

반탄화 온도와 승온속도에 의한 바이오매스 열분해 거동¹

공 성 호² · 안 병 준³ · 이 수 민³ · 이 재 정³ · 이 영 규⁴ · 이 재 원^{2,†}

Thermal Degradation Behavior of Biomass Depending on Torrefaction Temperatures and Heating Rates¹

Sung-Ho Gong² · Byoung-Jun Ahn³ · Soo-Min Lee³ ·
Jae-Jung Lee³ · Young-Kyu Lee⁴ · Jae-Won Lee^{2,†}

요 약

본 연구에서는 반탄화 과정에서 바이오매스 열분해 거동을 열중량 분석과 발생하는 기체분석으로 확인하였다. 반응 온도는 220~300℃, 승온속도 10~30℃/min, 반응시간은 110분으로 고정하여 분석하였다. 백합나무 중량감소율은 220℃에서 8.01~8.81%, 300℃에서 71.86~77.38%로 나타났으며, 240℃ 이상에서 급격하게 증가하였다. 반면 낙엽송 중량감소율은 300℃에서 49.58~54.15%로 백합나무와 비교하여 낮았다. 백합나무에 대한 활성화 에너지는 87.32~91.24 kJ/mol로 승온속도에 따라 큰 차이를 나타내지 않았으며, 낙엽송에 대한 활성화 에너지는 83.85~91.60 kJ/mol로 나타났다. 반탄화 과정에서 발생하는 가스성분은 대부분 헤미셀룰로오스 유래 성분이었으며 반응온도가 증가하면서 성분의 종류 및 농도도 증가하였다. 백합나무에서는 furfural, acetic acid가 고농도로 검출되었다.

ABSTRACT

In this study, the thermal degradation behavior of biomass during torrefaction was studied by thermogravimetric and byproduct gas analysis. Torrefaction temperature, time, and heating rate were 220~300℃, 110 min, and 10~30℃/min, respectively. The degradation rate of yellow poplar was 8.01~8.81% at 220℃ and 71.86~77.38% at 300℃ depending on heating rate. The degradation rate significantly increased at temperature over 240℃. On the other hand, degradation rate of larch was relatively low as 49.58~54.15% at 300℃. The activation energy of yellow poplar was 87.32~91.24 kJ/mol; these values did not significantly change with heating rate. The activation energy of larch was 83.85~91.60 kJ/mol. The major components of the gas generated during torrefaction were derived from hemicellulose.

¹ Date Received May 2, 2016, Date Accepted July 7, 2016

² 전남대학교 농업생명과학대학 산림자원학부. Department of Forest Products and Technology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

³ 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과. Division of Wood Chemistry & Microbiology, Department of Forest Products, National Institute of Forest Science, Seoul 02455, Republic of Korea

⁴ 서울대학교 농생명과학공동기기원 실내환경분석센터. Indoor Air Quality Analysis Center, National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 이재원(e-mail: ljw43376@chonnam.ac.kr)

The component types and concentrations increased with torrefaction severity. High concentrations of furfural and acetic acid were detected during torrefaction of yellow poplar.

Keywords : torrefaction, thermogravimetric analysis, activation energy, thermal degradation behavior, biomass

1. 서 론

화석연료 고갈과 지구 온난화로 바이오매스로부터 생산되는 바이오에너지에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히 바이오매스는 탄소 중립적이며 연소시 이산화황(SOx) 발생이 거의 없어 기존의 화석연료와 비교하여 친환경적인 에너지 자원이다(Kim *et al.*, 2012). 뿐만 아니라 정부의 신재생에너지의무할당제도(Renewable Portfolio Standards; RPS) 실시로 바이오매스 사용이 더욱 가속화되고 있다. 하지만 바이오매스는 화석연료와 비교하여 상대적으로 높은 함수율, 낮은 발열량을 나타내고 있어 연료 특성 측면에서 개선이 필요하다. 또한 국내 바이오매스 자원의 한계로 해외 자원의 활용에 대한 검토도 요구된다. 해외 수입이 이루어질 경우 수송 및 보관비용에 대한 문제를 간과할 수 없어 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 방법으로 반탄화(Torrefaction)가 소개되었다(Prins *et al.*, 2006).

반탄화 연구는 1930년대 프랑스에서 시작하였으며 1990년대부터 본격적으로 연구가 진행되었다. 바이오매스 반탄화는 열분해 과정의 하나로 무산소 상태, 비교적 낮은 온도(200~300℃)에서 1시간 이내로 진행된다. 이러한 열처리 과정에서 바이오매스에 존재하는 수산기가 제거되고 바이오매스는 소수성의 성질을 가지며 상대적으로 발열량이 향상된다. 이것은 반탄화가 진행되면서 바이오매스의 구성성분에 포함된 산소를 CO, CO₂의 형태로 제거하기 때문에 일어나는 현상으로 목재의 친수성을 소수성으로 변화시킨다. 소수성 특징을 갖는 바이오매스는 장기간 보관이나 수송에 적합하게 되며, 상대적인 발열량 향상은 에너지밀도를 증가시킨다. 뿐만 아니라 반탄화 조건에 따라 헤미셀룰로오스가 제거되면서 원료를 분쇄할 때 요구되는 소요에너지를 절감할 수 있다(Lee *et al.*, 2012). 따라서 반탄화 과정에서 생산된 바이오매

스를 압축 성형한다면 에너지밀도가 향상되어 수송 비용을 최대 30% 이상 절감할 수 있을 것이다. 현재 목재펠릿 소비자 가격의 10% 이상을 수송비용이 차지하고 있는 실정이다. 이를 고려할 때 반탄화 재료로 펠릿을 제조하면 연료 특성 향상뿐만 아니라 운송비 절감 등 경제성을 개선할 수 있다. 현재 국, 내외에서 목재를 포함한 농부산물, 하수슬러지 등 다양한 바이오매스에 대한 반탄화 연구가 진행되고 있다(Prins *et al.*, 2006; Deng *et al.*, 2009; Uemura *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2012; Kang *et al.*, 2014).

반탄화 과정에서 생산되는 산물은 고품바이오매스와 가스다. 일부 가연성 성분은 가스로 분해되어 감소됨에 따라 에너지 손실이 발생한다. 발생하는 가스 성분의 대부분은 헤미셀룰로오스로부터 유래된 것으로 주로 mon-, polysaccharide와 dehydrosugars이다. 발생하는 기체 중에는 응축성 가스와 비응축성 가스로 나뉘며, 반탄화 과정에서 발생하는 기체는 다양한 용도로 활용될 수 있다(Batess and Ghoniem, 2012). 일부 연구자들에 의하면 반탄화에서 발생하는 가스는 충분한 열량을 가지고 있어 에너지원으로 활용할 수 있다고 발표했다(Kang *et al.*, 2014). 반탄화 과정에서 발생하는 가스 중에서 CO, CH₄, CO₂는 약 1,164 kcal/Nm³ (약 31.54 L/kg)의 발열량을 나타낸다고 보고하였다. 특히 CO, CO₂는 발생가스 중에서 대부분을 차지하고 있고 우드칩 합성가스(1,486 kcal/Nm³)의 78%에 해당하는 열량을 가지고 있다. 또 다른 방법으로는 고부가가치산물의 활용이다. 반탄화 과정에서 발생하는 acetic acid, phenol, furfural과 같은 응축성 가스를 분리하여 고부가가치산물로 활용하는 것이다(Nocquet *et al.*, 2014). 이와 같은 성분은 주로 헤미셀룰로오스, 리그닌에서 유래된 부산물로 산업적으로 가치 있는 산물로 알려져 있다. 하지만 바이오매스 구성성분의 분해가 지나치게 일어날 경우 에너지 수율 측면에서 부정적인 영향을 주기 때문에 이와

같은 점을 고려하여 반탄화를 수행해야 한다.

바이오매스는 수증 및 반탄화 조건에 따라 서로 다른 열분해 거동을 가지며 그 결과 생성된 가스의 종류 및 농도도 다르다(Prins *et al.*, 2006). 일반적으로 반탄화 과정에서 발생하는 중량감소는 크게 3부분으로 구분되는데, 225~325℃에서 분해되는 헤미셀룰로오스, 205~375℃에서 분해되는 셀룰로오스, 250~500℃에서 분해되는 리그닌으로 구분할 수 있다. 그중에서 헤미셀룰로오스 분해온도 범위는 반탄화 반응온도 범위와 유사하다. 헤미셀룰로오스가 분해된 바이오매스는 셀룰로오스와 리그닌으로 구성되어 있어 에너지밀도를 증가시키는 측면에서 미래 에너지원으로 관심이 집중되고 있다. 따라서 본 연구에서는 목질계 바이오매스에 대한 반탄화 기작의 이해를 돕고자 반탄화 온도와 승온속도에 따른 바이오매스의 열분해 거동 및 발생하는 가스성분을 분석하였으며 열중량 분석으로 반탄화 반응의 활성화 에너지를 분석하였다. 활성화 에너지는 반응을 일으키는데 필요한 최소의 에너지를 의미한다. 따라서 활성화 에너지를 분석하면 바이오매스에 따른 반탄화 반응속도를 예측할 수 있으며 이와 관련하여 활성화 에너지는 목질계 바이오매스의 반탄화 반응을 이해하는데 중요한 자료를 제공할 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

백합나무, 낙엽송 칩은 국립산림과학원 임산공학부로부터 제공받았으며 100 mesh를 통과한 목분은 열중량 및 가스분석에 사용하였다.

2.2. 열중량 분석

반탄화 조건에 대한 바이오매스 열분해 거동을 분석하기 위해 DTA/TGA 동시 분석기(Simultaneous DTA/TGA analyzer, TA instruments, USA)를 이용하였으며, 반탄화 온도 및 승온속도, 반응시간은 Table

Table 1. Torrefaction conditions for thermogravimetric analysis

Factor	Condition
Temperature (°C)	220, 240, 260, 280, 300
Heating rate (°C/min)	10, 20, 30
Time (min)	110 (including heating time)

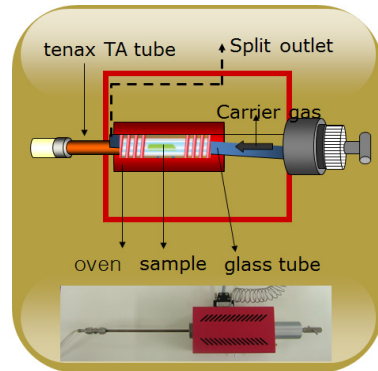


Fig. 1. Schematic diagram of the Thermal extractor.

1과 같이 설계하였다. 2-4 mg의 시료에 100 ml/min으로 고순도 질소가스를 주입하였으며 실험조건에서 제시한 반응온도, 승온속도에 따라 열중량 분석을 실시하였다. 바이오매스에 포함된 수분을 제거하기 위해 TGA 분석과정 중 95℃에서 10분 동안 유지하는 과정을 포함하였다.

2.3. 반탄화 과정에서 발생하는 가스분석

바이오매스 반탄화 과정에서 발생하는 가스를 분석하기 위해 열추출 장치(Thermal extractor; TE, Gerstel, USA)를 이용하였다(Fig. 1). 바이오매스 5 ± 1 mg을 glass tube에 넣고 TE 내부에 설치한 후 일정한 유속으로 질소를 흘려보내면서 반탄화 과정에서 발생하는 가스를 포집하여 분석하였다. TE 분석온도는 반탄화 온도와 같게 정하고(Table 2) 상대습도 55 ± 10%에서 수행하였다. 발생기체는 TD-GC/MSD로 분석하였다. TE 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Test condition for thermal extractor (TE)

Factor	Condition
Sample weight (mg)	5 ± 1
Chamber volume (L)	0.26
Air flow rate (mℓ/min)	39
Temperature (°C)	240, 260, 280
Time (min)	10, 30
Gas analysis method	TD-GC/MSD

Table 3. Degradation rate of yellow poplar during torrefaction (unit: %)

Temperature	10°C/min	20°C/min	30°C/min
220°C	8.78	8.81	8.01
240°C	22.00	16.16	19.34
260°C	32.67	31.39	29.28
280°C	42.38	49.82	45.41
300°C	77.38	73.94	71.86

3. 결과 및 고찰

3.1. 반탄화 온도 및 승온속도에 의한 바이오매스 분해거동

반탄화 온도 및 승온속도에 대한 백합나무 TGA 결과는 Fig. 2와 같다. 승온속도 10°C/min으로 하였을 경우 목표온도에 도달하는 시간은 약 30~40분, 20°C/min, 30°C/min에서는 각각 20~30분, 15~25분이 소요되었다. 초기 바이오매스 함수율에 의한 중량감소율 차이를 줄이기 위해 열중량 분석 중 95°C에서 10분 동안 유지하는 과정을 포함하였다. 승온속도에 따라 5~10분 사이에 95°C에 도달하였으며 이후 목표온도에 도달할 때까지 온도를 상승시켰다. 따라서 반응시간 초기 10분 동안 일어나는 중량감소는 대부분 수분 증발에 의한 것으로 반탄화 온도 및 승온속도와 상관없이 모든 조건에서 관찰되었다. 220°C, 반응시간 100분 동안 8.01~8.81%, 240°C에서 16.16~22%, 260°C에서는 29.28~32.67%, 280°C에서는 42.38~49.82%, 300°C에서는 71.86~77.38%의 중량감소를 나타냈다(Table 3). 특히 300°C에서 급격하게 중량감소가 일어났지만 승온속도에 따라서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 전반적으로 반응시간 20분 후에서 중량감소가 급격하게 일어났으며 반응온도에 따라 약간의 차이를 나타냈다. 반응온도 240°C에서는 반응시간에 따라 중량감소가 비교적 일정하게 일어난 반면 260°C에서는 20~40분 사이에 중량이 급격하게 감소되었음을 확인하였다. 이것은 수분이 증발한 후 바이오매스 구성성분 중 주로 헤미셀룰로오스 분해가 일어난 것으로 사료된다. 300°C에

서는 중량감소의 정도에 따라 3부분으로 구분할 수 있으며 구성성분에 따라 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌의 순서로 분해되고 있음을 나타낸다.

바이오매스의 열분해 과정은 매우 복잡하여 단순한 kinetic model로 적용하기 어렵다(Badbury *et al.*, 1979). 일반적으로 셀룰로오스의 열분해는 300°C 이상의 온도가 요구되고 Broido-Shafizadeh model이 사용되어 왔다. 본 연구에서는 Arrhenius 속도식에 근거하여 열분해 거동을 분석하였다(식 1, 2).

$$(dW/dt) = k [1-a]^n \dots\dots\dots (식 1)$$

(W: 바이오매스 중량, t: 반응시간, k: 반응속도상수, n=반응차수, a: 전환율)

식(1)에 의해 얻어진 반응속도상수로터 다음 식(2)를 이용하여 활성화 에너지(kJ/mol)와 빈도인자(min⁻¹)를 구할 수 있다.

$$k = A \exp (-E/RT) \dots\dots\dots (식 2)$$

(A: 빈도인자(min⁻¹), E: 활성화 에너지(kJ/mol), R: 보편기체상수(8.3143 × 10⁻³ kJ/mol), T: 반응온도(K))

Table 4는 백합나무에 대해 승온속도에 따른 활성화 에너지 나타냈다. 활성화 에너지는 바이오매스 헤미셀룰로오스 가수분해와 유사한 결과(44~180 kJ/mol)를 나타냈다(Rafiqul *et al.*, 2012; Na *et al.*, 2014). 승온속도 10°C/min에서 Shang 등은 71 kJ/mol, Jeeban 등은 87.9 kJ/mol로 보고하였다(2013; 2014).

Table 4. Activation energy for yellow poplar torrefaction depending on heating rates

Heating rate	Pre-exponential factor A (min ⁻¹)	Activation energy E (kJ/mol)	Arrhenius fit R ²
10°C/min	3.26×10^6	87.32	0.99
20°C/min	7.02×10^6	91.24	0.99
30°C/min	6.02×10^6	90.12	0.98

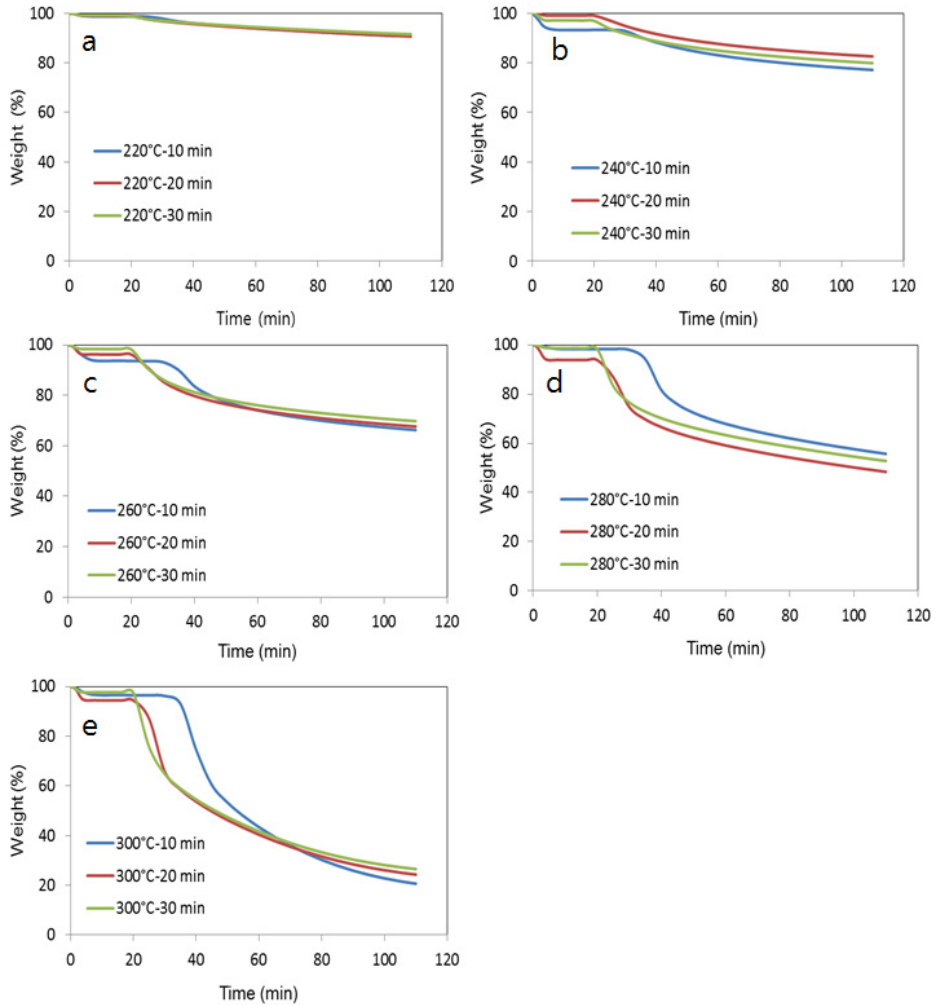


Fig. 2. TGA profile of yellow poplar during torrefaction depending on temperatures and heating rates (a: 220°C, b: 240°C, c: 260°C, d: 280°C, e: 300°C).

낙엽송 반탄화 온도 및 승온속도에 대한 TGA 결과는 Fig. 3과 같다. 승온속도 10, 30°C/min에서 목표 온도에 도달하는 시간은 각각 30~40분, 25분이 소

요되었다. 반응시간 초기 10분 동안 수분증발에 의한 중량감소가 모든 조건에서 관찰되었다. 220°C에서 승온속도와 관계없이 8.52~10.28%의 중량감소가 일어

Table 5. Degradation rate of larch during torrefaction (unit: %)

Temperature	10°C/min	20°C/min	30°C/min
220°C	9.34	10.28	8.52
240°C	18.43	10.56	14.08
260°C	20.72	20.98	20.65
280°C	33.69	34.79	39.10
300°C	51.42	49.58	54.15

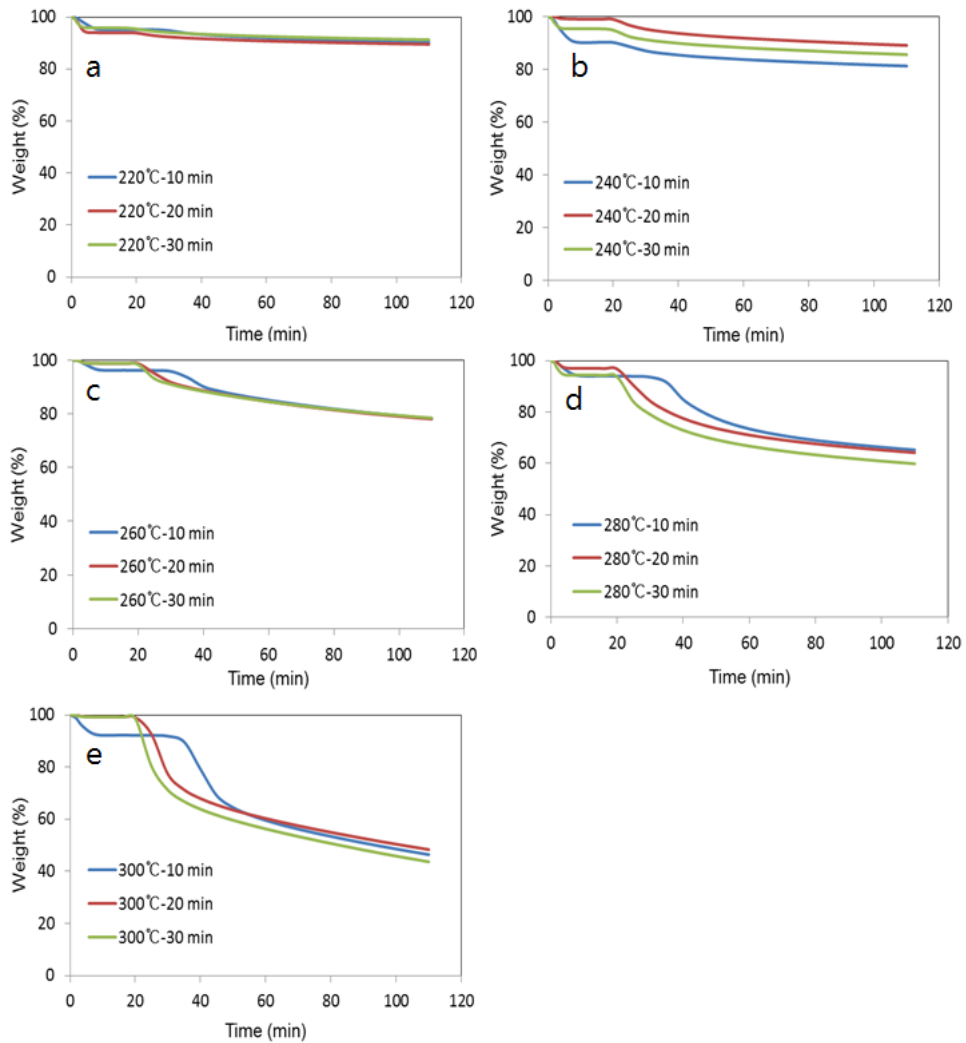


Fig. 3. TGA profile of larch during torrefaction depending on temperatures and heating rates(a: 220°C, b: 240°C, c: 260°C, d: 280°C, e: 300°C).

Table 6. Activation energy for larch torrefaction depending on heating rates

Heating rate	Pre-exponential factor A (min ⁻¹)	Activation energy E (kJ/mol)	Arrhenius fit R ²
10 °C/min	8.33 × 10 ⁶	83.85	0.95
20 °C/min	4.45 × 10 ⁶	91.60	0.99
30 °C/min	4.34 × 10 ⁶	90.12	0.99

Table 7. Various gas components generated during torrefaction of yellow poplar (240 °C, 30 min)

No.	Retention Time (min)	Component	Concentration (µg/m ³)
1	21.5985	2-Furancarboxaldehyde	370.539
2	17.8836	Butana	206.778
3	10.4763	Acetic acid	180.425
4	22.0858	2-Furanmethanol	168.389
5	32.2521	Cyclopropyl carbino	120.547
6	28.4172	Piperazine	110.674
7	38.8385	2-Methoxy-4-vinylphenol	93.283
8	35.9745	2-Furancarboxaldehyde	89.064
9	14.5323	2-Propenoic acid	81.605
10	39.8768	Phenol	67.241
11	33.3617	Benzoic acid	63.056
12	43.2131	Phenol	58.649
13	30.3703	2-Pyrrolidinone	57.219
14	41.5712	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)	57.052
15	41.9948	Vanillin	55.593
16	20.0016	Acetonitrile	51.888
17	31.5773	Phenol	51.834
18	25.2459	1-Butene, 3-methyl	48.816
19	45.065	m-Toluamide	47.527
20	36.0495	3-Pentanone	47.052

났으며 240 °C에서 10.56~18.43%, 260 °C에서 20.65~20.98%, 280 °C에서 33.69~39.1%, 300 °C, 49.58~54.15%로 나타났다(Table 5). 중량감소율이 증가하는 경향은 승온속도에 비례하지 않았으며, 백합나무와 비교하여 중량감소율에 큰 차이를 나타냈다. 동일한 반탄화 조건에서 백합나무의 중량감소가 빠르게 진행되었으며 이와 같은 결과는 기존의 연구결과와 일치하였다(Lee and Lee, 2014). 이와 같은 이유는 바이오매스 구성성분 및 구조의 차이에 의한 것으로 열분

해에 의해 가장 먼저 분해되는 헤미셀룰로오스의 구조적 차이와 리그닌 함량 및 구조의 차이에 의한 것으로 사료된다(Zhang *et al.*, 2010). 특히 220 °C에서는 약 10%의 중량감소율로 반응시간 100분이 종료되어도 바이오매스 구성성분의 분해가 이루어지지 않았다. 반응온도 300 °C에서는 승온속도에 따라 20, 40분 후에 급격하게 중량감소가 일어났으며 주로 헤미셀룰로오스의 분해가 이루어진 것으로 사료된다.

Table 6는 본 연구에서 얻어진 낙엽송 반탄화 과

Table 8. Various gas components generated during torrefaction of larch (240°C, 30 min)

No.	Retention Time (min)	Component	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	45.1473	3-(3',5'-dimethoxy-4'-hydroxyphenyl)-E-2-propenal	273.680
2	21.5909	Furfural	222.729
3	34.3438	Guanosine	88.932
4	35.9407	2-Furancarboxaldehyde	56.626
5	33.3054	Benzoic acid	39.310
6	28.3872	3-Methyl hydantoin	38.909
7	41.976	Vanillin	30.167
8	43.8728	D-Gluconic acid	19.327
9	38.8234	2-Methoxy-4-vinylphenol	18.143
10	31.0974	4-Pyridinol	18.115
11	26.8802	2-Furancarboxaldehyde	17.358
12	31.5698	Phenol	17.306
13	45.6384	Thiazolo[3,2-a]pyridinium	14.671
14	36.8441	1-.beta.-d-Ribofuranosyl-3-[5-tetraazolyl]-1,2,4-triazole	14.223
15	12.2868	Furan	13.013
16	29.3131	1,3-Dioxol-2-one,4,5-dimethyl	11.338
17	35.146	Sydnone	10.936
18	39.8618	Phenol	10.542
19	41.4362	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)	8.823
20	25.2271	1H-Imidazole	8.420

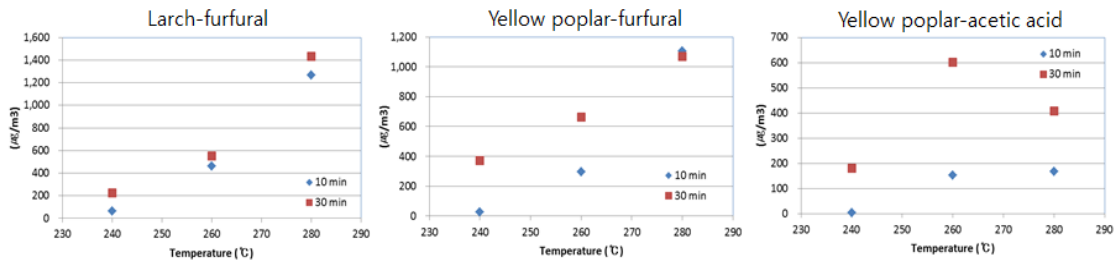


Fig. 4. Furfural and acetic acid concentration in byproduct gas during torrefaction.

정에서의 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 각 단계에서 활성화 에너지는 백합나무와 유사하였다.

3.2. 반탄화 과정에서 발생하는 기체성분 분석

백합나무 반탄화 조건에서 발생하는 기체성분은

약 150종 이상의 물질이 검출되었으며 반탄화 조건에 따라 성분 및 농도의 차이를 나타냈다(Table 7, Fig. 4). 주로 헤미셀룰로오스로부터 유도된 분해산물이다. 환원수의 대표적인 헤미셀룰로오스 분해산물인 acetic acid는 240°C, 10분 반응에서 소량 검출되었으며 반응온도 및 시간이 증가할수록 농도는 증

가하였다. 반탄화 정도가 증가할수록 vanillin, phenol 과 같은 리그닌 분해산물이 검출되었다.

낙엽송 반탄화 조건에서 낮은 온도 짧은 반응시간에 acetic acid는 검출되지 않았다(Table 8, Fig. 4). 이것은 헤미셀룰로오스 구성성분의 차이로 사료된다. 하지만 반탄화 정도가 증가할수록 소량 검출되었다. 반탄화 정도가 증가할수록 리그닌 분해산물의 농도가 증가하였으며 이것은 백합나무에서와 유사한 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 반탄화 과정에서 일어나는 바이오매스 열분해 거동을 반응동력학적으로 분석하였다. 바이오매스는 종류에 따라 서로 다른 열분해 특성을 가지며 이것은 에너지 수율과 밀접한 관계가 있다. 백합나무, 낙엽송의 반탄화 과정에서 헤미셀룰로오스 분해가 초기에 일어나 바이오매스 중량감소를 촉진하였다. 반탄화 과정에서 발생하는 중량감소는 발열량을 상대적으로 향상시켜 에너지 수율을 증가시키지만 지나친 중량감소는 고유의 발열량을 감소시키는 결과를 가져온다. 따라서 중량감소 및 발열량을 고려한 반탄화 조건이 필요하다. 반탄화 과정 중 낙엽송 중량감소는 백합나무와 비교하여 상대적으로 낮았으며 활성화 에너지는 승온속도에 영향을 받지 않았다. 백합나무, 낙엽송 활성화 에너지는 헤미셀룰로오스 가수분해에서와 유사한 결과(44~180 kJ/mol)를 나타냈다. 반탄화 과정에서 발생하는 기체성분 분석에서도 주로 헤미셀룰로오스 분해산물이 검출되었으며, 반탄화 정도에 따라 종류 및 농도에 차이를 나타냈다. 이와 같은 기체성분은 발열량에 직접적으로 관여하는 것으로 반탄화 과정에서 유기성분의 열분해를 최소화하는 것이 중요하다. 따라서 바이오매스에 따른 열분해 거동의 이해는 반탄화 바이오매스를 연료로서 사용하는데 중요한 기초 자료를 제공할 것이다.

REFERENCES

- Bates, R.B., Ghoniem, A.F. 2012. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. *Bioresource Technology* 124: 460-469.
- Bradbury, A.G., Sakai, Y., Shafizadeh, F. 1979. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 23: 3271-3280.
- Deng, J., Wang, G.J., Kuang, J.H., Zhang, Y.L., Luo, Y.H. 2009. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 86(2): 331-337.
- Jeeban, P., Kim, W.T., Ohm, T.I., Oh, S.C. 2014. A study on torrefaction characteristics of bagasse. *Korean Chemical Engineering Research* 52(5): 672-677.
- Kang, G., Hong, S.G. 2014. The characterization of woodchip torrefaction and byproducts gas. *Journal of the Korean Society of Agriculture Engineers* 56(6): 55-62.
- Kim, K.S., Choi, E.A., Ryu, J.S., Lee, Y.P., Park, J.Y., Choi, S.H., Park, S.J. 2012. A study on pyrolysis characterization and heating value of semi-carbonized wood chip. *Applied chemistry for engineering* 23(5): 440-444.
- Lee, J.W., Kim, Y.H., Lee, S.M., Lee, H.W. 2012. Torrefaction characteristics of wood chip for the production of high energy density wood pellet. *Korean Chemical Engineering Research* 50(2): 385-389.
- Lee, S.M., Lee, J.W. 2014. Optimization of biomass torrefaction conditions by the Gain and Loss method and regression model analysis. *Bioresource Technology* 172: 438-443.
- Na, B.I., Lee, J.W. 2014. Study on the hydrolysis kinetics of xylan on different acid catalysts. *Korean Chemical Engineering Research* 52(2): 1-7.

- Nocquet, T., Dupont, C., Commandre, J., Grateau, M., Thiery, S., Salvador, S. 2014. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1-Experimental study. *Energy* 72: 180-187.
- Prins, M., Ptasiński, K., Janssen, F. 2006. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77: 28-34.
- Rafiqul, I.S.M., Sakinah, A.M.M. 2012. Kinetic studies on acid hydrolysis of Meranti wood sawdust for xylose production. *Chemical Engineering Science* 71: 431-437.
- Shang, L., Ahrenfeldt, J., Holm, J.K., Barsberg, S., Zhang, R., Luo, Y., Egsgaard, H., Henriksen, U.B. 2013. Intrinsic kinetics and devolatilization of wheat straw during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100: 145-152.
- Uemura, Y., Omar, Y.W., Tsutsui, T., Yusup, S.B. 2011. Torrefaction of oil palm wastes. *Fuel* 90(2): 2585-2591.
- Zhang, L., Xu, C., Champagne, P. 2010. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management* 51: 969-982.