

에스터화 반응을 이용한 신갈나무 바이오오일 품질 개선

채광석 · 이형원 · 정한섭 · 이재정 · 주영민 · 이수민[†]

국립산림과학원 목재화학연구과
(2018년 9월 7일 접수: 2018년 10월 4일 수정: 2018년 10월 4일 채택)

Upgrading of *Quercus mongolica* bio-oil by esterification

Kwang-Seok Chea · Hyung-Won Lee · Han-Seob Jeong · Jae-Jung Lee
Young-Min Ju · Soo-Min Lee[†]

Wood Chemistry Division, Forest Products Department
National Institute of Forest Science, Seoul, Korea

(Received September 7, 2018; Revised October 4, 2018; Accepted October 4, 2018)

요약 : 급속열분해 바이오오일은 사용 용도를 제한하는 바람직하지 않은 많은 특성을 가지고 있다. 낮은 산도, 불안정성, 수분과 산소 함량, 부식성 증가, 저장동안에 중합 및 낮은 발열량이 적용을 제한하는 주요 특징이다. 에스터 반응을 이용한 공비 수분 제거는 이 모든 특성을 개선할수 있다. 본 연구에서는 바이오오일의 특성 변화를 알아보기 위하여 0.3~1.4 mm 크기의 신갈나무 시료 500 g을 550°C에서 2초 동안 급속열분해하여 바이오오일을 제조하였다. 제조된 바이오오일을 감압(100 hPa) 조건에서 30 min 동안 비휘발성 알콜인 n-butanol 처리하였다. 제조 오일의 수분, 점도, 고위발열량, 산도, FT-IR 및 GC/MS를 분석하였다. 수분은 91.4 % 감소(from 31.5 % to below 2.7 %), 점도는 65.8 % 감소(from 36.5 to 12.5 cP), 발열량은 96.8 % 증가(from 3,918 to 7,712 kcal/kg), 산도는 1.3 증가했다(from 2.7 to 4.0). FT-IR 및 GC/MS 분석결과 불안정한 산성물질, 알데히드, 케톤 및 저급 알콜이 안정된 목표 물질로 변환한 것으로 나타났다. 특히 실험 수행 과정에서 급속열분해 바이오오일의 수분 함량이 상당히 감소했다. 이렇게 개선된 품질 개선된 급속열분해 바이오오일은 표준보일러와 열병합발전소(CHP)의 연료로 이용이 가능하다.

주제어 : 급속열분해, 바이오오일, 발열량, 수분, 에스터화 반응

Abstract : Fast pyrolysis bio-oil has unfavorable properties that restrict its use in many applications. Among the main issues are high acidity, instability, and water and oxygen content, which give rise to corrosiveness, polymerization during storage, and a low heating value. Esterification and azeotropic water removal can improve all of these properties. A 500 g of *Quercus mongolica* which grounded 0.8~1.4 mm was processed into bio-oil via fast pyrolysis for 2 seconds at 550°C. The esterification consists of treating pyrolysis oil with a high boiling alcohol

[†]Corresponding author
(E-mail: lesomin@korea.kr)

like n-butanol at 70°C under reduced pressure (100 hPa). All products are analyzed for water mass fraction, viscosity, higher heating value, pH, FT-IR and GC/MS. The water mass fraction can be reduced by 91.4 % (from 31.5 % to below 2.7 %), the viscosity by 65.8 % (from 36.5 to 12.5 cP) and the higher heating value can be increased by 96.8 % (from 3,918 to 7,712 kcal/kg), the pH by 1.3 (from 2.7 to 4.0). FT-IR and GC/MS analysis indicated that labile acids, aldehydes, ketones and lower alcohols were transformed to stable target products. Using this approach, the water content of the pyrolysis oil is reduced significantly. These improvements should allow the utilization of upgraded pyrolysis liquids in standard boilers and as fuel in CHP (Combined heat and power) plants.

Keywords : fast pyrolysis, bio-oil, higher heating value, water content, Esterification

1. 서론

세계 최대 에너지 수요국 및 탄소배출국은 선진국에서 신흥국으로 교체되고 있으며, 기술발전과 환경문제로 신재생에너지의 활용이 확대되고 있다. 2017년 유가회복과 미국의 파리협약 탈퇴 등으로 전세계적인 화석연료 감축에 대한 우려가 제기되었으나, 글로벌 에너지 시장은 궁극적으로 에너지 믹스(Energy Mix)의 변화라는 목표로 향해 나아갈 것으로 예측되어진다. 그 중에 급속열분해는 목재, 산림 잔유물 및 기타 재생 가능하고 비식용 바이오매스를 바이오오일 또는 열분해 오일이라 불리는 갈색 액체로 만드는 저비용 열적 액화 방법이다. 바이오오일은 열과 전기를 생산하기 위해 태워지거나 수송연료나 화학물질과 같은 고부가 물질을 생산하기 위해 품질개선이 필요하며 장래에 고갈되는 화석연료를 일부 대체할 수 있다. 지금까지 연구되어진 다양한 변환 기술 중에 급속열분해는 수송용 연료와 고품질의 석유화학 물질을 만들기 때문에 상당한 주목을 받고 있으나, 급속 열분해의 중요한 약점은 역시 높은 산소 함량, 산성도에 의한 불안정 때문에 현재 사용하는 석유계 물질과 혼합이 어렵다. 그러므로 산소 함량을 감소시키는 방향으로 품질개선 기술이 필요하다[1-4]. 이를 극복하여 바이오오일의 품질 개선을 위해 국내에서도 감압증류 방법을 사용해 수분 함량을 1 % 미만까지 감소시켜 발열량을 30 % 이상 증가시켰으나 더불어 점도가 증가하는 등 수송 연료로 사용하기에는 한계가 있는 것으로 나타났다[5]. 또 다른 방법으로 원위치에서 열분해 반응에 촉매를 혼합하는 것은 산소 화합물 반응을 감소시키는 가장 실질

적인 것으로 보여진다. 이들 기술 중에서 다양한 촉매 연구 결과에서 Zeolite는 다양한 이용도, 상대적으로 저비용 및 간편한 조정 가능성 때문에 주목을 받고 있다[6]. 또한 n-butanol and 2-ethylhexyl alcohol 같은 불용성 알콜을 가지고 공비 수분 제거와 동시에 급속열분해 바이오오일을 에스터화시키거나, 메탄을 또는 에탄올을 가지고 급속열분해 바이오오일 에스터화 반응 과정에서 첨가 용매로 싸이클로헥산을 사용해서 품질을 개선 시켰다[7-9]. 그래서 본 연구에서는 선행연구에서 감압증류를 이용해 바이오오일의 품질을 개선시킨 것에 추가하여 알콜을 첨가하여 공비 수분제거 처리를 하였다. 국내에서 생산하는 목질계 바이오매스 중 많은 양이 생산되는 신갈나무를 이용하여 바이오오일을 제조하고 품질을 개선시켜 미래 수송용 바이오연료와 고품질의 석유화학 물질 생산에 기여하기 위해 물리 및 화학적 특성을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에 사용한 실험 재료는 신갈나무 (*Quercus mongolica*)의 구성 성분은 Table 2에 나타내었으며 분쇄기(YM-450C, 유림기계, Korea)를 통해 목분시료를 만들고 진동선별기(TS 1000-4, 안진산업, Korea)를 이용하여 0.3~1.4 mm 크기를 선별하여 실험에 사용하였다. 선별된 시료는 100°C에서 향량이 될 때까지 건조한 후 사용하였다. 또한 바이오오일의 품질 개선을 위해 감압(100 hPa) 조건에서 70°C에서 30 min 동안

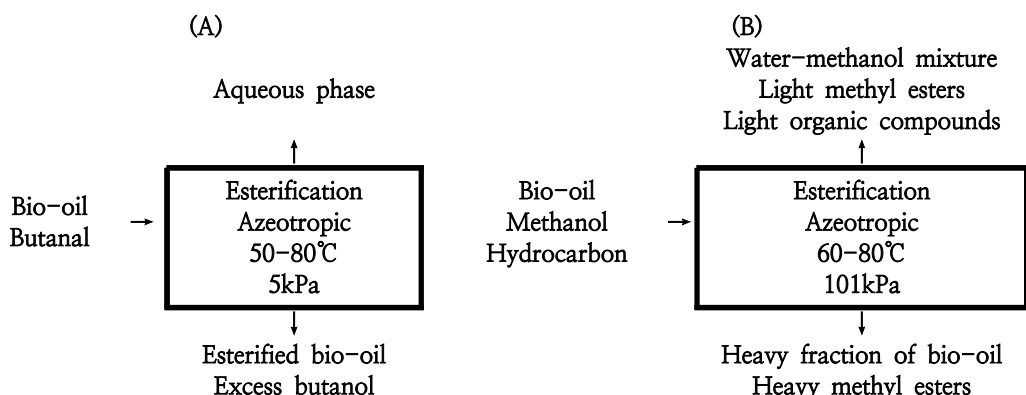


Fig. 1. Esterification with azeotropic water removal at (A) University of Groningen and (B) NREL[7-9].

Table 1. Components and elemental analysis of *Quercus mongolica* sample

Components analysis (% dry basis)	Value(%)	Elemental analysis (% dry basis)	Value
Moisture content	3.31	Carbon	39.83
Glucan	41.19	Hydrogen	7.90
Xylan	20.57	Nitrogen	0.16
Galactan	1.29	Sulfur	0.01
Mannan	1.48	Oxygen ^a	52.10
Arabinan	0.66	a : by difference	
Rhamnan	0.36		
Acid-insoluble lignin	23.27		
Acid-soluble lignin	3.05		
Extracts	0.53		
Ash	0.46		

비휘발성 알콜인 n-butanol 처리하였으며 실험에 사용한 시료의 성분은 Table 3과 같이 하였다.

2.2. 급속열분해 반응조건 및 수율

국립산림과학원에서 보유하고 있는 급속열분해 장비를 Fig. 2에 모식도와 사진으로 나타내었다. 시료 투입부, 유동층 반응기, 냉각기, 전기집진장치로 구성되었다. 매회 반응 시 시료는 500 g을 적용하였으며, 유동층을 구성하기 위해 500 g의 유동사(60~70 mesh, Sigma)를 적용하였다. 유동층 반응기 내에 무산소 조건을 충족하면서 유동을 형성하기 위해 질소를 사용하였으며, 유량은 15 lpm(liter per minute)을 유지하여 반응시간이 550°C에서 2초를 유지하도록 하였다. 냉각기로

응축하여 1차 바이오오일을 수집하였고, 냉각 응축되지 않는 가스는 전기집진장치로 응축하여 2차 바이오오일로 회수하였다. 비응축 가스의 수율은 시료 무게에서 회수된 바이오오일의 수율과 바이오차를 제외한 중량으로 추정하였다.

2.3. 바이오오일 물리 및 화학적 특성 분석

급속열분해 반응을 통해 얻어진 바이오오일의 수분함량은 전위차를 이용한 Volumetric Karl-Fischer titrator(V20, Mettler-Toledo Inc., Switzerland), 발열량은 표준시약 Benzoic acid를 이용하여 열량계(Parr 6400, Parr Inc., USA), 점도는 25°C 항온수조에서 진동형 점도계(SV-10, A & B., Japan), 당분석은 고성능 이온 교환 크

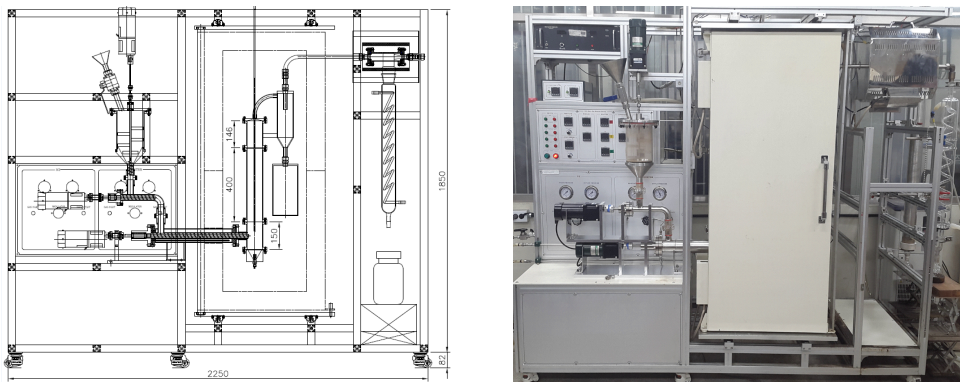


Fig. 2. Flow chart of fluidized bed reactor.

$$\text{Bio-oil (wt\%)} = \frac{\text{Bio-oil weight}}{\text{Sample weight}} \times 100 \quad \text{-----(1)}$$

$$\text{Bio-char(wt\%)} = \frac{\text{Bio-char weight}}{\text{Sample weight}} \times 100 \quad \text{-----(2)}$$

$$\text{Gas(wt\%)} = 100 - (\text{Bio-oil} + \text{Bio-char}) \quad \text{-----(3)}$$

로마토그래피(HPAEC, Dionex., USA), 화학조성 분석은 NREL법으로 분석하였다. 바이오오일 원소조성은 표준물질 Sulfanilamide(N: 16.25 %, C: 41.81 %, S: 18.62 %, H: 4.65 %)을 이용하여 원소분석기(Vario MACRO cube, Elementar., GERMANY)로 측정하였으며 산소 함량은 전체 100%에서 탄소, 수소, 질소의 함량을 뺀 값으로 나타내었다. FT-IR 분석(Nicolet is10, Thermo Fisher Scientific., USA)은 ATR(attenuated total reflectance)를 이용하여 파수(Wavenumber) 600-4,000 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. 바이오오일로부터 제거한 물의 화학조성 분석은 Agilent 5975C MSD와 FID를 병렬로 연결한 Agilent 7890A GC (USA)를 이용해 분석하였다. 분석용 칼럼으로 DB-5ms(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)을 사용하였다. 온도는 250°C, split는 20:1이었다. 오븐 온도는 50°C에서 5분간 유지한 후 3°C/min의 속도로 280°C까지 승온한 후 20분간 유지하고 National Institute of Standards and Technology(NIST) Spectral Mass Library를 이용해서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부탄올 및 가압증류에 의한 생성물 수율

신갈나무(*Quercus mongolica*) 시료를 급속열분해 하였을 때에 생성된 바이오오일, 바이오차 및 가스 등 열분해물 각각의 수율을 조사한 결과 각각 59.0 %, 13.6 % 및 27.4 %로 나타났다. 일반적으로 바이오매스의 급속열분해 결과 생성되는 주요 생성물인 바이오오일, 차 및 가스 수율은 반응 온도와 반응기 내 체류시간, 시료의 함수율 및 입자 크기 등이 있다고 알려져 있다 [10]. 급속열분해 바이오오일을 사용하여 감압(100 hPa) 조건에서 70°C에서 30 min 동안 비휘발성 알콜인 n-butanol 처리후 감압증류시킨 결과 Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 잔류오일층 18.4~37.1 g, Butanol층 12.7~40.9 g 및 Water층 0.7~13.7 g 각각 분리되었다.

3.2. 바이오오일의 수분 및 발열량 변화

바이오오일 수분은 바이오매스 자체에 있는 수분과 열분해 과정의 탈수 반응으로 주로 만들어지며, 수분 함량은 바이오매스 종류와 열분해 조건에 따라 15~30 %로 매우 다양하다. 또한 일반적으로 많은 수분 함량은 바이오오일의 특성에 부정적이지만, 점도를 낮추고 산도를 올려주는 긍정적 역할을 하며 열분해 조건 변화에 따른 수분

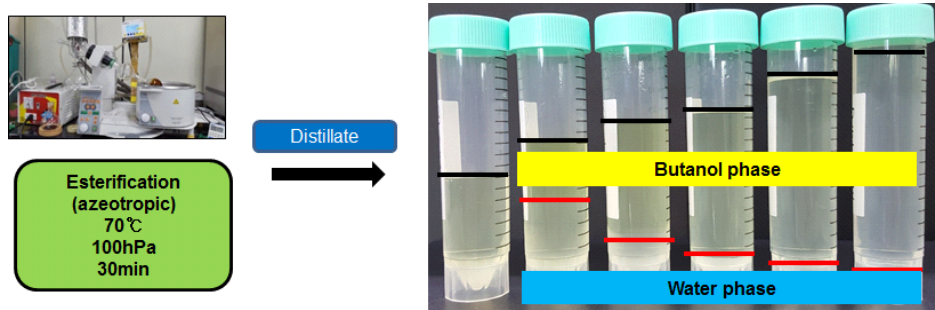


Fig. 3. Changes of Residues, water and butanol in Bio-oil Using Distillation in Various Biooil-butanol(g-g).

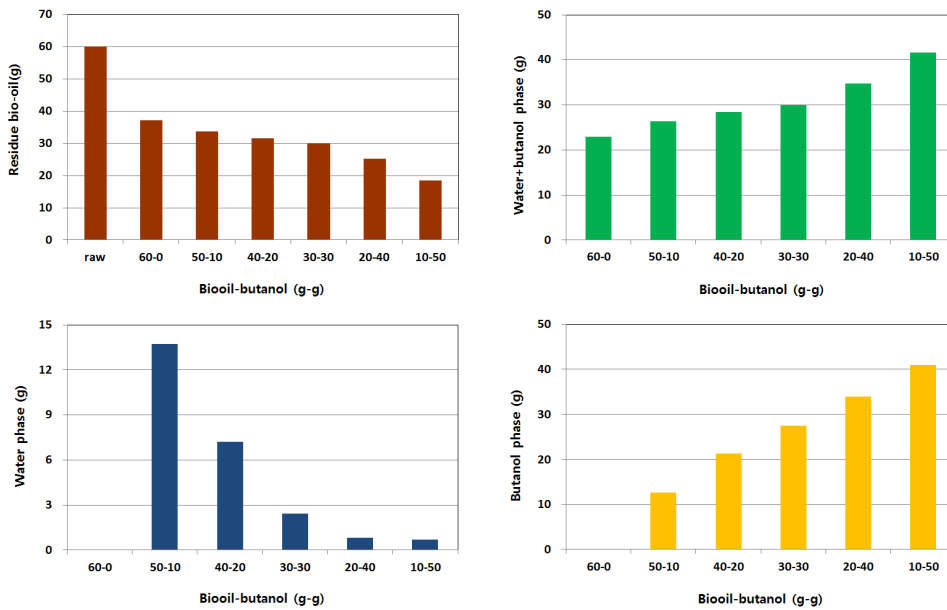


Fig. 4. Changes of Residues, water and butanol in Bio-oil Using Distillation in Various Biooil-butanol(g-g).

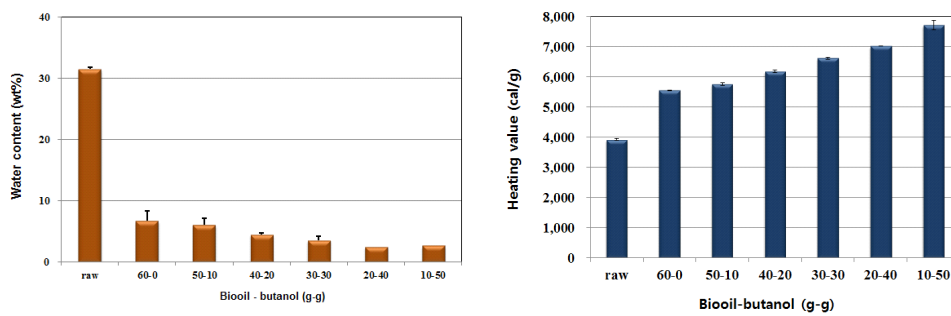


Fig. 5. Changes of water and HHV (Higher heating value) in Bio-oil Using Distillation in Various Biooil-butanol(g-g).

함량의 변화는 바이오오일의 발열량 변화와 밀접한 관계가 있다[11-12]. Karl Fischer 방법으로 바이오오일의 수분을 측정한 결과 Raw bio-oil과 비교하여 n-butanol 첨가량이 증가할수록 수분은 급격히 감소하여 2.7~6.8 %로 나타났다. 또한 수분 함량이 감소함에 따라 발열량은 점차로 증가하여 5,551~7,712 kcal/kg로 증가하여 바이오오일 품질 개선에는 긍정적인 효과가 나타났다.

3.3 바이오오일의 점도 및 산도 변화

바이오오일 점도는 수송 연료로 적용과 품질 개선의 중요한 지표중의 하나이며, 바이오매스 종류와 제조 조건에 따라 다양하며(35-1000 cP, 4 0°C), 저장 온도와 시간 증가에 따라 증가하고 바이오오일의 친수성 화합물(산류, 알콜류, 알데히드류 및 케톤류)은 수분 분리를 더욱 어렵게 만드는 반면에 점도는 낮추고 산도가 다소 증가할 수 있는 요인이 된다[13]. Fahmi 등은 목초분류의 열분해로 얻은 바이오오일 특성조사 및 리그닌의 영향 연구에서 제조 후 시간이 경과한 바이오오일은 고분자 물질 분자량은 증가하나 저분자 물질 분자량은 감소하는데, 이는 성분 간에 축합반응이 일어나기 때문에 처음 제조한 바이오오일보다 점도가 높다고 보고하였다[14]. n-butanol 첨가 후 감압증류시킨 바이오오일의 점도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 점도는 60-0 처리구부터 30-30 처리구까지는 68-10,000 cP 이상으로 급격히 증가하여 부정적인 효과가 나타난 반면, 20-40 및 10-50 처리구는 각각 26 cP와 13 cP로 나타나 긍정적인 효과가 있었다. 이러한 경향은 n-butanol 처리비 증가에 따라 구성 성분에 변화가 발생한 것으로 판단된다. 일반적으로 바이

오오일의 산도(pH)는 바이오매스 중합체 분해로 생성되는 카르복실산의 영향으로 pH 2-3 정도를 유지한다[15]. 전산가는 주로 휘발성 산성물질(60-70%)로부터 유래하며 또한 페놀수지(phenolics), 지방산(fatty acids), 수지산(resin acids) 및 히드록시산(hydroxy acids)에 영향을 받는다. 급속 열분해 바이오오일 산도는 바이오오일의 모든 화합물에서 가장 낮은 pKa(-logKa:산의 세기 정도로 강산일수록 pKa 값이 작아진다)의 휘발성 산성 물질로부터 주로(60-70 %) 유래하며 이것은 전산가와 산도와 상당한 상관관계가 있기 때문이다. 또한 급속 열분해 바이오오일에서 다른 화합물 그룹은 페놀수지(5-10 %), 지방 및 잔류산(<5 %) 같은 것은 산도에 영향을 주며, 전체 산도의 약 20 %를 차지하는 당 부분의 산도는 주로 히드록시산 때문이다[16]. 산도는 Fig. 6에 나타난 결과와 같이 60-0 처리구를 제외하고 모든 처리구에서 pH 3.0~4.0으로 증가하여 긍정적인 효과가 나타났다.

3.4 바이오오일 FT-IR 및 GC/MS 변화 분석

Fig. 7 및 Fig. 8에서 나타난 것과 같이 바이오오일의 FT-IR 및 GC/MS 분석을 실시하여 함유 물질 및 작용기를 확인하였다. 바이오오일 관능기는 일정한 파장에서 전형적인 구조를 가지고 있다. 바이오오일의 FT-IR 분석 결과 wavenumber(cm^{-1})가 1200, 1350, 1700, 3000, 3600 부근에서 주요 peak가 나타났다. 이때 1700 부근의 peak에서 intensity 차이가 상대적으로 크게 나타났으며 이는 부탄올첨가 반응에 의하여 상대적으로 ketone, acids, esters의 C=O 이 감소한 것으로 판단된다. 또한 GC/MS 분석결과 FT-IR 분석을 통해서 나온 작용기를 포함하는

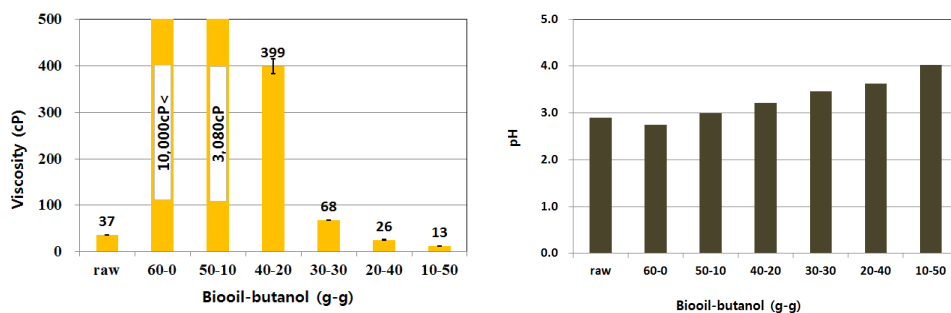


Fig. 6. Changes of viscosity and pH by using distillation in various biooil-butanol(g-g).

Table 2. FT-IR functional group compositions of pyrolysis oil [17-19]

Functional	Vibration	Absorption(/cm)	Intensity	Typical Structures
O-H	Stretch	3,400-3,200	Strong	Phenols, Alcohols
C-H	Stretch	3,000-2,800	Medium	Alkanes
C=O	Stretch	1,750-1,680	Conjugation	Ketones, Aldehyde
C=C	Stretch	1,645-1,500	Weak	Alkanes
C-H	Bending	1,450-1,350	Variable	Alkanes
C-H	Bending	900-690	Strong	Aromatic groups

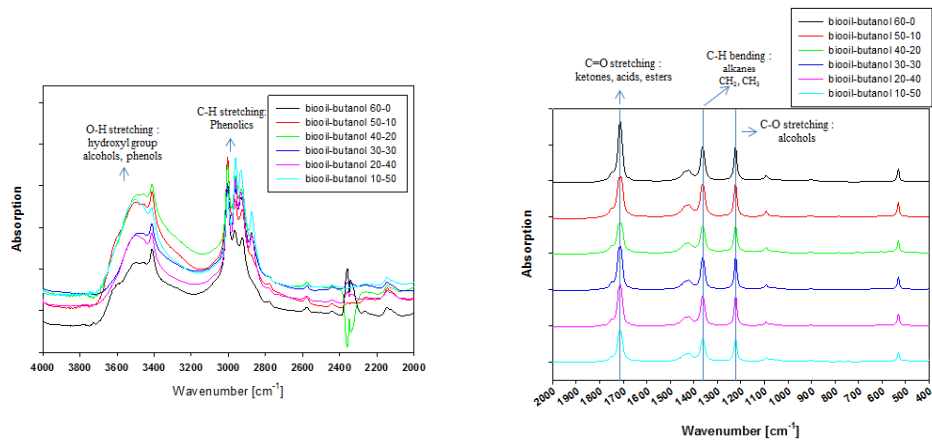


Fig. 7. Changes of FT-IR by using distillation in various biooil-butanol(g-g).

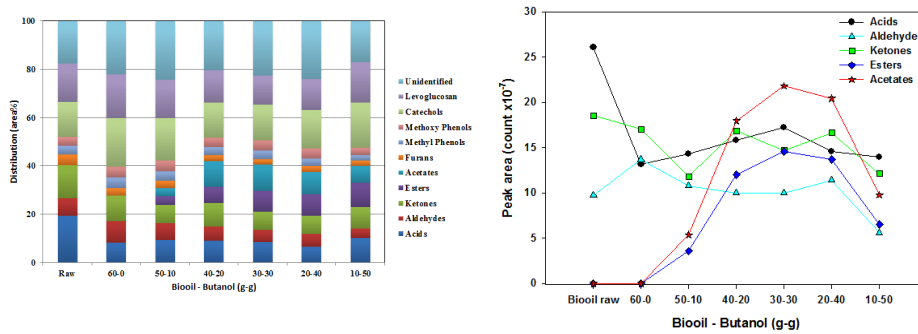


Fig. 8. Changes of GC/MS by using distillation in various biooil-butanol(g-g).

물질이 주로 나타났다. 대부분 phenolics로 이루어져 있으며 부탄올 첨가 반응 후 바이오오일에서 phenolics가 약간 증가하는 경향을 보였다.

FT-IR 결과와 같이 acids를 포함하는 oxygenates (acetic acid, ketone 등)은 부탄올 첨가 반응에 의해 감소하였다.

3.5. 바이오오일의 원소 분석

일반적으로 바이오매스는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있고 그 비율은 바이오매스는 종류에 따라 다르다. 바이오오일은 45-50 %의 산소함량으로 인해 400종의 산소를 포함하는 유기화합물을 함유하며 높은 산

소 함량은 일반적인 화석연료와 차이가 있는 바이오오일 특성이다[20]. n-butanol 첨가 후 감압 증류시킨 결과 Fig. 9와 같이 탄소 함량은 Raw 39.8 wt%와 비교하여 57.0~59.6 wt%로 증가한 반면에 산소 30.0~36.2 wt%로 감소하여 긍정적 효과가 나타났다.

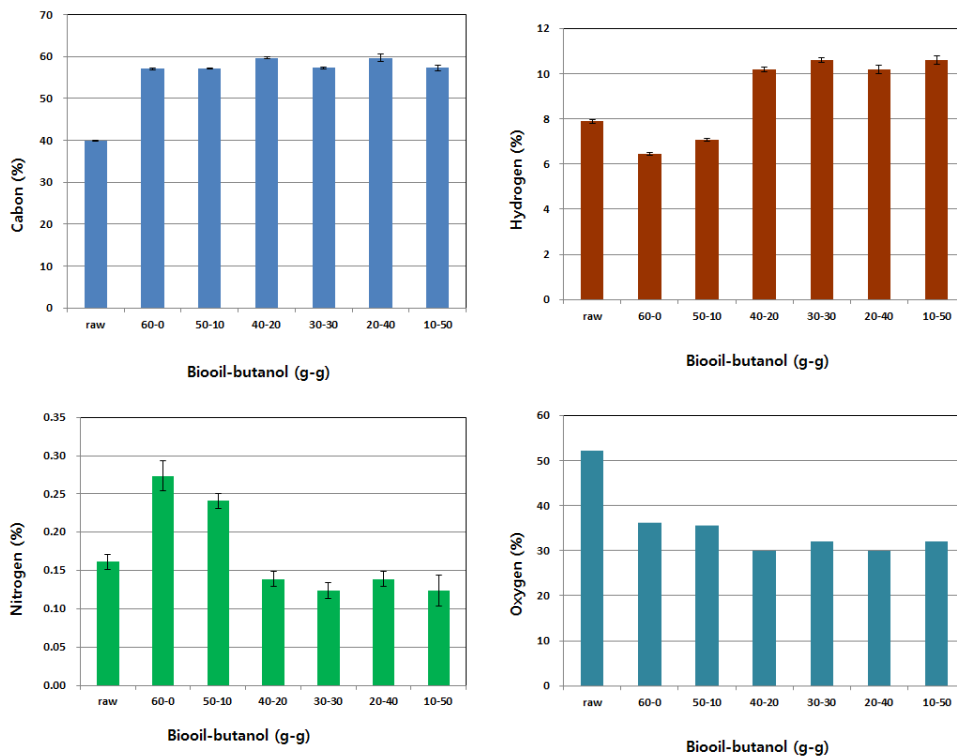


Fig. 9. Changes of elemental by using distillation in various biooil-butanol(g-g).

Table 3. Physical properties of bio-oil at before and after of application

Physical properties	Raw bio-oil	Upgraded bio-oil(10:50)
Moisture content(w%)	31.5	2.7
Higher heating value(kcal/kg)	3,918	7,712
pH	2.7	4.0
Viscosity(25°C, cP)	36.5	12.5
C(%)	39.8	57.3
H(%)	7.9	10.6
O(%)	52.1	32.0
N(%)	0.2	0.1

4. 결론

본 연구에서는 입자 크기 0.3~1.4 mm 신갈나무(*Quercus mongolica*) 시료 500 g을 550°C에서 2초 열분해하여 제조한 바이오오일을 사용하였다. 바이오오일의 품질 개선을 위해 감압(100 hPa) 조건에서 70°C에서 30 min 동안 비휘발성 알콜인 n-butanol 처리하여 감압 증류한 바이오오일의 특성을 조사하였다. 급속열분해를 통해 생산된 바이오오일, 바이오차 및 가스는 각각 59.0 wt %, 14.5 및 26.5로 나타났다. Table 3과 같이 Raw bio-oil과 Upgraded bio-oil을 비교하면 수분은 Raw bio-oil(31.5 %)과 비교하여 2.7 %로 감소, 발열량은 Raw bio-oil(3,918 kcal/kg)에서 7,712 kcal/kg로 증가하여 긍정적 효과가 나타났다. 또한 산도는 Raw bio-oil(pH 2.7)에서 pH 4.0을 증가, 점도는 Raw bio-oil(36.5 cP)에서 12.5 cP로 감소, 수분이 감소함에 따라 탄소(C)는 Raw bio-oil(39.8 %)에서 57.3으로 증가, 산소(O)는 Raw bio-oil(52.1 %)에서 32.0으로 감소, FT-IR 및 GC/MS 분석결과 불안정한 물질이 안정화되는 등 바이오오일 품질이 개선되었다.

References

1. K. S. Chea, H. S. Jeong, B. J. Anh, J. J. Lee, Y. M. Ju and S. M. Lee, "Fuel characteristics of Yellow Poplar bio-oil by catalytic pyrolysis", *J. of Korean Oil Chemists'* Vol.34, No.1 pp.1-11 (2017).
2. K. S. Chea, T. S. Jo, S. M. Lee, H. W. Lee and Y. K. Park, "Fuel Characteristics of *Quercus variabilis* bio-oil by Vacuum Distillation", *J. of Korean Oil Chemists'* Vol.33, No.1 pp.75-82 (2016).
3. K. M. Kim, B.S. Kim, K. S. Chea, T. S. Jo, S. D. Kim and Y. K. Park, "Ex-situ Catalysis Pyrolysis of Korea Native Oak Tree over Microporous Zeolites", *J. of Korean Chem. Eng.*, Vol.27, No.4 pp.407-414 (2016).
4. J. K. Kim, J. Y. Park, E. S. Yim and J. H. Ha, "Research Trend of Bio-oil Production from Biomass by using Fast Pyrolysis", *J. of Korean Oil Chemists'* Vol.31, No.3 pp.453-465 (2014).
5. K. S. Chea, T. S. Jo, S. H. Choi, S. M. Lee, H. W. Hwang and J. W. Choi, "Properties of *Quercus variabilis* bio-oil prepared by sample preparation", *J. of Korean Oil Chemists'* Vol.32, No.1 pp.83-91 (2015).
6. S. K. Joo, I. G. Lee, H. W. Lee, K. S. Chea, T. S. Jo, S. C. Jung, S. C. Kim, C. H. Ko and Y. K. Park, "Catalytic Conversion of Pinus Densiflora Over Mesoporous Catalysts Using Pyrolysis Process", *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.16, No.2 pp.1616-1619 (2016).
7. F. H. Mahfud, I. Melián-Cabrera, R. Manurung, H. Heeres, "Upgrading of Flash Pyrolysis Oil by Reactive Distillation Using a High Boiling Alcohol and Acid Catalysts", *J. Biomass to Fuels*, Vol.85 (B5) pp.466-472 (2007).
8. L. Moens, S. Black, K. M. D. Myers, S. Czernik, "Study of the Neutralization and Stabilization of a Mixed Hardwood Bio-Oil". *Energy & Fuels*, Vol.23, No.5 pp.2695-2699 (2009)
9. T. Sundqvist, A. Oasmass and A. Koskinen, "Upgrading Fast Pyrolysis Bio-Oil Quality by Esterification and Azeotropic Water Removal", *Energy & Fuels*, Vol.29, No.4 pp.2527-2534 (2015)
10. C. Chiemchaisri, W. Chiemchaisri, T. Kornboonraksa, C. Dumrongsukit, S. Threedeach, H. H. Ngo and S. Vigneswaran, "Particle and microorganism removal in floating plastic media coupled with microfiltration membrane for surface water treatment". *Water Sci Technol*, Vol.51, No.10 pp.93-100 (2005).
11. S. Czernik and A. Bridgwater, "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil". *Energy & Fuels*, Vol.18, No.2 pp.590-598 (2004).
12. D. Mohan, C. U. Pittman and P. H. Steele, "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review". *Energy &*

- Fuels*, Vol.20, No.3 pp.848–889 (2006).
13. M. Boucher, A. Chaala, H. Pakdel and C. Roy, “Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. PartII: stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase”. *Biomass Bioenergy*, Vol.19 pp.351–350 (2000).
 14. R. Fahmi, A.V. Bridgewater, I. Donnison, N. Yates and J. M. Jones, “The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability”. *Fuel*, Vol.87 pp.1230–1240 (2008).
 15. S. Czernik and A. Bridwater, “Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil”. *Energy & Fuels*, Vol.18 pp.590–598 (2004).
 16. A. Oasmaa, D. C. Elliott and J. Korhonen, “Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils”. *Energy & Fuels*, Vol.24, No.12 pp.6548–6554 (2010).
 17. S. Sensoz, D. Angn, S. Yorgun, “Inuence of particle size on the pyrolysis of rapeseed(*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil”. *Biomass and Bioenergy*, Vol.19 pp.271–279 (2000).
 18. L. Caroline, M. Daniel, H. Min, G. Richard, L. Xiang, L. Chun-Zhu, “An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils”. *Fuel*, Vol.90 pp.3417–3423 (2011)
 19. V. Sugumaran, S. Prakash, E. Ramu, A. K. Arora, V. Bansal, V. Kagdiyal, D. Saxena, “Detailed characterization of bio-oil from pyrolysis of non-edible seed-cakes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) techniques”. *Journal of Chromatography* Vol.1058 pp.47–56 (2017)
 20. A.V. Bridgewater, “Biomass fast pyrolysis”, *Thermal Science*, Vol.8, No.2 pp.21–49 (2004)