秸秆生物质热解影响,在无载气、以尾气作为载气、以 N₂ 作为载气的情况下,进行了秸秆生物质在旋转床反应器中的热解反应。分别收集了生物炭、生物油以及合成气,进行了产量测算;对生物炭进行了热值与元素分析,对生物油进行了热值、含水率和元素分析;分析了合成气有机物组成与含量。结果表明:通尾气能够减少生物炭产率,增加生物油产率,并且生物炭的热值、含碳量较高,分别为 22.99 MJ/kg、51.24%;生物油的含水率降低 30.45%、有机物质量分数升高 11.11%,但是生物油的热值下降,合成气中轻质有机物质量分数最高,为 67.04%;尾气能够更加快速带走热解气或者参与热解的二次反应,生物质反应最充分,能够增加 H 的活性,减少水含量,但是无法去除氧元素,氧元素保留在生物油中;通 N₂ 能够减少生物炭产率,增加生物油产率,并且生物炭的热值较高,为 22.28 MJ/kg,含碳量较高,为 55.86%,生物油的含水率和有机物含量变化不大,但是生物油的热值升高到 12.25 MJ/kg;合成气中轻质有机物质量分数最小,为 64.07%;通 N₂ 能够减少热解二次反应的发生,热解气能够快速离开反应器。

关键词: 生物质; 秸秆; 旋转床反应器; 热解; 载气

中图分类号: S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)S0-0305-06

Straw Biomass Pyrolysis Experiment in Rotating Bed Reactor with Different Carrier Gas

Yu Yong¹ Wei Lin² Wang Decheng¹ Wang Guanghui¹

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Department of Agriculture Engineering, South Dakota State University, Brookings 57006, USA)

Abstract: In order to study the influence of straw biomass pyrolysis in a rotating bed reactor under different carrier gas conditions, including no carrier gas, the tail gas and N₂, biomass pyrolysis was tested based on the reactor. The bio-char, bio-oil and syngas were collected respectively, and the yield rates were calculated. The biochar's calorific value and elements were analyzed; bio-oil's calorific value, water content and elements were analyzed; the syngas' composition and content of organic compounds were analyzed by using gas chromatography. Passing the tail gas can reduce the generation of bio char, increase the production of bio oil, and the higher calorific value of bio char was, the higher carbon content was. The water content of bio oil was decreased, and organic matter content was increased. But when the calorific value of bio oil decreased, the content of light organic matter was the highest in syngas. The tail gas can take away pyrolysis gas more quickly or participate in the pyrolysis of two-time reaction. Biomass react was the most adequate, and tail gas can increase the activity of H; reduce water content, but no way to remove oxygen elements, so the oxygen elements retained in the bio oil. Nitrogen can reduce production of biochar, increase bio oil production and calorific value, and change a little carbon content of biochar, bio oil moisture and organic matter content, but the calorific

收稿日期: 2016-07-20 修回日期: 2016-08-22

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201203024)和现代农业产业技术体系建设专项(CARS-35)

作者简介: 余永(1989—),男,博士生,主要从事畜牧机械、生物质加工机械研究,E-mail: yyeric@yeah.net

通信作者: 王光辉(1974—),男,副研究员,博士生导师,主要从事畜牧机械、生物质加工研究,E-mail: guanghui.wang@cau.edu.cn

value of the bio oil greatly increased; the light organic matter content in syngas was the least. Nitrogen can reduce two-time reaction and pyrolysis gas can quickly leave the reactor.

Key words: biomass; straw; rotating bed reactor; pyrolysis; carrier gas

引言

热解是将生物质转化为液体能源的有效途径之一^[1-2],生物质热解能够得到气体、液体和固体;得到的液体物质通常称为生物油^[3],通过提炼生物油能够得到能量密度较高、能够直接使用的液体燃料^[4]。

热解常用的反应器包括固定床反应器^[5]、流化床反应器^[6]、烧烛床反应器^[7]、移动床反应器^[8]、回转窑反应器^[9]等。流化床反应器和烧烛床反应器的物料加热速率和热效率均较高,但是对反应条件提出了更高的要求,如烧烛床反应器需要生物质物料粒径较小、均匀^[8],流化床反应器需要提供气相载体(N₂、水蒸气等)^[10],并且流化床反应器多用于大型设备,致使流化床反应器和烧烛床反应器等快速热解反应器在实际应用推广方面并不一定占有优势。有关回转窑反应器的生物质热解研究开始于1979年^[11],但是生物质在回转窑的热解研究较少^[9,12-13]。回转窑反应器对物料尺寸适应性强、可以不使用载气,在有热固载体的情况下,能够使生物质物料与热固载体充分混合^[14]。但是回转窑反应器存在热解气在反应器停留时间较长^[15],易于发生二次反应的缺点。因此,亟需设计出能够防止热解气二次反应的回转窑热解反应器。

目前,针对于热解反应的气相氛围,已经展开了一些研究,包括 N₂^[16]、CO₂^[17]、水蒸气^[18]、H₂^[19]、尾气^[20]等。气相氛围对热解的影响巨大。

本文在回转窑的基础上设计旋转床热解反应器,该反应器具有回转窑的优势并且能够防止热解气的二次反应。使用旋转床反应器进行秸秆生物质热解试验,以不同的气相氛围,包括尾气作为载气、无载气以及 N₂ 作为载气,测定热解反应后的合成气、生物炭、生物油的理化特性,为旋转床反应器的应用推广提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究使用玉米秸秆作为原料,玉米秸秆来源于南达科他州立大学附近的农业推广农场。秸秆首先晾晒干燥到含水率为 15%~20% (湿基),打包后在实验室存放 3 个月;然后使用带有 25.4 mm 筛网的切碎机(H. C. Davis Sons Mfg. Co., Inc., Bonner

Springs, KS)进行切碎,切碎后的秸秆在室内继续自然风干 2 个月,含水率降至 10%~12%;然后在带有 2 mm 直径筛孔的锤磨机(M150 型, Winona Attrition Mill Co. MN)进行锤磨,锤磨后的秸秆颗粒小于 2 mm;最后把秸秆生物质密封存储在塑料袋中。

含水率测量参考 ASABE 标准。使用约 5 g 的样品在热风炉干燥,干燥条件为(103±2)℃,24 h;玉米秸秆的 C、H、N 和 O 元素使用 EA440 元素分析仪(Exeter Analytical Inc., North Chelmsford, MA, 美国)进行分析;原料的高位热值使用氧弹热值仪(C 2000 型, IKA - Works, Inc., NC, 美国)测定,每次大约使用 5 g 样品,测量结果见表 1。

表 1 原料基本参数
Tab.1 Basic parameters of raw materials

参数	数值
含水率(湿基)/%	7.75±0.17
高位热值/(MJ·kg ⁻¹)	17.46±0.25
C 质量分数/%	42.36±0.47
H 质量分数/%	5.97±0.02
N 质量分数/%	4.23±0.11
其他质量分数/%	47.43±0.60

1.2 试验设备

传统的回转窑热解反应器为回转筒的一端进料,另外一端出料;热解气和生物炭都是从另外一端出料,增加了热解气的停留时间,可能发生二次反应;如果需要添加热固载体与生物质物料进行混合,增加的结构较为复杂,故使用一套新型热解反应器——旋转床热解反应器。其以回转窑反应器基本形式为主体,新型旋转床热解反应器总体结构如图 1 所示,具体设计方案见文献[21]。

该热解反应器由关风器、喂料组件、热解反应主体、温度控制系统、旋风分离器、一级水冷器、二级冷却机和风机等组成,为中试规模,具有如下特点:①高加热速率和反应温度。②可以不需要载气的添加。③普通大气压力,无需加压反应。④简单易操作,可控性强。⑤结构简单并且成本低。⑥新热解工艺,有创造新型热解反应的可能性。

生物质通过关风器喂入到螺旋输送机,由螺旋输送机输送到旋转床内部,旋转床绕水平轴旋转,内部有流化石英砂,旋转床的旋转筒壁在圆周上分布有孔,进入旋转床的生物质随着旋转床转动与石英

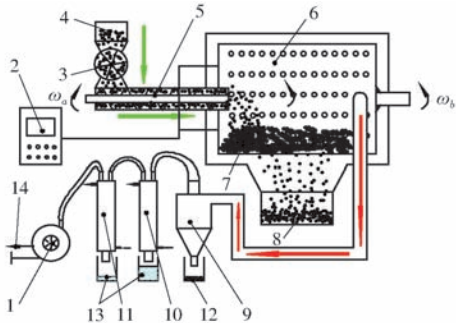


图1 新型旋转床热解反应器总体结构图

Fig.1 Overall structure of the new rotating bed reactor
1. 风机 2. 温度控制系统 3. 关风器 4. 生物质 5. 喂料组件
6. 热解反应主体 7. 石英砂 8. 生物炭 9. 旋风分离器 10. 一级水冷器 11. 二级冷却机 12. 生物炭 13. 生物油 14. 合成气

砂混合进行热解,产生的热解气通过紧贴分布在旋转床外部固定筒的内圈,及固定筒外部联接旋风分离器,快速离开旋转床,避免了二次反应;热解完成的生物炭通过筒壁的开孔离开旋转床,到达底部的生物炭收集筒。热解气经过二级冷凝收集生物油,不可压缩气体由风机排出反应器,收集合成气。

该热解反应器控制温度 450 ~ 600℃,加热速率 500 ~ 1 000℃/min,反应时间 10 ~ 30 s,喂料速度为 0 ~ 3 kg/h,旋转滚筒的可调转速为 0 ~ 160 r/min。

充分考虑内部旋转床热解温度的不均匀性,取 2 点温度:最高点温度和最低点温度。最高点最靠近热源,最低点为反应结束后的生物炭离开反应器的温度。反应器试验条件选取见表 2。

表 2 旋转床反应器试验条件

Tab.2 Rotating bed reactor experiment conditions						
反应条件	上测 温点/ ℃	下测 温点/ ℃	平均 温度/ ℃	喂料速度/ (kg·h ⁻¹)	搅动转速/ (r·min ⁻¹)	旋风分离 器温度/ ℃
数值	649	371	510	1.55	62.1	287.8

试验选择尾气作为载气、N₂ 作为载气、无载气 3 种气体氛围,热解完成后,旋转床和旋风分离器的固体为生物炭,两级冷凝的液体为生物油,风机出口的不可压缩气体为合成气。尾气通过轴流风机进入旋转床内部,轴流风机的转速为 1 333 r/min,风量为 471 ~ 521 m³/h;N₂ 的流速固定在 200 mL/min,进口压力为 48 kPa。

1.3 样品测定

每次试验后,生物炭、生物油和合成气样品及时收集,以保证特性稳定。每次试验完毕测算生物炭、生物油和合成气的产率。

生物油的含水率使用卡尔·菲舍尔滴定仪 (Mettler Toledo V20 型, Fisher Scientific, MA, 美国)测量。

生物炭和生物油的 C、H 元素测定使用 EA440 型元素分析仪 (Exeter Analytical Inc., North Chelmsford, MA, 美国)。

生物炭和生物油的热值使用热值仪 (C 2000 型, IKA - Works, Inc., NC, 美国)测定。

合成气的化学组成测定使用气相色谱仪 (7890A 型, Agilent GC system, CA, 美国),全部测定使用仪器说明书提供的 ASTM 标准,每个样品测量 2 次。

2 试验结果与分析

2.1 生物炭

2.1.1 生物炭产率

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物炭质量占总喂入秸秆生物质质量的百分比 (生物炭产率)分别为 25.32%、37.20%、30.62%。

可以得出,尾气作为载气和 N₂ 作为载气都可以得到较少的生物炭,其中尾气作为载气和 N₂ 作为载气相比,能够得到更少的生物炭。PINDORIA 等^[22]在固定床中进行了活性气体和惰性气体的热解试验,在通 He 的氛围下生物质有 85% ~ 88% 的转化率,但是通活性气体例如 H₂ 的条件下,能够有高达 95% 的转化率,说明活性气体相比惰性气体能够有更高的生物质转化率,其中主要原因为活性气体能够提高生物质颗粒间的传热传质,同时活性气体能够在较低的温度下激活生物质进行反应,通气体到反应器内部可以加快生物质的热解反应,故而得到较少的生物炭,通载气能够快速带走热解气。但是研究中也指出,在高温条件下 (大于 800℃) 惰性气体产生非活性的生物炭。N₂ 与热解气完全不相容,但是尾气是热解气中的部分成分,可以认为尾气能够更加快速带走热解气或者参与热解的二次反应。

2.1.2 生物炭热值

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物炭热值分别为:22.99、20.48、22.28 MJ/kg。可知,使用还原性气体 (包括 CO、CO₂、H₂ 等),脱氧效果明显,并且生物油中有着丰富的芳烃和酚类物质^[23]。可以得出,无载气得到的生物炭的热值最低,说明在此条件下,生物质参与反应程度最低,尾气作为载气和 N₂ 作为载气的热解较高,说明反应充分;同时,尾气作为载气的生物炭热值比 N₂ 作为载气的热值稍高,可以得出尾气作为载气时,生物质反应最充分。

2.1.3 生物炭的 C、H 分析

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物炭的 C、H 元素分析结果如图 2 所示。

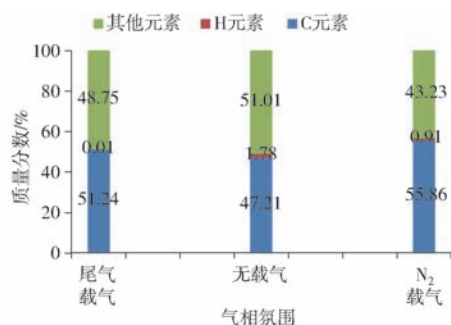


图2 不同气相氛围下的生物炭 C、H 元素分析结果

Fig.2 Element analysis of bio-char under different carrier gas

由图2可以得出,无载气时,得到的生物炭的 C 元素含量最低,说明反应程度最低。PINDORIA 等^[22]指出高于 800℃ 惰性气体能够产生非活性的生物炭,即氧元素更少;本研究中热解温度低于 800℃,没有相似结果,而是尾气作为载气的氧元素更少。尾气作为载气和 N₂ 作为载气相比,N₂ 作为载气得到的生物炭的 C、H 元素的含量都得到提高;尾气作为载气和无载气相比,C 元素含量提高,但是 H 元素含量降低,故而可以推测尾气作为载气时,能够增加 H 元素的反应活性^[24]。

2.2 生物油

2.2.1 生物油产率

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物油质量占总喂入秸秆生物质质量的百分比(生物油产率)分别为 25.32%、18.40%、20.58%。可以得出,无载气时,生物油产率最低,尾气作为载气和 N₂ 作为载气相比,尾气作为载气的生物油产率较高,为 25.32%。MANTE 等^[25]研究发现尾气可能增加生物油产率和降低炭/焦炭产量。流化气体增加生物油产率,降低炭/焦炭产量。分析表明,尾气作为载气能提高芳烃和降低甲氧基、羧基和糖组分。增加生物油高热值和生物油的 pH 值以及降低粘度和密度。

2.2.2 生物油的含水率

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物油的含水率分别为:20.28%、50.73%、49.19%。

可以得出,尾气作为载气时得到的生物油含水率最低,和 N₂ 作为载气相比,低 28.91%,但是从热值看,生物油的热值没有比 N₂ 作为载气时高,MANTE 等^[25]研究发现,N₂ 作为载气的生物油含水率为 23.3%,尾气作为载气的生物油含水率为 25.9%,结果相当。本研究中尾气作为载气的生物油含水率远低于 N₂ 作为载气的生物油含水率。但是尾气作为载气的出油率大于 N₂ 作为载气的出油率。这是因为尾气中含有 CO₂,并且 CO₂ 能够降低

活化能^[26],故而有较高的生物油产率。

可以推测尾气作为载气时得到的生物油中氧元素含量较高,得到的生物油的化学分子量较小。

2.2.3 生物油中有机物的含量

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物油有机物质量占总喂入秸秆生物质质量的比例(有机物含量)分别为 20.18%、9.07%、10.46%。可以得出,无载气时,得到的生物油的有机物最少,尾气作为载气时得到的有机物最多。

2.2.4 生物油的热值

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物油的热值分别为:2.93、3.86、12.25 MJ/kg。可以得出,尾气作为载气得到的生物油的热值最低,说明在此条件下,虽然生物质参与反应程度较高,但是得到的生物油的氧元素含量很高,导致的热值最低。N₂ 作为载气得到的生物油的热值最高,说明热解反应充分,同时,N₂ 作为载气时得到的生物油中氧元素含量很低。

2.2.5 生物油的 C、H 分析

尾气作为载气、无载气、N₂ 作为载气时,收集到的生物油的 C、H 元素分析结果如图3所示。

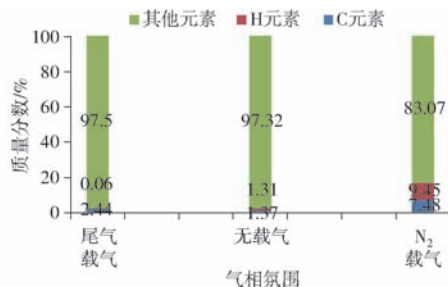


图3 不同气相氛围下的生物油 C、H 元素分析结果

Fig.3 Element analysis of bio oil under different carrier gas

由图3可以得出,无载气时,得到的生物油的 C 元素含量最低,说明反应程度最低。尾气作为载气和 N₂ 作为载气相比,N₂ 作为载气得到的生物油的 C、H 元素的含量都得到提高;尾气作为载气和无载气相比,C 元素含量提高,但是 H 元素含量降低,故而可以推测尾气作为载气时,能够增加 H 元素的反应活性。

2.3 合成气

对所得的气体样品进行分析,不同气相氛围时收集合成气的分析结果见表3。

定义气体分子中 C 元素原子数低于 3 的为轻质有机物,例如 CH₄、C₂H₄、C₂H₆;反之为重质有机物。由表3可得,尾气作为载气时,合成气中轻质有机物质量分数为 67.04%;无载气时,合成气中轻质有机物质量分数为 65.55%;N₂ 作为载气时,合成气中轻质有机物质量分数为 64.07%。

表 3 不同气相氛围条件下合成气的分析结果
Tab.3 Syngas analysis under different carrier gas conditions

试验参数	序号	ASTM 标准	保留时间/	相对峰
			min	面积/%
尾气作为载气	1	methane CH ₄	1.641	35.802 05
	2	ethane C ₂ H ₆	1.837	8.639 28
	3	ethylene C ₂ H ₄	2.119	22.598 37
	4	propane C ₃ H ₈	2.768	1.778 89
	5	propylene C ₃ H ₆	4.776	13.901 52
	6	i-butane C ₄ H ₁₀	5.993	0.105 07
	7	n-butane C ₄ H ₁₀	6.506	0.144 24
	8	t-2-butene C ₄ H ₈	7.194	0.138 63
	9	1-butene C ₄ H ₈	8.233	0.952 1
	10	c-2-butene C ₄ H ₈	9.887	1.002 02
	11	i-pentane C ₅ H ₁₂	10.346	2.395 53
	12	n-pentane C ₅ H ₁₂	10.94	1.409 07
无载气	1	methane CH ₄	1.642	34.983 62
	2	ethane C ₂ H ₆	1.837	8.860 03
	3	ethylene C ₂ H ₄	2.113	21.710 99
	4	propane C ₃ H ₈	2.76	1.989 79
	5	propylene C ₃ H ₆	4.732	14.691 97
	6	i-butane C ₄ H ₁₀	5.959	0.121 6
	7	n-butane C ₄ H ₁₀	6.469	0.165 5
	8	t-2-butene C ₄ H ₈	7.128	0.134 69
	9	1-butene C ₄ H ₈	8.122	0.830 87
	10	c-2-butene C ₄ H ₈	9.822	1.130 43
	11	i-pentane C ₅ H ₁₂	10.276	2.632 11
	12	n-pentane C ₅ H ₁₂	10.867	1.495 49
N ₂ 作为载气	1	methane CH ₄	1.642	33.796 46
	2	ethane C ₂ H ₆	1.833	7.771 45
	3	ethylene C ₂ H ₄	2.096	22.498 39
	4	propane C ₃ H ₈	2.732	1.763 02
	5	propylene C ₃ H ₆	4.622	14.636 26
	6	i-butane C ₄ H ₁₀	7.76	1.210 65
	7	n-butane C ₄ H ₁₀	9.622	1.076 56
	8	t-2-butene C ₄ H ₈	10.059	2.872 24
	9	1-butene C ₄ H ₈	10.642	1.463 98
	10	c-2-butene C ₄ H ₈	11.154	0.736 3
	11	i-pentane C ₅ H ₁₂	13.839	3.149 61
	12	n-pentane C ₅ H ₁₂	14.262	0.973 04

TORIKAI 等^[27]在烟草中热解合成气分析中,发现合成气中有 29 种已知成分,包括氰化氢、苯并芘、醛、挥发性有机化合物、酚类、芳香族化合物等,其中有 17 种有机物不会因为气相氛围的改变而变化。本研究按照气体分子中 C 元素的原子数进行分类比较有实际意义。MANTE 等^[25]比较了尾气和 N₂ 氛围下的催化热解,其中尾气作为载气的条件下,得到 C₂ ~ C₅ 气体为 (4.6 ± 0.3)% , CH₄ 气体为 (13.4 ± 1.9)% ;N₂ 作为载气的条件下,得到 C₂ ~

C₅ 气体为 (5.7 ± 0.2)% , CH₄ 气体为 (11.2 ± 0.1)% 。尾气作为载气比 N₂ 作为载气的合成气中的 CH₄ 含量较高,由于尾气能够提高 WSG (CO + H₂O→CO₂ + H₂) 反应强度,H₂ 和 CO 的浓度影响 C₂ ~ C₅气体的反应。

尾气作为载气时,热解反应得到的合成气中轻质有机物含量最高,说明尾气作为载气进入反应器时,尾气能够在反应器内继续反应,尤其是重质有机物可能会继续与生物质发生反应;N₂ 作为载气时,热解反应得到的合成气中轻质有机物含量最少,说明 N₂ 作为载气能够较少发生热解二次反应,热解气能够离开反应器。

3 结论

(1)使用新型旋转床反应器,该反应器结构简单成本低,并且能够有效降低热解二次反应发生。

(2)基于反应器进行了不同气相氛围的热解试验,即不通任何载气、以尾气作为载气和 N₂ 作为载气;分别收集了生物炭、生物油以及合成气,进行了产量测算。对生物炭进行了热值与元素分析,对生物油进行了热值、含水率和元素分析;对合成气用气相色谱法分析了有机物组成与含量。

(3)尾气能够减少生物炭的产率,增加生物油的产率,并且生物炭的热值、含碳量较高,分别为 22.99 MJ/kg、51.24% ;生物油的含水率降低 30.45%、有机物质量分数升高 11.11%。但是生物油的热值下降;合成气中轻质有机物质量分数最高,为 67.04%。尾气能够更加快速带走热解气或者参与热解的二次反应;通尾气时,生物质反应最充分,能够增加 H 元素的反应活性,得到的生物油 O 元素含量较高,得到的生物油的化学分子量较小。生物炭的产率下降 11.88%、生物油的产率升高 6.92% ;生物炭的热值升高,但是含碳量下降,说明通尾气反应最充分,能够增加生物质的反应活性。

(4)N₂ 能够减少生物炭产率,增加生物油产率,并且生物炭的热值较高(22.28 MJ/kg)、含碳量较高(55.86%) ,生物油的含水率和有机物含量变化不大,但是生物油的热值大大升高(12.25 MJ/kg)。通载气能够快速带走热解气,通 N₂ 的热值较高,说明反应充分。通 N₂ 得到的生物炭的 C、H 元素的质量分数都得到提高,得到的生物油 O 元素质量分数很低。通 N₂ 时,热解反应得到的合成气中轻质有机物质量分数最小,为 64.07% ,说明通 N₂ 能够减少热解二次反应的发生,热解气能够离开反应器。

参 考 文 献

- 1 WIDAYATNO W B, GUAN G Q, RIZKIANA J, et al. Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over cu-modified beta-zeolite catalyst with high selectivity and stability[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 186: 166–172.
- 2 VASALOS I A, LAPPAS A A, KOPALIDOU E P, et al. Biomass catalytic pyrolysis: process design and economic analysis[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment*, 2016, 5(3): 370–383.
- 3 HEW K L, TAMIDI A M, YUSUP S, et al. Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (olp) [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8855–8858.
- 4 ADJAYE J, PLESSMANN U, WEBER K, et al. Characterization of neurofilament protein NF70 mRNA from the gastropod *HELIX-aspersa* reveals that neuronal and non-neuronal intermediate filament proteins of cerebral ganglia arise from separate lamin-related genes[J]. *Journal of Cell Science*, 1995, 108(11): 3581–3590.
- 5 LI B S, LV W, ZHANG Q, et al. Pyrolysis and catalytic upgrading of pine wood in a combination of auger reactor and fixed bed [J]. *Fuel*, 2014, 129: 61–67.
- 6 LAPPAS A A, SAMOLADA M C, IATRIDIS D K, et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals[J]. *Fuel*, 2002, 81(16): 2087–2095.
- 7 HU G X, GONG X W, HUANG H, et al. Experimental studies on flow and pyrolysis of coal with solid heat carrier in a modified rotating cone reactor[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, 47(9–10): 1777–1785.
- 8 WANG Z Q, HUANG H, LI H B, et al. Pyrolysis and combustion of refuse-derived fuels in a spouting-moving bed reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(1): 136–142.
- 9 HANSON F V, CHA S M, DEO M D, et al. Pyrolysis of oil sand from the whiterocks deposit in a rotary kiln[J]. *Fuel*, 1992, 71(12): 1455–1463.
- 10 ZHANG H Y, XIAO R, WANG D H, et al. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N_2 , CO_2 , CO , CH_4 and H_2 atmospheres[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4258–4264.
- 11 ARSENAULT R, GRANDBOIS M, CHORNET E, et al. Pyrolysis of agricultural residues in a rotary kiln [J]. *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass*, ACS Symposium Series, 1980, 130: 337–350.
- 12 AYANOGLU A, YUMRUTAS R. Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 111: 261–270.
- 13 PATISSON F, LEBAS E, HANROT F, et al. Coal pyrolysis in a rotary kiln: Part i. Model of the pyrolysis of a single grain[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2000, 31(2): 381–390.
- 14 CHA S, HANSON F V, LONGSTAFF D C, et al. Pyrolysis of bitumen-impregnated sandstones—a comparison of fluidized-bed and rotary kiln reactors[J]. *Fuel*, 1991, 70(11): 1357–1361.
- 15 ACEVEDO B, BARRIOCANAL C, ALVAREZ R. Pyrolysis of blends of coal and tyre wastes in a fixed bed reactor and a rotary oven[J]. *Fuel*, 2013, 113: 817–825.
- 16 SHIRREFFS B F, CHENG C H, GEIB K, et al. CdS films grown by spray pyrolysis in an N_2 ambient [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1984, 131(2): 440–443.
- 17 GUIZANI C, SANZ F J E, SALVADOR S. Effects of CO_2 on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties[J]. *Fuel*, 2014, 116: 310–320.
- 18 DAS K C, SINGH K, ADOLPHSON R, et al. Steam pyrolysis and catalytic steam reforming of biomass for hydrogen and biochar production[J]. *Applied Engineering in Agriculture*, 2010, 26(1): 137–146.
- 19 GRIGORIEVA E N, PANCHENKO S S, FEDOROVA T L, et al. Tetralin pyrolysis under H_2 pressure, between 350 and 510°C [J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 38(2): 85–97.
- 20 DEGUCHI S, MATSUDA H, HASATANI M, et al. Spray pyrolysis in a circulating fluidized bed [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1996, 29(1): 25–28.
- 21 LIN Wei, JAMES Julson. Rotating fluidized bed catalytic pyrolysis reactor; US 20140073822 [P]. 2014–03–13.
- 22 PINDORIA R V, MEGARITIS A, MESSENBOCK R C, et al. Comparison of the pyrolysis and gasification of biomass: Effect of reacting gas atmosphere and pressure on eucalyptus wood[J]. *Fuel*, 1998, 77(11): 1247–1251.
- 23 MULLEN C A, BOATENG A A, GOLDBERG N M. Production of deoxygenated biomass fast pyrolysis oils via product gas recycling[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(7): 3867–3874.
- 24 CHEN Z H, SHI Y, LAI D G, et al. Coal rapid pyrolysis in a transport bed under steam-containing syngas atmosphere relevant to the integrated fluidized bed gasification[J]. *Fuel*, 2016, 176: 200–208.
- 25 MANTE O D, AGBLEVOR F A, OYAMA S T, et al. The influence of recycling non-condensable gases in the fractional catalytic pyrolysis of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 111: 482–490.
- 26 JINDAROM C, MEEYOO V, RIRKSOMBOON T, et al. Thermochemical decomposition of sewage sludge CO_2 and N_2 atmosphere [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(8): 1477–1484.
- 27 TORIKAI K, YOSHIDA S, TAKAHASHI H. Effects of temperature, atmosphere and ph on the generation of smoke compounds during tobacco pyrolysis[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2004, 42(9): 1409–1417.