

열분해 온도에 따른 리기다소나무 바이오오일의 물리·화학적 특성 평가*¹

김 태 승*² · 김 재 영*² · 오 신 영*² · 황 혜 원*² · 최 준 원*^{2,3†}

Investigation of Physicochemical Properties of Bio-oils Produced from Pitch Pine (*Pinus rigida*) at Various Temperatures*¹

Tae-Seung Kim*² · Jae-Young Kim*² · Shinyoung Oh*² · Hyewon Hwang*² ·
Joon Weon Choi*^{2,3†}

요 약

본 연구에서는 유동형 열분해 장치를 이용하여 리기다소나무를 400~550°C 범위에서 체류시간 1.9초 동안 급속 열분해하여 바이오오일, 탄, 가스를 각각 생산하였다. 열분해 생산물의 수율은 열분해 온도에 따라 크게 영향 받았다. 바이오오일의 수율은 500°C 조건에서 가장 높았으며, 기건 바이오매스 대비 64.9 wt%로 나타났다. 열분해 온도가 높아질수록 탄 수율은 36.8 wt%에서 11.2 wt%로 급격히 감소한 반면 가스 생성량은 16.1 wt%에서 33.0 wt%로 증가하였다. 바이오오일의 수분함량과 발열량은 열분해 온도에 매우 민감한 것으로 나타났다. 온도가 높아질수록 수분함량은 26.1 wt%에서 11.9 wt%로 감소한 반면, 발열량은 약 16.6 MJ/kg 에서 19.3 MJ/kg로 증가하였다. 모든 온도조건에서 생산된 바이오오일에는 공통적으로 22종의 화합물이 확인되었고, 이들은 셀룰로오스 유래 물질 10종과 리그닌 유래 물질 12종으로 분류하였다.

ABSTRACT

In this study, fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) was performed in a fluidized bed

*¹ 접수 2012년 3월 2일, 채택 2012년 5월 21일

*² 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부. Dept. Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

*³ 서울대학교 농업생명과학연구원. Research Institute for Agriculture and Life Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 최준원(e-mail: cjw@snu.ac.kr)

reactor under the temperature ranges between 400 and 550°C at the residence time of 1.9 sec. Essential pyrolytic products (bio-oil, biochar, and gas) were produced and their yield was clearly influenced by temperature. The maximum yield of bio-oil was observed to 64.9 wt% (wet basis) at the temperature of 500°C. As pyrolysis temperature increased, the yield of biochar decreased from 36.8 to 11.1 wt%, while gas amount continuously increased from 16.1 to 33.0 wt%. Water content as well as heating value of bio-oils were obviously sensitive to the pyrolysis temperature. The water contents in the bio-oil clearly decreased from 26.1 (400°C) to 11.9 wt% (550°C), with increasing the fast pyrolysis temperature, while their higher heating values were increased from 16.6 MJ/kg to 19.3 MJ/kg. According to GC/MS analysis, 22 degradation compounds were identified from the bio-oils and 10 compounds were derived from carbohydrate, 12 compounds were derived from lignin.

Keywords: *pinus rigida*, fast pyrolysis, bio-oil, higher heating value, water content, biorefinery

1. 서 론

화석 연료 사용에 따른 전 세계적인 지구 온난화와 같은 환경 문제와 석유 가격 상승으로 인해 화석연료를 대체할 수 있는 재생 가능한 에너지 자원에 대한 관심이 증대되고 있다. 이 중에서도 바이오매스는 액체 연료로 전환할 수 있는 탄소 순환형 자원이기 때문에 대체 에너지원으로 주목받고 있다. 이에 따라 지금까지 바이오매스를 연료로 전환하는 다양한 물리적, 생화학적 및 열화학적 공정들이 연구되고 있다.

급속열분해 공정은 열을 이용하여 바이오매스를 액상의 연료형태로 변환시키는 열화학적 전환 공정이다. 급속열분해 공정은 산소가 없는 조건 하에서 약 500°C 내외의 온도에서 바이오매스를 짧은 시간(초 단위) 동안 열분해하여 생성되는 기체 상태의 유기화합물을 급속 냉각 및 전기집진 장치를 통해 액상으로 변환시키는 공정이다. 이 과정에서 생성된 액상의 생성물은 원유와 비교하여 약 1/3 정도의 발열량을 나타내기 때문에 일반적으로 바이오오일(bio-oil) 또는 바이오원유(biocrude)라고 부른다(Bridgwater, 2004). 급속열분해는 생화학적 전환 방법에 비해 그 공정이 간단하고 다양한 종류의 바이오매스를 원료로 이용 가능하며 수율이 높은 장점 때문에 주목받고 있는 기술이다(Bridgwater, 2003). 바이오오일에는 바이오매스의 열분해 과정에서 생성된 다양한 화학

물질로 구성되어 있기 때문에 화석자원에서 유래하는 다양한 화학소재를 대체할 바이오리파이너리 원료로 이용될 수 있는 가능성을 충분히 가지고 있다(Scott *et al.*, 1999).

급속열분해를 통해 생산되는 주요 생산물은 액상의 바이오오일, 고상의 바이오탄, 그리고 비응축성 가스로써 이들의 수율 및 물리화학적 특성은 바이오매스 종류, 원료의 입자크기, 초기 수분함량, 원료 투입속도, 반응기 형태, 열분해 온도, 열분해 기체의 체류 시간 등에 영향 받는다고 알려져 있다(Bridgwater, 2004). 다양한 바이오매스 열분해 영향인자 중에서 온도와 체류시간은 바이오매스 구성성분의 열분해 기작과 생성물의 화학적 조성에 특히 민감하여 이들을 통한 바이오매스의 열분해 메커니즘을 이해하려는 연구가 많이 진행되고 있다(Ji-lu, 2007; Mohan *et al.*, 2006; Uzun *et al.*, 2006).

본 연구에서는 유동형 급속열분해 장치를 이용하여 다양한 열분해 온도 범위에서 리기다소나무를 열분해하여 바이오오일 및 바이오탄을 제조하였으며, 각 온도 조건에서 생산된 이들 열분해 생성물의 수율 변화를 관찰하였고, 급속열분해의 대표적 생성물인 바이오오일의 물리·화학적 및 연료 특성을 분석하여 열분해 온도가 바이오오일의 물성에 미치는 영향을 구명하였다.

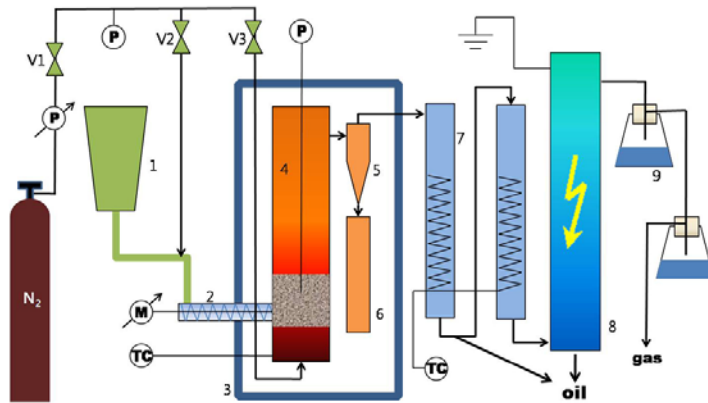


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized bed reactor (1 : feeder, 2 : screw feeder, 3 : isolation, 4 : reactor, 5 : cyclone, 6 : char collector, 7 : cooler, 8 : electrostatic precipitator, 9 : filter).

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 실험에서는 리기다소나무를 공시재료로 사용하였다. 리기다소나무는 분쇄기를 통해 40 mesh 이하의 분말을 제조한 후에 기건 상태에서 건조하였다. 열분해를 실시하기 전 공시재료의 평균함수율은 약 5 wt%이었다.

2.2. 유동형 급속열분해기를 이용한 바이오오일의 생성

본 실험에 사용한 급속열분해장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 원료공급장치, 유동형 반응기, 냉각기, 전기집진장치로 구성되었다(Kim *et al.*, 2011). 시료는 스크류형 공급기를 통해 시간당 150 g의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기 내부에는 균일한 열전달을 위해 일정량의 모래를 투입하였고 열분해 동안 질소가스를 지속적으로 흘려주어 무산소 조건을 유지하였다. 질소가스는 목분과 모래의 원활한 유동을 위하여 열분해 반응기 하단에서 분당 10 ℓ 씩 공급하였다. 유동가스 공급량과 반응기 내부의 부피를 고려해 볼 때, 리기다 소나무 목분의 열분해에 의해 생

성된 기체의 반응기 내 체류시간은 약 2초로 계산되었다. 열분해를 통해 발생한 기체상의 열분해 산물은 사이클론(cyclone)에서 대부분의 탄(char)이 제거된 후에 2개의 냉각장치(cooler)와 전기집진장치(electrostatic precipitator)를 거쳐 액상의 바이오오일로 응축 되었다. 본 실험에서는 리기다소나무에 대한 최적 열분해 온도 조건을 구명하기 위해 각각 400, 450, 500, 550°C에서 급속 열분해를 수행하였다.

열분해 생성물인 가스, 탄, 바이오오일의 수율은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{탄 수율(w/w\%)} &= \text{생성된 탄 중량} / \text{시료 중량} \times 100 \\ \text{오일 수율(w/w\%)} &= \text{생성된 오일 중량} / \text{시료중량} \times 100 \\ \text{가스 수율(w/w\%)} &= 100 - (\text{탄 수율} + \text{오일 수율}) \end{aligned}$$

2.3. 바이오오일의 물리·화학적 특성 분석

바이오오일의 물리·화학적 특성을 평가하기 위하여 다양한 분석을 수행하였다. 수분 함량은 Karl-Fischer titrator (DAIHAN Scientific, Korea)를 이용하여 측정하였으며 적정용 시약으로는 Hydranal Composite 5 (Riedel de Haen 34805)를 사용하였다. 바이오오일의 탄소, 수소와 질소의 함량은 원소분석기(LECO CHNS 932)를 이용하여 측정하였으며 산

열분해 온도에 따른 리기다소나무 바이오오일의 물리·화학적 특성 평가

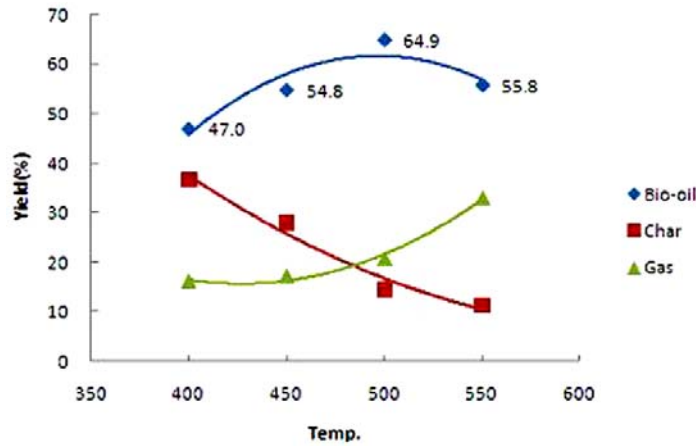


Fig. 2. Distribution of product yields as a function of pyrolysis temperature (wet basis, residence time: 1.9 sec).

소 함량은 100에서 탄소, 수소와 질소의 함량을 제외한 나머지 부분으로 계산하였다. 또한 바이오오일의 산성도를 규명하기 위해 pH 미터(Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 열분해 온도별로 생성된 바이오오일의 pH를 측정하였다. 점도는 모세관식 점도계(SCHOTT, Germany)를 이용하여 40°C 온도조건에서 측정하였으며 발열량 분석은 Parr 6400 calorimeter (Parr instrument, USA)를 이용하여 ASTM D240에 의거하여 수행되었다.

급속열분해에 의해 생성된 리기다소나무 바이오오일의 주요 화학 성분과 그 상대적인 양을 확인하기 위하여 질량 선택성 검출기(mass selective detector, Agilent Technology 5975C)와 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 Agilent 7890A 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, GC)를 이용하여 분석하였으며 자세한 분석조건은 다음과 같다.

분석 컬럼은 DB 5 (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였으며 split ratio는 1 : 20로 조정하였다. Injector 온도는 250°C, FID는 300°C조건에서 분석을 실시하였다. 오븐온도는 50°C에서 5분간 유지한 후 3°C/min의 일정한 승온속도로 140°C까지 승온하여 10분간 유지하였다. 이후 2°C/min의 승온속도로 280°C까지 승온하였으며 최종온도(280°C)에서 20분

간 유지하였다.

또한 각 화합물들의 상대적인 양을 정량하기 위하여 플로란센(fluoranthene, Sigma) 용액(50 mg/2 ml acetone)을 내부 표준물질로 사용하였다. 500 mg의 바이오오일과 450 μl의 아세톤이 포함된 각각의 샘플 용액에 50 μl의 플로란센 용액을 첨가하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도별 급속열분해 생성물 수율

일반적으로 목질계 바이오매스의 열분해 공정에서 생산되는 생성물은 크게 바이오오일, 바이오탄, 그리고 비응축성 가스로 구분된다. 리기다소나무 목분을 400°C에서 550°C 까지 50°C 간격으로 급속열분해하여 획득한 세 가지 열분해 생성물의 수율을 Fig. 2에 제시했다. 각 생성물의 수율은 열분해 온도에 크게 영향 받는 것으로 나타났다. 바이오오일의 수율은 500°C까지는 온도가 증가함에 따라 점차 증가하였고 이후 550°C에서는 약간 감소하여 500°C에서 약 64.9 wt%로 최댓값을 나타냈다. 열분해 온도가 증가함에 따라 가스의 수율은 지속적으로 증가하여 400°C에서 16.1 wt%, 550°C에서 33.0 wt%의 수율을 보였다. 반

Table 1. Physical properties and elemental composition of the biooils (wet basis)

Properties	Residence time fixed at 1.9 sec			
	400°C	450°C	500°C	550°C
Water content (wt%)	26.1	23.6	18.8	11.9
pH	1.9	2.2	2.5	2.9
Viscosity (cSt)	10.2	10.3	34.5	-
Elemental analysis (wt%)				
Carbon	38.6	43.1	44.1	49.1
Hydrogen	6.9	6.6	6.8	6.4
Oxygen	54.5	50.4	49.1	44.5
Nitrogen	N/D	N/D	N/D	N/D
Higher heating value (MJ/kg)	16.6	17.2	18.0	19.3

던 급속열분해 결과 생성된 고형성분인 탄은 400°C에서 36.8 wt%, 550°C에서 11.2 wt%로 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈다.

일반적으로 바이오매스의 급속열분해 결과 생성되는 주요 생성물인 탄, 가스 및 오일의 수율은 열분해 온도, 열분해 산물의 반응기 내부 체류시간 등에 크게 영향 받는다고 알려져 있다(Bridgwater and Peacocke, 2000). 선행 연구 결과에 따르면 다양한 바이오매스를 원료로 하여 생산된 바이오오일은 열분해 온도 약 500°C 내외에서 최고의 수율을 보인다고 보고된 바 있다(Bridgwater *et al.*, 1999a; Conti *et al.*, 1994; Kim *et al.*, 2011). 본 연구 결과 리기다소나무의 열분해 시에도 이와 같이 500°C에서 최대 수율을 나타냈다. 이는 낮은 온도에서는 바이오매스의 분해가 완전히 일어나지 못하기 때문에 생성되는 오일의 양이 적을 뿐더러 분해되지 못하고 남은 탄이 많아지는 반면 500°C보다 높은 온도에서는 1차 열분해 산물의 2차 분해가 유발되어 비응축성 가스로의 전환율이 높아지기 때문으로 생각된다(Bridgwater *et al.*, 1999b; Conti *et al.*, 1994; Mohan *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2009).

3.2. 바이오오일의 물리 · 화학적 특성

각 온도별로 생산된 바이오오일의 수분함량, pH, 점도, 원소조성 및 발열량을 측정하여 Table 1에 나

타내었다. 각 온도별로 생산된 바이오오일들은 층 분리가 없이 균일한 형상을 보였다. 바이오오일 내 수분 함량은 열분해 온도 400°C에서 26.1 wt%, 550°C에서 11.9 wt%로 열분해 온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 리기다소나무 목분의 함유율을 고려 해 보았을 때, 바이오오일의 수분은 원료 자체에 포함된 수분에서 유래되었을 뿐 아니라 열분해 과정 중 일어나는 탈수반응에 의해 생성되었음을 알 수 있다(Czernik and Bridgwater, 2004; Mohan *et al.*, 2006).

바이오오일에 포함된 수분은 바이오오일의 발열량을 낮추고 연소율을 감소시키는 등 연소특성에 부정적 영향을 미치는 반면 점도를 낮춰 유동성을 좋게 만들기도 한다고 알려져 있다(Bridgwater, 2004). 이에 따라 리기다소나무로부터 얻어진 바이오오일의 경우에도 열분해 온도가 높아져 수분함량이 적어질수록 산소 함량은 감소하고 발열량이 16.6 MJ/kg에서 19.3 MJ/kg으로 증가하였고 점도는 10.2 cSt에서 34.5 cSt로 증가하는 경향을 보였다. 특히 550°C에서 생산된 바이오오일은 모세관식 점도계로 측정 가능한 수치보다 높은 점도를 가져 정확한 측정이 불가능했다.

리기다소나무로부터 생산된 바이오오일의 발열량은 다른 목질계 바이오매스로 제조한 바이오오일의 발열량과 큰 차이는 없었지만 다른 화석연료(중유 40 MJ/kg)나 바이오연료(바이오디젤 34~45.3 MJ/kg,

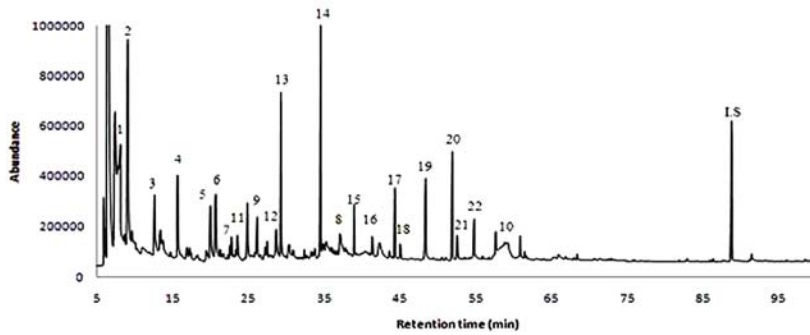


Fig. 3. Gas chromatographic separation of low molecular weight compounds in the biooil produced at 500°C and 1.9 sec of residence time (numbered peaks are listed on Table 2).

Table 2. Relative amount of low molecular weight compounds in the biooils produced at different temperatures (H: p-hydroxyphenyl types, G: guaiacyl types, S: syringyl types)

Compounds		Ratio of peak area (Compound area / IS area)					
		Residence time fixed at 1.9 sec					
		400°C	450°C	500°C	550°C		
<i>Carbohydrates</i>	1. Acetic acid	3.98	4.09	4.50	5.33		
	2. 1-Hydroxy-propan-2-one	2.84	2.62	2.87	2.36		
	3. Methyl acetate	0.68	0.63	0.84	0.85		
	4. Furfural	0.97	0.93	0.83	0.77		
	5. 2(5H)-Furanone	0.95	0.84	0.74	0.76		
	6. Cyclopentane-1,2-dione	1.58	1.15	0.97	0.93		
	7. 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	0.20	0.17	0.12	0.11		
	8. 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde	0.65	0.59	0.57	0.71		
	9. 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.55	0.51	0.37	0.36		
	10. 1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose	0.12	1.30	1.35	1.38		
<i>H unit</i>	11. Phenol	0.29	0.26	0.27	0.35		
	12. 4-Methylphenol	0.56	0.48	0.45	0.66		
<i>Lignin</i>	<i>H unit</i>	13. 2-Methoxyphenol	1.12	1.13	0.95	0.95	
		14. 2-Methoxy-4-methylphenol	1.47	1.50	1.40	1.19	
		15. 4-Ethyl-2-methoxyphenol	0.28	0.29	0.32	0.37	
		16. 2-Methoxy-4-vinylphenol	0.12	0.11	0.16	0.28	
		<i>G unit</i>	17. 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenol	0.52	0.52	0.48	0.44
			18. 2-Methoxy-4-propylphenol	0.09	0.10	0.12	0.13
	19. 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyde		0.73	0.76	0.76	0.78	
	20. 2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol		0.81	0.80	0.81	0.65	
		21. 2-Methoxy-4-propylphenol	0.17	0.19	0.23	0.26	
		22. 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	0.35	0.36	0.40	0.42	

바이오에탄올 21.2 MJ/kg)(Ravi P. *et al.*, 1998; Leung *et al.*, 2010)와 비교하여 1/3-1/2수준에 불과했다. 이는 바이오오일의 높은 수분함량과 산소함량에 기인한다(Demirbas, 1997). 또한 리기다소나무로부터 얻어진 바이오오일은 1.9에서 2.9의 낮은 pH를 보였는데, 이는 목재 구성 성분에서 유래한 포름산, 아세트산, 프로판산과 같은 유기산들이 바이오오일 내에 다량 존재하고 있기 때문으로 판단된다(Ringer *et al.*, 2006). 하지만 열분해로 생성된 Acetic acid, 메탄올, 아세톤, 에스터, 알데하이드, 에틸 알코올, 물, furfural로 이루어진 pyrolygneous acid가 높은 온도에서 가스 형태로 분해되므로(Demirbas, 2000) 열분해 온도가 높아짐에 따라 생성된 바이오오일의 pH가 증가하는 것으로 사료된다.

3.3. 바이오오일의 화학성분 분석

리기다소나무로부터 얻어진 바이오오일의 화학적 성분과 열분해 온도에 따른 화학 조성 변화를 확인하기 위하여 GC-MS 분석을 수행하였다. Fig. 3은 반응 온도 500 °C, 체류시간 1.9 초의 조건에서 생산된 바이오오일에 대한 가스크로마토그램이다. 약 40여 개의 이상의 크고 작은 피크가 검출 되었으며 이 중에서 National Institute of Standards and Technology (NIST) Spectral Mass Library에 의해 22개의 화합물이 검출되었다. 모든 온도 조건에서 생산된 바이오오일에서 검출된 22종의 화합물들을 셀룰로오스계와 리그닌계 화합물로 분류하였으며 총 10종의 셀룰로오스계 화합물과 12종의 리그닌계 화합물이 검출되었다.

리기다소나무로 제조한 바이오오일의 주요 구성성분으로는 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 탈수(dehydration), 아세틸기 이탈(deacetylation), 해중합(depolymerization), 가수분해(hydrolysis)반응(Demirbas, 2000) 등의 분해산물인 acetic acid, 1-hydroxy-2-propanone, furfural, 2(5H)-furanone과 1,2-cyclopentanedione 등이 확인되었다. 또한 리그닌 고분자에서 유래한 페놀성 화합물인 4-methylphenol, 2-methoxyphenol, 2-methoxy-4-methylphenol(2-me-

hoxy-p-cresol), 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenol (eugenol), 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde(isovanillin) 등이 주요 화합물로 검출되었다. 선행 연구 결과에 따르면 활엽수에서 얻어지는 바이오오일은 페닐프로판 단위체(phenyl propane unit)의 3, 5번 탄소가 모두 메톡실(methoxyl)기로 치환된 Syringyl 형태의 리그닌 모노머(S)가 발견되는 반면(Kim *et al.*, 2011) 침엽수인 리기다소나무 바이오오일에서는 p-Hydroxyphenyl (H), Guaiacyl (G) 형태의 리그닌 모노머만이 발견되었다.

검출된 22가지 화합물들의 그 상대적인 양을 확인하기 위하여 각 화합물 피크와 내부표준물질 피크의 면적 비를 계산하여 Table 2에 나타내었다. 급속열분해 바이오오일의 단위 중량당 포함된 Acetic acid, 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose은 급속열분해 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였으나 Furfural, 2(5H)-Furanone은 감소하는 경향을 보였다. 리그닌 유래 화합물은 4-Ethyl-2-methoxyphenol, 2-Methoxy-4-propylphenol 등의 화합물이 반응 온도가 증가함에 따라 생성된 바이오오일의 단위 중량당 포함된 양이 증가하는 경향을 보였지만 그 차이가 크지 않았고, 전체적으로 큰 차이가 없었다.

4. 결 론

유동형 급속열분해 장치를 이용하여 400~550°C 온도조건에서 리기다소나무를 열분해하여 투입 원료 대비 약 47.0에서 64.9 wt%의 바이오오일을 얻을 수 있었으며 500°C 조건에서 최고의 수율을 보였다. 부산물로 생성되는 탄 수율의 경우 열분해 온도가 증가할수록 감소였으며, 이와 반대로 비응축성 가스의 수율은 증가하는 경향을 보였다. 생산된 바이오오일의 특성 분석 결과에 의하면 바이오오일에 함유된 수분함량은 약 26.1에서 11.9 wt%로 나타났고, 이는 열분해 온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 각각의 수분함량 및 원소 조성에 따라 16.6에서 19.3 MJ/kg의 발열량을 보였다. 하지만 증유나 다른 바이오연료와 비교하여 낮은 발열량을 나타내 생성된 바이오오일의 발열량 등 화학적 특성을 높이기 위

한 연구가 필요하다고 사료된다. 리기다소나무로부터 생산된 바이오오일은 약 22종의 저분자량 화합물로 구성되어 있었으며 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌에서 유래한 유기산(organic acid), 알데하이드(aldehyde), 케톤(ketone) 및 페놀(phenol)류 화합물들이 검출되어 리기다소나무의 열분해 산물의 바이오리파이너리의 원료로 이용 가능하다고 사료된다.

사 사

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호 : PJ007965) 지원에 의해 이루어진 것임.

참 고 문 헌

- Bridgwater, A. 2004. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science* 8(2): 21~50.
- Bridgwater, A. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91: 87~102.
- Bridgwater, A., S. Czernik, J. Diebold, and D. Meier. 1999a. Fast pyrolysis of biomass: a handbook, vol.2. CPL: Press, Berkshire.
- Bridgwater, A., D. Meier, and D. Radlein. 1999b. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30(12): 1479~1493.
- Bridgwater, A. and G. Peacocke. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4(1): 1~73.
- Conti, L., G. Scano, and J. Boufala. 1994. Bio-oils from arid land plants: flash pyrolysis of EUPHORBIA CHARACIAS bagasse. *Biomass and Bioenergy* 7(1-6): 291~296.
- Czernik, S. and A. Bridgwater. 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 18(2): 590~598.
- Demirbas, A. 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy conversion and management* 41(6): 633~646.
- Demirbas, A. 1997. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 76(5): 431~434.
- Ji-lu, Z. 2007. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80(1): 30~35.
- Kim, K. H., I. Y. Eom, S. M. Lee, D. H. Choi, I-G. Choi, and J. W. Choi. 2011. Investigation of physicochemical properties of biooils produced from yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1): 2~9.
- Leung, D. Y. C., X. Wu, and M. Leung. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* 87(4): 1083~1095.
- Mohan, D., C. U. Pittman, Jr, and P. H. Steele, 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels* 20(3): 848~889.
- Ravi, P., H. Alex, and K. B. Inder. 1998. Net energy and gross pollution from bioethanol production in India. *Fuel* 77(14): 1629~1633.
- Ringer, M., V. Putsche, and J. Scahill. Large-scale pyrolysis oil production: A technology assessment and economic analysis. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, 2006.
- Scott, D. S., P. Majerski, J. Piskorz, and D. Radlein, 1999. A second look at fast pyrolysis of biomass - the RTI process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51(1-2): 23~37.
- Uzun, B. B., A. E. Putun, and E. Putun. 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. *Bioresource Technology* 97(4): 569~576.
- Xu, R., L. Ferrante, C. Briens, and F. Berruti. 2009. Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86(1): 58~65.