

Pyrolysis Characteristics and Catalytic Thermal Cracking of Macroalgae *Enteromorpha prolifera*

Yan Zhang¹, Huaxiao Yan¹, Nana Yue², Tao He³, Xiaoying Sun¹, Feifei Hou¹, Yanbiao Sun¹, Jie Wang¹, Hui Sun¹, Hao Li¹, Han Du¹, Li Han¹, Hui Zhao^{1*}

¹College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao

²The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao

³Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao

Email: *zhsdust@126.com

Received: Oct. 17th, 2014; revised: Oct. 30th, 2014; accepted: Nov. 7th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Pyrolysis characteristics of *Enteromorpha prolifera*, cornstalk (grass biomass) and sawdust (woody biomass) were investigated with thermogravimetric analysis (TGA) method. The results showed that *Enteromorpha prolifera* has lower thermostability compared with cornstalk and sawdust. The kinetics parameters including activation energy and the most probable mechanism functions of the three biomasses were calculated by Coats-Redfren method. Moreover, using sodium carbonate as catalyst impregnated biomass, the pyrolysis process of the three kinds of biomass and the effect of the catalyst with different concentrations were studied with thermogravimetric analysis. The results show that sodium carbonate can decrease the initial decomposition temperature and the maximum weight loss temperature. It has a stronger catalytic effect on cornstalk and sawdust on *Enteromorpha prolifera* as far as the decrease extent of the temperature is concerned.

Keywords

Marine Biomass, Macroalgae, *Enteromorpha prolifera*, Thermogravimetric Analysis (TGA), Catalytic Pyrolysis

*通讯作者。

大型海藻绿潮浒苔的热解特性及其催化热解研究

张艳¹, 闫华晓¹, 岳娜娜², 何涛³, 孙小英¹, 侯斐斐¹, 孙延彪¹, 王杰¹, 孙辉¹, 李浩¹, 杜涵¹, 韩丽¹, 赵辉^{1*}

¹山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛

²国家海洋局第一海洋研究所, 青岛

³中科院青岛生物能源与过程研究所, 中国科学院生物燃料重点实验室, 青岛

Email: zhsdust@126.com

收稿日期: 2014年10月17日; 修回日期: 2014年10月30日; 录用日期: 2014年11月7日

摘要

以海洋生物质绿潮浒苔为研究对象, 并以玉米秸秆(草类生物质)和锯末(木质类生物质)为对比研究对象, 采用热重分析得到三种生物质的热解特性。研究表明, 与玉米秸秆和锯末等典型陆生生物质相比, 浒苔的热稳定性最低。采用Coats-Redfern法分别计算该三种生物质的动力学参数, 并得到了较可能的几个反应机理函数以及各自活化能数值。并以碳酸钠作为催化剂, 用热重分析法分析了三种生物质的热解过程以及催化剂在不同浓度下对其热解效果的影响。其结果表明, Na_2CO_3 能显著降低三种生物质的初始热解温度和最大失重速率所对应的温度。从对初始热解温度和最大失重速率所对应温度的降低程度而言, Na_2CO_3 对陆生生物质锯末和玉米秸秆的催化效果优于对海洋生物质浒苔的催化效果。

关键词

海洋生物质, 大型海藻, 绿潮浒苔, 热重分析, 催化热解

1. 引言

生物质热解是指生物质在完全缺氧或有限氧供给的条件下, 通过热化学转化, 生成气体(CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 等)、固体(焦炭也称生物质半焦)和液体(生物油)产物的过程。热解是废弃生物质资源化利用的一种重要工艺, 通过热解将生物质转变为生物油是利用生物质的一个主要方向。但是, 生物质热解是一个非常复杂的反应过程, 热解温度、生物质原料特性、催化剂、热解压力、升温速率和气相滞留期等因素都会从不同层面影响生物质的热解过程、产物组成及比例[1] [2]。

其中, 催化剂不仅可以降低挥发分的初析温度, 而且还会影响热解产物的组成, 使产物中气体含量增加, 液体含量减少, 适合于以热解气为目的产物的热解过程[3] [4]。鉴于此特性, 所探讨的催化剂就不再是严格意义上的催化剂。而且不同催化剂对不同生物质的催化效果不同[5]-[8]。目前常用的催化剂有: 沸石分子筛 HZSM-5、强碱(NaOH)、碱金属碳酸盐(Na_2CO_3)、碱金属盐酸盐(NaCl 、 KCl)、碱金属硅酸盐(Na_2SiO_3)、金属氧化物(Al_2O_3 、 TiO_2) [6] [7]等。目前已经对陆生生物质的催化作用有了较多的研究, 但是对海洋生物质的相关研究却很少, 相关研究越来越引起人们的重视。

本文首先分析了三种生物质的热解特性以及海洋生物质与陆生生物质热解特性的差异, 然后利用几

种常见的不同反应机理的函数求取三种生物质的动力学参数[9]-[15]，并确定其大致的动力学参数，最后以 Na_2CO_3 为催化剂，对三种生物质的热解特性进行了研究与探讨，以期设计以绿潮浒苔为生物质原料的热解过程提供数据参考。

2. 材料与方法

2.1. 材料及试剂

实验采用绿潮浒苔(海洋生物质)、玉米秸秆(草类生物质)和锯末(木质类生物质)为样品，其中：1) 绿潮浒苔(2009年4月采自青岛汇龙湾, *Enteromorpha prolifera*)；2) 玉米秸秆(2009年5月采自山东科技大学附近农田2008年秋季收获的干秸秆, Cornstalk)；3) 锯末(2009年4月采自山东省聊城市, Sawdust)。

试验试剂：碳酸钠(分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心)。

2.2. 添加催化剂的生物质样品的制备

实验前将采集好的三种生物质样品在减压干燥箱内 60°C 风干，用粉碎机分别粉碎，并用 40 目筛子分别筛取粒径 $< 0.45\text{ mm}$ 的三种样品，分别密封保存待用。工业分析参照国家标准 GB212-91 所规定的方法进行测定，元素分析在 Elementar Analysensysteme GmbH 元素分析仪以上进行，纤维素、半纤维素和木质素的测定分别采用 72% 浓硫酸水解法、2 mol/L 盐酸水解法和浓硫酸法[16]。样品的工业分析、元素分析和成分分析结果见表 1。

加碳酸钠的样品制备：采用湿浸渍法，按如下表 2 所示，取不同质量的样品(浒苔、锯末和玉米秸秆)，分别加入 50 μL 不同浓度(0.2%, 0.8%, 1.4%, 2.0%)的碳酸钠溶液进行浸渍，制备成催化剂含量分别为 1%、4%、7%、10% 的样品，放入干燥箱内， 75°C 下烘干 12 h 即可。

Table 1. Proximate analysis, ultimate analysis and component analysis of the biomass/(wt)
表 1. 三种生物质的工业分析、元素分析及成分分析/(wt)

名称	浒苔	锯末	玉米秸秆
工业分析 ^a (wt.%, ad. Basis)			
水分	9.83	6.51	6.97
灰分	12.46	5.48	3.30
挥发分	68.79	75.50	75.63
固定碳 ^b	8.92	12.51	14.10
元素分析 (wt.%, daf. Basis)			
C	32.89	52.69	42.57
H	4.67	5.92	5.32
O	35.33	41.54	38.73
N	2.51	0.48	1.16
S	2.43	0.65	0.83
成分分析 (wt.%, daf. Basis)			
半纤维素	13.49	24.06	14.11
木质素	8.81	24.75	21.20
纤维素	29.03	31.26	22.91

^aWeight percentage on as-received basis; ^bCalculated by difference.

2.3. 试验设备及试验条件

样品的 TG-DTG 测定采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产的 TGA/SDTA851° 热重分析仪, 该系统自动采样, 计算机自动给出数据及热重(TG)、微商热重(DTG)。实验条件如下: 以 99.99% 的氮气为载气, 流量为 50 ml/min, 升温速率分别为 5°C/min、10°C/min、15°C/min、20°C/min、25°C/min, 温度范围为 30°C 至 700°C, 样品用量约 9 mg。

3. 实验结果与讨论

3.1. 三种生物质热解特性

对浒苔做了热重 - 微商热重(TG-DTG)分析[13] [14] [17], 作为对比, 同时又做了典型陆生生物质玉米秸秆和锯末的热分析实验, 如图 1。图 1 表明, 三种生物质的热重曲线都可分为三个阶段, 第一阶段为 200°C 以前的缓慢失重阶段, 对应于水分的析出及其他热解组分的脱出, 浒苔在该阶段的失重率接近 20%, 远大于锯末(1.2%)和玉米秸秆(3.2%)的失重率。第二阶段为快速失重阶段, 温度分别是 180°C~530°C (浒苔), 250°C~430°C (锯末)和 200°C~400°C (玉米秸秆), 该阶段对应于生物质中大分子的解聚、断裂、挥发及半焦的形成。第三阶段表现为缓慢失重, 此阶段对应于半焦中残余挥发分的脱出。

最大失重速率对应的温度和最大放热峰对应的温度均为: 浒苔 < 玉米秸秆 < 锯末。这一方面是由于浒苔与陆生生物质有机成分和结构的差异[18] [19], 另一方面也与浒苔的矿物成分含量有关[20]。锯末和玉米秸秆为陆地高等植物主要结构成分有半纤维素、纤维素和木质素, 其中木质素起到类似水泥一样

Table 2. Preparation for samples with Na₂CO₃

表 2. 加碳酸钠的样品制备

碳酸钠含量	1%	4%	7%	10%
样品用量(g)	0.0099	0.0096	0.0093	0.0090
碳酸钠用量(μL)	50(0.2%的溶液)	50(0.8%的溶液)	50(1.4%的溶液)	50(2.0%的溶液)

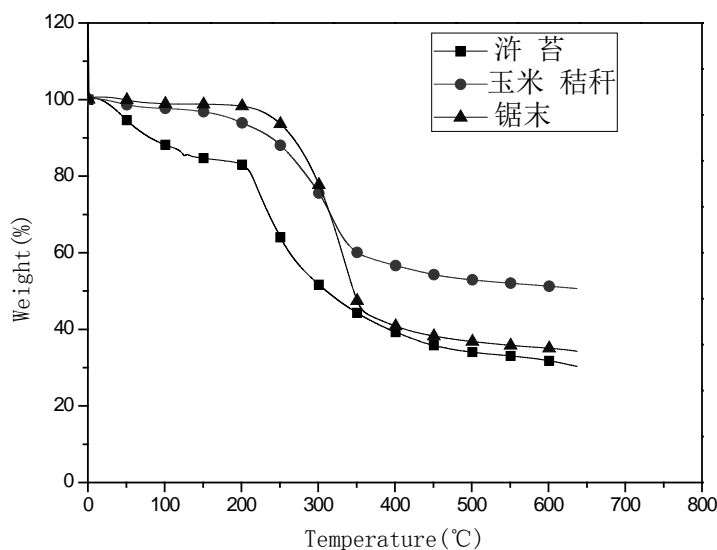


Figure 1. TG curves of three kinds of biomass without catalyst ($\beta = 25^\circ\text{C}/\text{min}$)

图 1. 三种生物质未加催化剂时的 TG 曲线($\beta = 25^\circ\text{C}/\text{min}$)

的固化作用，而浒苔上述三种成分含量较低尤其是木质素含量较低；浒苔中矿物含量很高，灰分高达12.46%，而锯末和玉米秸秆等陆地高等植物的灰分很少，浒苔中的矿物质对其热解起到催化作用，可以使热解在较低的温度发生[18]。

3.2. 三种生物质热解动力学分析

处于热平衡状态下的非等温实验过程，样品的质量看作温度的函数。根据 Arrhenius 公式和质量作用定律，样品的分解速率可以表示为：

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中： k 为 Arrhenius 速率常数(min^{-1})； E 为反应的活化能($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)； R 为气体常数， $R = 8.414 \text{ Jmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ； A 为频率因子(min^{-1})； T 为绝对温度(K)。

$f(\alpha)$ 在形式上取决于反应的类型或反应机制。一般假设函数 $f(\alpha)$ 与温度 T 和反应时间 t 无关，置于反应程度 α 有关。升温速率 β 可表示为：

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

将(2)和(3)代入(1)并重排公式的：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

方程(4)的积分形式可以表示为：

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

采用 Coats-Redfern 积分式[18]：

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

根据方程式(6)，在确定的加热速率下， $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 直线关系，由其斜率可以计算出 E 。在众多的反应机理 $G(\alpha)$ 式中，能体现反应真实行为的 $G(\alpha)$ 式，必然会得到线性关系极佳的直线关系(以相关系数 R 来表征)。将三种生物质从 TG 图中得到的数据打入表 3 的各反应机理中，运用方程式(6)进行线性回归计算，求得相应的表观活化能 E ，指前因子 A 以其相关系数 R 动力学参数，结果如表 4 所示：(空值为不符合逻辑的数值)

从表 4 可以看出，线性关系极佳而动力学参数符合热分解反应一般规律，对于锯末而言，为第 1 个、第 2 个、第 3 个、第 4 个、第 6 个和第 20 个函数且 E 的数值比较接近；对于玉米秸秆而言为第 1 个、第 2 个、第 3 个、第 4 个和第 6 个函数，与锯末相似， E 也较为接近；但是对海洋生物质浒苔而言变化规律不完全相同，仅第 6 个和第 20 个较为接近。通过比较可以知道，三种生物质的热解过程都可以用符合三维扩散的 Z-L-T 方程 $G(\alpha) = \left\{ [1/(1-\alpha)]^{1/3} - 1 \right\}$ 描述。该结果可能与海洋生物质与陆生生物质组成差异有关，此外还与所列常用函数数量有限有一定的关系。三者的活化能 E 分别为(近似值区间)：120~155

Table 3. Integral kinetic functions $G(\alpha)$ of different reaction mechanisms表 3. 不同反应机理的 $G(\alpha)$ 函数式[16]

No.	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$
1	抛物线法则	一维扩散, 1D	α^2
2	Valensi 方程	二维扩散, 2D	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3	Ginstling-Broushstein 方程	三维扩散, 球形对称, 3D	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
4	Jander 方程	三维扩散, 球形对称, 3D	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
5	反 Jander 方程	三维扩散, 3D	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
6	Zhrualev, Lesokin and Tempelmen 方程	三维扩散, 3D	$\{[1/(1-\alpha)]^{1/3}-1\}$
7	反应级数	$n = \frac{1}{4}$	$1-(1-\alpha)^{1/4}$
8-10	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长 ($n=1,1.5,2$)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
11	收缩圆柱体(面积)	相边界反应, 圆柱形对称	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
12	收缩球状(体积)	相边界反应, 球形对称	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
13	Mampel Power 法则	$n=1$	α
14	Mampel Power 法则	$n=1/2$	$\alpha^{1/2}$
15	反应级数	$n=2$	$1-(1-\alpha)^2$
16	反应级数	$n=3$	$1-(1-\alpha)^3$
17	3/2 级	化学反应	$(1-\alpha)^{-1/2}$
18	二级	化学反应	$(1-\alpha)^{-1}-1$
19	三级	化学反应	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$

$\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $60\sim 90 \text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $25\sim 50 \text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3.3. 三种生物质的催化热解

以碳酸钠为催化剂的 3 种生物质热解的 TG 曲线分别如图 2~图 4 所示, DTG 曲线分别如图 5~图 7($\beta = 25^\circ\text{C}/\text{min}$)所示:

由图 2~图 7 可以看出, Na_2CO_3 对三种生物质的催化影响各有不同, 但均降低了三种生物质原料的初始热解温度, 促进了低温挥发物的脱出。加入 Na_2CO_3 后, 最大失重率对应的温度均有所降低, 并且初始热解温度和最大失重率所对应的温度随着催化剂添加量的增加而递减, 即在一定催化剂添加量范围内, 催化剂含量越大, 初始热解温度和最大失重率所对应的温度就越低。初始热解温度和最大失重率所对应的温度如表 2 和表 3 所示。上面对于碳酸钠对生物质初始热解温度和最大失重率对应的温度的分析结果与热解过程中钠盐化合物的催化作用或样品浸渍过程中的溶胀作用有关[20]。钠离子非常小, 可以渗透到生物质的结构之中, 在溶胀或加热过程中破坏了原料分子间的氢键, 结果使得脱挥发分提前发生。而且强碱可以提取生物质中低分子化合物, 还可以与生物质中的组要成分半纤维素、纤维素和木质素反应[21]。

Table 4. Non-isothermal kinetic parameters of three kinds of biomass
表 4. 三种生物质的非等温动力学参数

模型	玉米秸秆(200℃~400℃)			锯末(250℃~430℃)			浒苔(200℃~500℃)		
	$E/(KJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A/min^{-1}$	R^2	$E/(KJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A/min^{-1}$	R^2	$E/(KJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A/min^{-1}$	R^2
1	59.60	9.44	0.9927	103.83	17.76	0.9583	21.31	1.14	0.7960
2	65.33	10.22	0.9914	113.43	19.27	0.9701	26.39	1.97	0.8549
3	67.61	9.30	0.9904	117.38	18.66	0.9743	28.63	1.12	0.8762
4	72.22	10.47	0.9874	125.43	20.49	0.9810	33.23	2.43	0.9094
5	53.82	5.69	0.9929	94.85	13.456	0.9491	17.25	-2.35	0.7531
6	87.45	14.31	0.9728	152.66	26.61	0.9910	49.39	6.85	0.9669
7	32.30	3.05	0.9831	59.22	8.44	0.9793	12.49	-1.60	0.8393
8	35.06	5.18	0.9774	64.12	10.96	0.9852	15.36	0.71	0.8961
9	20.25	1.79	0.9721	39.39	5.87	0.9821	6.90	-1.76	0.7794
10	12.85	-0.08	0.9641	27.02	3.19	0.9780	2.66	-3.55	0.4592
11	29.73	3.04	0.9873	54.72	8.07	0.9711			
12	31.42	3.10	0.9847	57.67	8.36	0.9768	11.60	-1.61	0.8151
13	25.11	2.45	0.9900	46.88	6.89	0.9478	5.64	-2.75	0.4958
14	7.87	-1.77	0.9752	18.40	0.92	0.9129			0.3291
15	17.81	1.02	0.9681	35.09	4.69	0.8808			0.0090
16	12.50	-0.25	0.9029	27.00	3.02	0.8001			0.4008
17	47.96	8.57	0.9449	87.73	16.41	0.9876	29.87	4.95	0.9830
18	2.05	-3.44	0.1333	10.35	-0.25	0.6616	2.08	-3.29	0.7401
19	47.96	8.57	0.9449	87.73	16.41	0.9876	29.87	4.95	0.9830
20	63.50	12.54	0.9093	116.79	22.99	0.9705	48.31	9.92	0.9913

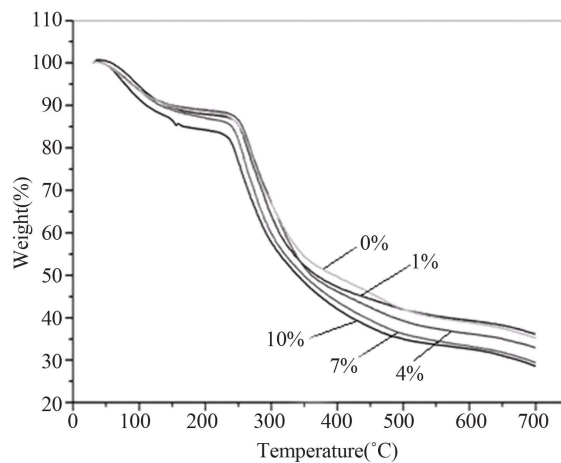


Figure 2. TG curves of *Enteromorpha prolifera* with Na_2CO_3 under different catalyst content

图 2. 浸渍碳酸钠的浒苔在不同催化剂含量下的 TG 曲线

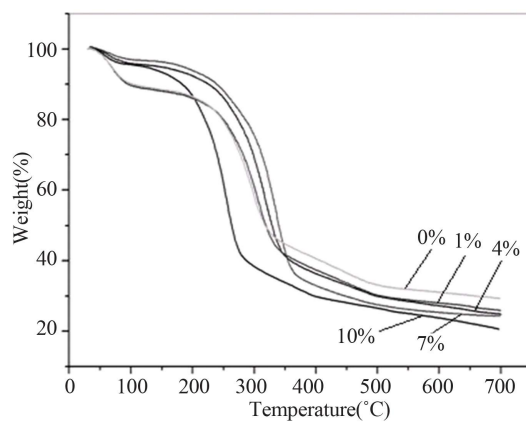


Figure 3. TG curves of Cornstalk with Na_2CO_3 under different catalyst content

图 3. 浸渍碳酸钠的玉米秸秆在不同催化剂含量下的 TG 曲线

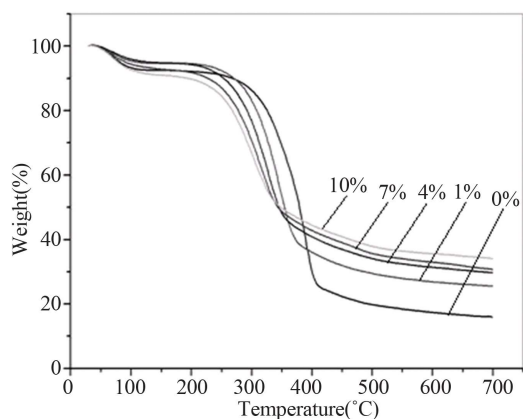


Figure 4. TG curves of sawdust with Na_2CO_3 under different catalyst content

图 4. 浸渍碳酸钠的锯末在不同催化剂含量下的 TG 曲线

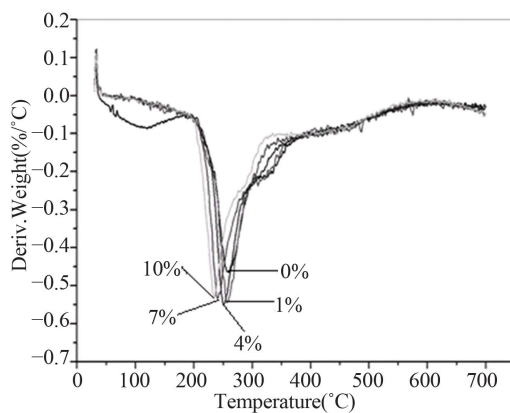


Figure 5. DTG curves of *Enteromorpha prolifera* with Na_2CO_3 under different catalyst content

图 5. 浸渍碳酸钠的浒苔在不同催化剂含量下的 DTG 曲线

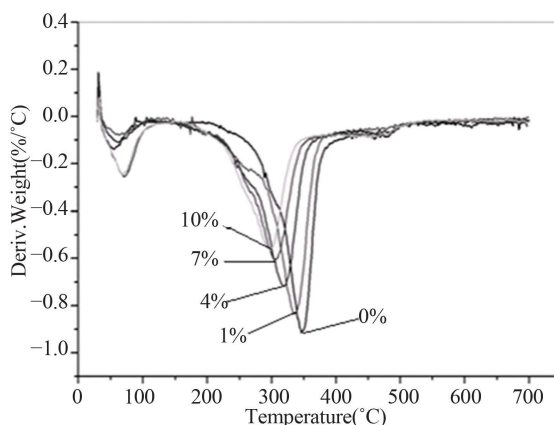


Figure 6. DTG curves of cornstalk with Na_2CO_3 under different catalyst contents

图 6. 浸渍碳酸钠的玉米秸秆在不同催化剂含量下的 DTG 曲线

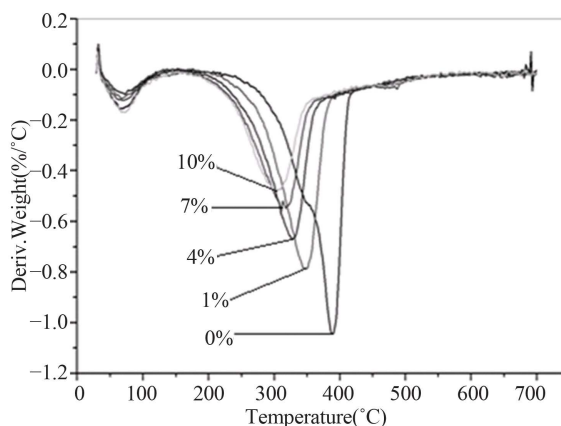


Figure 7. DTG curves of sawdust with Na_2CO_3 under different catalyst content

图 7. 浸渍碳酸钠的锯末在不同催化剂含量下的 DTG 曲线

通过表 5 和表 6 的数据可知, Na_2CO_3 对三种生物质的催化作用比较明显, 尤其是较好的降低了生物质初始热解温度和最大失重速率对应的温度。但 Na_2CO_3 对三种生物质催化影响不完全相同, 从上面两个表可知, Na_2CO_3 对三种生物质催化效果: 锯末 > 玉米秸秆 > 浒苔, 这个结果与海洋生物质的组成等有一定关系。

4. 结论

近年来不同催化剂引入生物质热解过程的研究越来越受重视, 寻找催化效果明显、成本低廉且有较大应用潜力的催化剂成为当前研究的热点[1] [2]。通过本研究可以发现:

1) 通过对三种典型代表性的生物质热解特性曲线的分析可知, 生物质的热解特性基本都可以大致分为三个阶段: 在大约 200°C 以前发生的第一阶段反应主要是生物质原料的失水和易热解组分的脱出过程, 失重较为缓慢; 在 200°C ~ 450°C 的第二阶段是主要热解阶段, 在此阶段析出大量的挥发分, 大分子剧烈解聚、断裂, 伴随半焦生成, 为主要失重阶段; 450°C 之后发生的是热解的第三阶段, 是残余物继续发生

Table 5. Initial pyrolysis temperature (°C)
表 5. 初始热解温度(°C)

原料	未处理	1%	4%	7%	10%
浒苔	151	151	149	147	135
玉米秸秆	194	190	177	169	153
锯末	236	234	229	212	203

Table 6. Temperature at the maximum weight loss rates (°C)
表 6. 最大失重速率对应的温度(°C)

原料	未处理	1%	4%	7%	10%
浒苔	265	258	253	248	244
玉米秸秆	352	339	318	313	302
锯末	391	358	335	310	300

缓慢热解的阶段。不同的生物质的三个热解阶段的温度是稍有不同的，海洋生物质绿潮浒苔由于其组成和结构的不同使得其初始热解温度较低，并赋予其独特的热解特性。

2) 国内外学者在生物质热解反应动力学方面做了许多基础研究，但大多都是假设热解机理为化学反应控制过程的前提下进行的。本文在未假设反应机理的前提下，应用最常用的不同反应机理的函数求出相应的动力学参数。这对于反应机理和动力学参数的确定有一定的参考价值。

3) 催化剂是影响生物质热解的一个重要考虑因素。不同浓度的 Na_2CO_3 均降低了三种生物质的初始热解温度，而且最大失重速率对应的温度也均降低。其降低温度的程度和加入催化剂的量一致。 Na_2CO_3 对三种生物质的催化效果是不完全相同的，从其对生物质初始热解温度和最大失重率对应的温度降低程度而言， Na_2CO_3 对陆生生物质玉米秸秆和锯末的催化效果要优于对海洋生物质绿潮浒苔的催化效果。这个结果可能与海洋生物质绿潮浒苔在组成和结构上的特性有关，综合考虑以上原因和催化剂的成本， Na_2CO_3 催化剂具有一定的应用前景。

致 谢

感谢中国科学院生物燃料重点实验室开放基金(CASKLB201507)、青岛市科技计划(13-1-4-232-jch)、国家海洋局海洋生物活性物质与现代分析技术重点实验室开放基金(MBSMAT-2012-03)、中国博士后基金(2013M540560、2014T70659)、国家自然科学基金(41302079)等对本工作的支持。

参考文献 (References)

- [1] Altun, N.E., Hicyilmaz, C. and Kök, M.V. (2003) Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of *Silopi asphaltite*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, 369-379.
- [2] Aguiar, L., Márquez-Montesinos, F., Gonzalo, A., Sánchez, J.L. and Arauzo, J. (2008) Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **83**, 124-130.
- [3] French, R. and Czernik, S. (2010) Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, **91**, 25-32.
- [4] Pattiya, A., Titiloye, J.O. and Bridgwater, A.V. (2010) Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis. *Fuel*, **89**, 244-253.
- [5] Brogund, A.E. and Barth, T. (1999) Effects of base catalysis on the product distribution from pyrolysis of woody biomass in the presence of water. *Organic Geochemistry*, **30**, 1517-1526.

- [6] Wang, J., Zhang, M.X., Chen, M.Q., Min, F.F., Zhang, S.P., Ren, Z.W. and Yan, Y.J. (2006) Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochimica Acta*, **444**, 110-114.
- [7] Pan, P., Hu, C.W., Yang, W.Y., Li, Y.S., Dong, L.L., Zhu, L.F., Tong, D.M., Qing, R.W. and Fan, Y. (2010) The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils. *Bioresource Technology*, **101**, 4593-4599.
- [8] Wang, P., Zhan, S.H., Yu, H.B., Xue, X.F. and Hong, N. (2010) The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue). *Bioresource Technology*, **101**, 3236-3241.
- [9] Jiang, G.Z., Nowakowski, D.J. and Bridgwater, A.V. (2010) A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. *Thermochimica Acta*, **498**, 61-66.
- [10] Ngo, T.-A., Kim, J. and Kim, S.-S. (2010) Characteristics and kinetics of cattle litter pyrolysis in a tubing reactor. *Bioresource Technology*, **101**, 104-108.
- [11] Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B. and Dewil, R. (2010) Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, **35**, 232-242.
- [12] Popescu, C. (1996) Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. *Thermochimica Acta*, **285**, 309-323.
- [13] Zou, S.P., Wu, Y.L., Yang, M.D., Li, C. and Tong, J.M. (2010) Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. *Bioresource Technology*, **101**, 359-365.
- [14] Zhao, H., Yan, H.X., Zhang, M.M., Liu, M. and Qin, S. (2010) Pyrolysis characteristics and kinetics of *Enteromorpha prolifera* biomass: A potential way of converting ecological crisis "Green tide" bioresource to bioenergy. *Advanced Materials Research*, **956**, 170-175.
- [15] Wang, J., Wang, G.C., Zhang, M.X., Chen, M.Q., Li, D.M., Min, F.F., Chen, M.G., Zhang, S.P., Ren, Z.W. and Yan, Y.J. (2006) A comparative study of thermolysis characteristics and kinetics of seaweeds and fir wood. *Process Biochemistry*, **41**, 1883-1886.
- [16] Li, S.G., Xu, S.P., Liu, S.Q., Yang, C. and Lu, Q.H. (2004) Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201-1211.
- [17] Antal, M.J., Rogers, F.E. and Friedman, H. (1980) Kinetic of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam. *Combustion Science and Technology*, **21**, 141-152.
- [18] Jakab, E., Mészáros, E. and Borsa, J. (2010) Effect of slight chemical modification on the pyrolysis behavior of cellulose fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **87**, 117-123.
- [19] Williams, P.T. and Horne, P.A. (1994) The role of metal salts in the pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, **4**, 1-13.
- [20] Amen-Chen, C., Pakdel, H. and Roy, C. (2001) Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review. *Bioresource Technology*, **79**, 277-299.
- [21] Tanczos, I., Pokol, G., Borsa, J., Tóth, T. and Schmidt, H. (2003) The effect of tetramethylammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 173-185.