

Review paper

바이오매스의 fast pyrolysis 공정과 bio-oil의 특성 연구

요 약

바이오매스의 이용은 과거부터 지속되어 왔지만 최근 들어 새로운 대체에너지로의 활용이라는 측면에서 집중적인 연구가 시도되고 있다. 바이오매스를 이용하는 방법으로서의 fast pyrolysis는 다른 방법들보다 고부가가치의 화학물질을 생성할 수 있다는 점에서 크게 주목을 받고 있다. 이 리뷰 논문은 현재 fast pyrolysis를 바이오매스 전환 공정으로 이용하고 있는 실례를 선보이고 그 공정에서 생산되는 생성물인 bio-oil의 특성을 소개하고 있다.

주제어: 급속 열분해, 바이오매스, 열분해, 바이오오일, 재생자원, 열적-화학적 전환, 재활용

Abstract

The use of biomass have been continued from the begin of civilization. Intensive researches on the biomass from the view point of alternative energy, however, have been carried out just recently. Fast pyrolysis, as a tool to utilize biomass as energy source has drawn great attentions, since it can produce valuable chemicals. This review paper focuses on the recent developments of pyrolysis process and reports the characteristics of bio-oil, the main product of fast pyrolysis of biomass.

Key words: fast pyrolysis, biomass, degradation, bio-oil, renewable resource, thermo-chemical conversion, recycling

*Corresponding Author: E-mail: joosik@uos.ac.kr

1. 서론

화석연료가 한정된 매장량과 편중된 분포특성으로 인한 수급불안정 문제점을 드러낸 이래 인류는 재생가능자원(renewable resource)의 개발에 꾸준한 노력을 기울여 왔으며, 머지않아 재생자원에 의한 실질적인 수준의 에너지 대체효과를 거둘 것으로 기대되고 있다. 특히 최근 10년간은 식물을 비롯한 바이오매스(biomass)가 화석연료 중심의 기존 산업시설 및 장치 등에 직접 적용할 수 있는 대체자원으로 인식되면서 커다란 관심을 끌고 있다¹⁻³⁾. 바이오매스란 육상과 수상의 식물과 동물 및 미생물을 포함하는 지구상의 유기체 전부를 물질로 환산한 것을 가리키는 것으로, 농업과 임업 관련 부산물이나 하수처리장의 슬러지, 도시고형폐기물 등의

유기성 물질 전체를 포함하는 개념이다.

생물계는 식물체를 근간으로 형성되며 식물체는 곧 화학결합 중에 태양에너지를 저장하는 탄소화합물이라고 할 수 있다. 따라서 바이오매스는 화석연료와 같이 탄소화합물로 이루어진 에너지 저장 물질이라고 할 수 있다. 그러므로 바이오매스는 재생자원 중 유일하게 화석연료를 대신할 수 있는 에너지원의 역할과 더불어 화학공업의 원료물질 공급원(chemical feedstock)의 역할까지도 수행할 수 있는 자원이 된다⁴⁻⁶).

바이오매스가 관심을 끄는 또 다른 요인으로 환경친화성을 들 수 있다. 현재, 화학공업이 유발하는 환경오염의 문제는 심각한 수준이다. 이와 관련하여 화학공업에 부과되는 책임과 비용부담 또한 날이 갈수록 무거워지고 있으며, 환경비용이 경영을 어렵게 만드는 요인이 되고 있다. 따라서 이러한 상황을 극복하기 위한 대안으로 "green feedstock" 즉 환경친화적 화학공업원료인 바이오매스 자원의 개발이 관심을 모으게 되었다⁷.

자원을 재활용(recycling)한다는 잠재력 이외에도 식물체의 성장과정을 통한 CO₂ 저감, 즉 온실가스의 저감효과가 바이오매스를 차세대 자원으로 기대하게 하는 또 하나의 중요한 이유가 된다. 바이오매스와 대기 중 CO₂의 관계를 정량적으로 평가하는 많은 연구들이 바이오매스의 CO₂ 저감 효과를 보고하고 있다⁸⁻⁹). 교토 협약 이후 특히 미국, 캐나다, 유럽 연합의 국가 등을 중심으로 한 세계 각국에서 국가별 CO₂ 배출량을 줄이기 위한 구체적인 방법으로써 다양한 바이오매스 자원화 정책이 수립되어 실시되고 있다¹⁰).

이상에서 살펴본 바와 같이 차세대 대체자원으로서의 잠재력을 인정받고 있는 바이오매스를 보다 실용적이고 경제성 있는 자원으로 전환할 수 있는 선진 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 선진 기술 중에서 최근 들어 주목을 받고 있는 바이오매스 자원화 기술 중 하나가 fast pyrolysis 기술이다. 본 논문에서는 바이오매스로부터 이동 및 저장이 용이한 액상연료인 bio-oil과 화학공업의 원료물질 및 생화학물질을 직접 회수할 수 있는 기술적 장점을 갖고 있는 fast pyrolysis 기술을 소개하고자 한다.

2. 열적-화학적 전환 기술 (Thermo-chemical conversion)

바이오매스는 크게 세 가지 형태로 전환된다. 그 첫째는 동력원과 열(power/heat), 둘째는 수송연료이고 마지막으로 화학원료물질 공급원(chemical feedstock)으로의 전환이다. 첫째와 둘째는 모두 에너지의 생산이라는 측면에서 관련되어 있는데, 여기에는 열적-화학적 전환 기술(thermo-chemical technologies) 및 생화학 또는 생물적 기술(bio-chemical/biological technologies)이 이용된다. 에너지 생산을 위한 또 다른 하나의 방법에는 기계적 추출 (mechanical extraction)에 이은 트랜스에스테리피케이션 (transesterification) 방법에 의한 바이오디젤의 생산이 추가될 수 있다. 화학원료물질 공급원으로서의 바이오매스 전환 기술에는 전적으로 thermo-chemical technologies 중 하나인 열분해 (pyrolysis)가 이용된다. 이 장에서는 열적-화학적 전환기술(thermo-chemical conversion process)을 간단히 살펴보고, 그 중 하나인 열분해(pyrolysis)로 범위를 좁혀 그 원리와 현재의 기술 수준을 요약하고자 한다.

2.1. 소각(Direct combustion)

현재 열전환 공정 중에서 가장 많이 이용되고 있는 방법으로서, 바이오매스를 연소하여 얻어지는 열을 다양한 장비를 이용하여 기계적인 힘이나 전기로 회수하는 기술이다. 가정용

난방을 위한 소규모 플랜트에서부터 100~3000MW 규모의 플랜트까지 다양한 범위의 플랜트가 건설되고 있다. 최근에 Broek et al. 및 Mitsui Babcock Ltd.가 바이오매스와 coal의 co-combustion power plant를 소개하였는데, 이 공정은 높은 전환율(~40%)을 나타내고 있어서 coal-fired power plant 개발에 관한 연구에 관심이 더해가고 있다¹¹⁻¹²). 현재까지는 대규모 바이오매스 발전시스템은 화석연료 발전시스템과 비교할 만한 정도의 효율을 나타낼 수 있는 것으로 보고 되고 있지만, 바이오매스에 존재하는 수분으로 인해 발생하는 경비의 부담도 그만큼 더 커지는 단점을 가지는 것으로 조사되고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 영국의 Aston 대학의 바이오매스 연구진과 Warren Spring laboratory 연구진은 연소시설과 발전시설을 병합하는 co-generation system의 채택을 제안하고 있다¹³⁻¹⁵).

2.2. 가스화(Thermal gasification)

연소반응의 이론적 산소량보다 적은 양의 산소를 공급하여 이루어지는 부분산화(partial oxidation)공정이다. 가스화 공정의 주 생성물은 H_2 , CO, CO_2 , CH_4 및 소량의 저분자 탄화수소를 포함하는 가스로서 저발열량 또는 중발열량을 가지고 있다. 따라서 이 가스 생성물은 소각하거나 gas engine과 gas turbines에 적용하여 전기를 생산할 수 있는 연료로 사용하려는 공정에 주로 적용되고 있으며, Natural Resources Institute 등에서는 메탄올을 비롯한 탄화수소류 및 다양한 화학물질을 합성하기 위한 원료로 이용하기도 한다¹⁶⁻²⁰). 최근 Demirbas 등은 바이오매스로부터 가스터빈 기술의 개발을 통해 전력 생산을 향상과 경비 절감을 달성하려는 방향의 연구를 진행하고 있다²¹). 또한 Badin 등은 combined cycle gas turbine system 가스터빈으로부터 발생하는 폐가스를 회수하여 스팀터빈의 스팀 생산에 사용하는 방식을 적용할 경우 최대 50%에 이르는 높은 에너지 효율이 가능하며, 종래의 석탄을 기반으로 하는 발전시설 수준의 경제성을 확보할 수 있다는 연구를 발표하였다²²). 상업화 수준의 가스화 공정은 목재, 찻콜, 코코넛 껍질, 볏짚 등 다양한 종류의 연료 사용이 가능하고, 공정의 규모와 형식의 적용범위도 넓다. 전력 생산량은 투입되는 바이오매스의 경제성에 따라 결정되지만, 대부분의 경우 약 80MW 이상을 넘지 않고 있다²³).

2.3 열분해(Pyrolysis) 및 급속 열분해 (Fast pyrolysis)

열분해란 산소가 없는 상태에서 열적으로 분해(direct thermal decomposition)하여 액상 및 고상 유도체와 기상 연료 등의 유용한 생성물로 회수하는 방법이다. 이때 회수되는 생성물의 형태, 조성, 수율 등은 바이오매스 원료의 형태와 조성, 반응온도와 압력조건, 체류시간, 촉매의 존재 여부 등의 공정조건에 따라 민감하게 영향을 받게 된다. 따라서 연료, 용매(solvents), 화학물질 등 목적하는 생성물을 회수하기에 적합한 공정조건을 파악하고 제어하기 위한 연구가 1970년대 이후 본격화되기 시작하여 오늘날까지 꾸준히 진행 되어왔다²⁴⁻²⁵). 특히 액상생성물 회수를 중심으로 하는 연구가 가장 활발하게 이루어졌다. 1980년대 말에 접어들면서 약 500°C 정도의 온화한 온도조건에서 시료의 반응로 체류시간이 짧을수록 액상생성물의 수율이 높아지게 된다는 결과에 이르게 되었고²⁶) 1990년 무렵부터 수 초 이하의 극히 짧은 체류시간에 열분해가 일어나는 fast pyrolysis 분야가 집중적으로 발전하게 되었다²⁷⁻²⁸). 일명 bio-oil이라고 불리는 fast pyrolysis 액상생성물은 액상연료로서는 물론 화학공업의 원료물질로서도 활용될 수 있으며, 회수율은 보통 60 wt.% 이상이 된다. 최근 Aston 대학 등에서는 milli-seconds 단위의 체류시간 조건을 달성하게 되면서 최고 75~80 wt.%의 회수율을 달성했다는 결과가 발표되기도 하였다³⁰⁻³¹). 상업화 수준의 플랜트가 건설되기도

하지만, 아직까지 대부분의 fast pyrolysis 공정의 규모는 pilot plant 수준에 해당된다³²⁾. 현재 이 분야에서 가장 많이 다루어지고 있는 연구 주제는 bio-oil의 안정성 향상과 사용목적에 적합한 특성으로 전환시키기 위한 품질개선(upgrading)이 핵심이 되고 있다^{21) 33)}.

자원화 전환기술의 선택은 목적 생성물의 성상, 환경기준, 경제적 조건, 투입시료의 형태와 양 등 여러 조건을 복합적으로 고려하여 결정된다. 이 가운데서도 가장 중요한 조건은 "목적 생성물 성상"이라고 할 수 있다. Fast pyrolysis 공정은 바이오매스로부터 저장성, 이동성 면에서 선호되는 액상연료와 다양한 화학원료물질을 직접 회수할 수 있다는 점에서 크게 주목받고 있다.

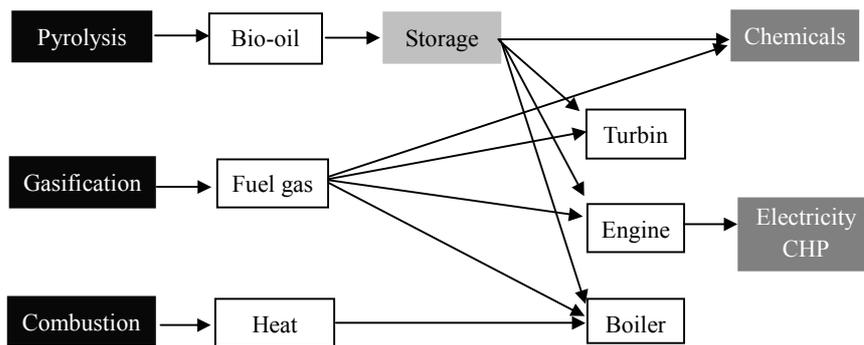


Fig. 1. Products from thermo-chemical conversion³⁴⁾.

3. Fast Pyrolysis 공정

바이오매스 열분해반응의 기초적인 진행단계를 설명하기 위한 수많은 반응경로와 메커니즘들이 제시되고 있다³⁵⁻⁴⁰⁾. 그러나 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로스, 리그닌과 같은 천연고분자물질(biopolymers)들이 주 성분을 이루는 일종의 복합체로서 그 자체가 거대고분자물질(macropolymers)이라고 할 수 있으며, 열적 분해(thermal degradation)과정 역시 복합적인 다단계 반응으로 진행되기 때문에 열분해 과정을 정량적으로 정확하게 설명하는 것은 매우 어려운 일이다. 본문에서는 바이오매스를 단일 물질로 가정하여 개념적인 설명을 하고자 한다.

이론적으로 볼 때, 산소가 없는 열분해 반응조건에서 바이오매스의 고분자결합이 분해(depolymerization, scission)될 정도의 열에너지가 공급되면 각각의 고분자 물질을 구성하고 있는 성분이나 다른 저분자물질로 분해된다. 그러나 이 1차 열분해 생성물이 반응로 내에 체류하는 동안 쪼개짐(cracking)이나 탈수반응을 동반하는 재축합(recondensation) 반응과 같은 후속반응이 일어나게 된다. 따라서 종래의 slow pyrolysis 공정에서 보듯이 체류시간이 증가할수록 1차 열분해 생성물인 액상생성물(열분해온도에서는 증기상임)의 수율은 줄어들고 대신 gas와 char의 수율이 증가하는 현상이 나타난다. 그러므로 만약 1차 열분해 생성물이 생성된 직후 반응로에서 머무르는 시간을 최소화 한다면 후속적인 반응이 일어날 수 있는 기회를 최소화 할 수 있다는 논리가 성립된다. Fast pyrolysis 공정은 바로 이러한 원리에 입각하여 고분자 물질의 분해에 의한 1차 생성물에 대하여 적절한 온도조건에서 초(second) 단위의 극히 짧은 체류시간을 제공함으로써 액상생성물의 회수율을 극대화 할 수 있도록 고안된 공정이다⁴¹⁻⁴³⁾. 참고로 아래의 Fig. 2에 온도와 승온속도 조건에 따른

바이오매스의 열분해 경로를 나타내었다. Char의 생산을 목적으로 하는 경우라면 보다 낮은 온도조건과 느린 열전달 속도가 제공되어야 하며, fuel gas의 회수를 목적으로 한다면 고온과 빠른 열전달 속도의 조건을 필요로 할 것이다.

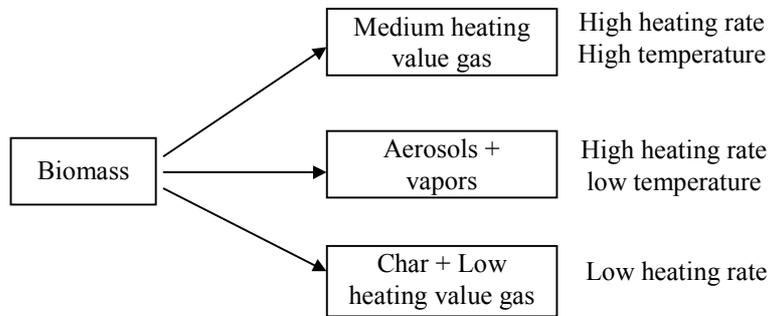


Fig. 2. Biomass pyrolysis pathway.

Fast pyrolysis에서 채택되고 있는 체류시간은 경우에 따라서는 5초 정도까지 사용되기도 하지만 보통은 약 2초 이내이며, 최근에는 점차 더 짧은 milli-seconds 단위의 체류시간이 적용되고 있다. 이렇게 짧은 체류시간을 공정조건으로 할 경우 특별히 "flash pyrolysis"라고 하기도 한다. 체류시간 외에, fast pyrolysis의 주요한 필수공정조건을 살펴보면 다음과 같이 요약할 수 있다. 먼저 적절한 온도로 제어되어야 한다는 것이다. 반응기와 목표 생성물에 따라 약간 다르지만 보통의 경우 반응기의 온도는 약 500°C 전후의 온도가 적용되고 있다. 다음으로 빠른 열전달 속도를 필수조건으로 들 수 있는데, 이 조건을 만족시키기 위해서는 미세하게 분쇄된 시료를 투입하여야 한다. 마지막으로, 재빠른 응축이 이루어져야 하는데 이는 반응기를 빠져나온 1차 생성물이 반응기 이후에서 후속반응을 일으키지 않도록 하기 위함이다⁴⁴⁾.

4. Fast pyrolysis 반응기

바이오매스로부터 액상 생성물을 얻고자 하는 fast pyrolysis 공정의 핵심 조건인 빠른 열전달속도, 적정 온도의 제어, 반응기 내 증기상 생성물질의 짧은 체류시간 등을 성공적으로 실현시키기 위해서는 보다 창조적이고 혁신적인 형태의 반응기의 개발이 요구되고 있다. 다음의 본문에 대표적인 반응기 형식과 규모(건조된 목재의 중량을 기준) 등의 현황을 소개하였다.

4-1 Bubbling Fluid beds

제작과 조작이 용이한 편이고 일반적으로 좋은 실험 결과를 보여주고 있어서 많은 실험에서 채택 되어진 형태이다. Union Fenosa(Spain, 200kg/hr), Dynamotive(Canada, 50kg/hr), Wellman(UK, 200kg/hr) 등 몇몇 회사들에 의해서 pilot unit 또는 plant 수준으로 개발하여 가동하고 있다⁴⁵⁻⁴⁷⁾.

4-2 Circulating Fluid beds and transported beds

Ensyn(Canada)에 의해서 상업적인 수준(36dry t/d)으로 개발되었으며, Ensyn에서 제공한 공정이 현재는 Red Arrow(USA)에서 1~2t/h에 이르는 상업화 규모의 plant 들을 설치하여 식품 감미료 제조에 적용되고 있다. Ensyn은 ENEL(Italy, 650kg/h)와 VTT(Finland, 20kg/h)에도 공정을 제공하였다⁴⁸⁻⁵¹⁾. CRES(Austria)는 Fluid bed char의 연소와 재순환 될 유동 매개체인 모래를 재가열하기 위해 char를 연소시키는 후속적인 2차 반응기를 설치하는 Ensyn의 반응기와 달리 Circulating fluid bed unit와 합쳐진 형식의 반응기를 개발하였고 현재 10kg/h 규모로 운전되고 있다⁵²⁾.

4-3 Ablative pyrolysis reactor

가열된 반응기 벽에 시료물질을 가압하여 눌러줌으로써 열을 전달하는 원리로 만들어진 것이다. 열분해 대상이 되는 바이오매스에 의한 열흡수 속도보다 반응기에 대한 열공급 속도에 의해 더 큰 영향을 받는 공정이라는 점에서 다른 fast pyrolysis 반응기들의 원리와 상당히 다르다. 따라서 다른 반응기처럼 시료를 미세하게 분쇄할 필요가 없다. 초반에는 CNRS(France)에서 이 형식의 반응기에 관한 연구를 선도하였다⁵³⁾. 1980년에 NREL(USA)에 의해 ablative vortex reactor(20kg/h)가 개발된 이후 꾸준한 연구가 진행되어 1994년에는 30kg/hr규모의 공정이 세워 지기도 하였다⁵⁴⁾. 최근에는 Aston University(영국)에서 rotating blade reactor가 개발되고 있다⁵⁵⁾.

4-4 Entrained flow

고체인 바이오매스 시료에 열을 제공하기 위해서 가스에 의한 열전도를 이용하는 반응기로서 Georgia Tech Research Institute(USA)에 의해 개발되었으며 Egemin Co.에 의해 scale-up되었다⁵⁶⁾. 그렇지만, 현재로는 GTRI나 Egemin process 중 어느 쪽도 사용되지 않고 있으며 더 이상 개발할 계획도 없는 것으로 알려지고 있다⁵⁴⁾.

4-5 Rotating cone Reactor

원심력에 의한 전달효과가 주가 되는 일종의 transported bed reactor로서 1989년 University of Twente (Netherlands)에서 10kg/hr규모의 소형장치로서 고안되었으며 지금은 BTG Co.(Netherlands)에 의해 발전되었다. 현재 50kg/h 규모의 BTG 공정이 가동되고 있다⁵⁷⁾.

5. Bio-oil의 일반특성

Bio-oil이란 fast pyrolysis 공정을 적용한 바이오매스 열분해 액상 생성물을 일컫는 용어로서, 이외에도 pyrolysis liquid, pyrolysis oil, bio-crude-oil, bio-fuel-oil, liquid smoke, pyroligneous tar 등 여러 가지 이름으로 불리고 있다. Bio-oil의 성분은 무엇보다 투입한 시료에 따라서 근본적으로 달라지며, 같은 시료를 사용한 경우라도 반응온도, 체류시간, 반응속도(heat transfer rate) 및 응축방법 등 공정조건에 따라서도 달라진다. 바로 이러한 원리 때문에 bio-oil은 다양한 특성을 나타낼 수 있다. 따라서 하나의 표준화된 기준으로 품질을 평가하는 것은 어려운 일이다. Bio-oil은 아직까지 전통적인 연료에 있어서의 표준화된 평가방법과 기준에 해당하는 기준과 방법이 완전히 확립되지는 못한 상태이다. 현재로서는 보일러, 노(furnace), 엔진 등에서 연소를 목적으로 하는 경우에 있어서의 주요한 특성이 되는

밀도, 점도, 표면장력, 발열량 등에 대하여서는 알려지고 있지만⁵⁸⁾, bio-oil에 함유된 char의 함량이나 char particle의 크기, 회분의 함량 등 그 밖의 여러 특성들이 bio-oil의 품질에 미치는 영향에 대해서는 아직도 연구가 진행되고 있다.

바이오매스의 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 성분들 자체가 산소가 결합된 탄화수소류(oxygenated hydrocarbons)형태의 분자로 구성된 생고분자(biopolymers)라고 할 수 있기 때문에, 2차적인(secondary reaction)반응이 배제되는 fast pyrolysis 공정의 특성상 bio-oil은 넓은 분자량 범위에 걸쳐 분포하는 수많은 oxygenated organic compounds를 포함하고 있게 된다. Aldehyde, carboxylic acids, carbohydrates, alcohols, ketones, furfurals, phenols 등이 주요한 성분을 이루고 있다는 것으로 발표되고 있다. 더불어 bio-oil에는 시료자체에 존재하던 수분과 열분해반응으로 생성된 수분이 상당량(15~30 wt.%) 함유되어 있어서 단일성분으로는 양적으로 가장 많은 부분을 차지한다. 따라서 bio-oil은 보통의 석유계 연료와 잘 섞이지 않는 특징을 가지고 있다. 이 외에도 낮은 pH, 미세 char 입자의 분산, 상대적으로 높은 밀도와 점도 등 여러 가지 면에서 화석연료와는 차별화되는 특성을 가지고 있다⁵⁹⁾. 발열량은 보통의 화석 연료의 절반수준인 17MJ 정도이다⁶⁰⁻⁶¹⁾. 다음의 Table 1은 목재를 대상으로 하여 450~550℃의 온도에서 0.5~5초의 체류시간 조건하에 얻어진 bio-oil의 일반적인 특성을 요약한 것이다. 목재는 이제까지 바이오매스의 fast pyrolysis 연구에 가장 많이 선택된 원료이다. 그러나 근래에는 목재 외에도 짚(straw), 올리브 씨앗(olive pits), 견과류 껍질(nut shell) 등의 농업부산물에서부터 사탕수수와 같은 곡물에 이르기까지 다양한 식물들에 대하여 실험실 규모로 연구가 진행되고 있으며, 점차 식물성 시료를 벗어나 하수 슬러지(sewage sludge)나 가축폐기물과 같은 고형폐기물에 이르기까지 범위가 확장되고 있다⁶²⁾.

Table 1. Characteristics of bio-oil from fast pyrolysis⁶³⁻⁶⁴⁾

Physical Properties	Typical Value
Moisture content	25%(15~30%)
Density	1.2kg/ℓ
Element analysis (moisture free basis)	
C	55~58%
H	5.5~7.0%
N	0~0.2%
S	< 0.01%
Ash	0~0.2%
O(by different)	35~40%
High heating value, HHV(moisture free basis)	22.5MJ/kg
High heating value, HHV as produced (depend on moisture)	16~19 MJ/kg
Viscosity (at 40℃)/ (at 40℃and 25% water)	30~200cp / 40~100cp
Pour point	-23℃

pH	2.5
solids (char)	0.5~1 %
Distillation	maximum 50% as liquid degrades

6. Bio-oil의 품질 개선

Bio-oil은 낮은 pH와 입자물질의 함유 등으로 인해서 비롯되는 부식성, 침식성의 문제와 시간 경과 및 온도 증가에 따른 점도의 증가, 상분리 현상과 같은 불안정한 특성을 가진다. Bio-oil의 이러한 특성들은 활용성을 떨어뜨리는 주요한 부정적 요인이 되기 때문에 bio-oil의 불안정성을 유발하는 근본적인 이유를 찾는 것이 매우 중요한 연구주제가 되고 있다⁶⁵⁾. 이러한 단점을 극복하기 위해 아래와 같이 여러 방안이 제시되고 있다.

6-1 물리적 개선방법

Char 및 알칼리 금속을 포함하는 입자물질이 bio-oil의 점도 증가의 큰 원인이 되는 것으로 밝혀짐에 따라 입자물질의 제거를 위한 연구가 행하여지고 있다⁶⁶⁻⁷¹⁾. NREL에서는 최근 cyclone 집진기 외에 hot-gas filtration을 집진장치로 보강함으로써 회분과 알칼리 성분의 함량을 크게 감소시킬 수 있었고 diesel engine을 대상으로 시험한 결과 연소속도가 증가한다는 결과를 보였다⁷²⁾.

또한 기존의 연료와의 적절한 배합을 통해 bio-oil의 안정화를 시도하는 연구도 활발하다. CANMET에서는 diesel유와의 혼합물 상태에서도 안정한 micro-emulsions상태의 bio-oil생산 공정이 개발된 바 있고⁷³⁾, University of Florence(Italy)에서는 bio-oil과 diesel유가 5-95%의 비율로 존재하는 emulsion상태로 작동될 수 있도록 안정화 하는 성과를 발표하기도 하였다⁷⁴⁾. 이 외에도 극성용매 (특히 메탄올)의 첨가 시 시간경과에 따른 bio-oil의 점성도의 증가속도가 극성용매 첨가가 없을 때에 비해 거의 20배 정도 느려진 것으로 보고 되고 있다⁷⁵⁾.

6-2 화학적 개선방법

화학반응을 통해 bio-oil의 화학적 구조를 변형하여 안정성을 증가시키는 목적 외에 연료로서 품질을 향상시키기 위해 적용되는 방법으로 물리적 방법에 비하여 비용이 많이 들고 복잡한 단점이 있지만, 개선 효과는 큰 것으로 보고 되고 있다⁷⁶⁾. 대표적인 방법으로 산촉매나 molecular sieve를 사용하여 bio-oil과 methanol 또는 ethanol을 esterification 또는 acetylation 반응을 유도함으로써 bio-oil의 점성도를 낮추고 시간경과에 따른 변형속도를 늦추며 diesel유와의 혼합이 가능해진다는 연구결과가 발표된 바 있다⁷⁷⁾.

Bio-oil을 연료로 활용하고자 하는 목적 하에 발열량을 높이고 안정성을 확보하기 위하여 현재 시도되는 화학적 개선방법들은 보통 hydrotreating method와 catalytic vapor cracking method를 응용하고 있다. 현재까지 연구결과로 볼 때, 이 두 종류의 화학적 개질 방법을 통해서 가솔린이나 디젤유 정도의 수준의 발열량으로 향상 시킬 수는 있지만, 촉매의 안정성이나 내구성 측면에서 다소 미비한 상태이며, 경제성과 품질이 화석연료에 비하여 경쟁력이 떨어지는 실정이다.

Hydrotreating method는 고압의 수소주입과 고온조건에서 hydrogenation-hydrocracking 반응에 의해 산소원자를 제거하고 디젤유의 조성에 가깝도록 개선하는 방법으로 고압이라는 조건으로 인해 공정비용이 너무 높다는 단점을 안고 있다. 보통 반응을 촉진하기 위하여 촉매가 사용되는데 촉매로서는 CoMo, NiMo와 같은 전이금속류 들이 주로 적용되고 있다⁷⁸⁻⁷⁹. Catalytic vapor cracking 방법은 제올라이트류(특히 acidic zeolite)의 촉매를 이용하여 dehydration-decarboxylation 동시 반응을 유도하여 bio-oil로부터 산소제거(deoxygenation)가 이루어지도록 하는 방법이다. 대기압조건과 약 450℃정도의 온도조건에서 산소는 H₂O, CO₂, CO로 전환되며 bio-oil의 성분은 대부분 aromatics로 전환되지만, bio-oil자체의 H/C 비율이 낮기 때문에 개질을 한 후에도 hydrocarbon의 비율이 낮다는 한계점을 안고 있다⁸⁰. 아래의 Fig. 3 은 현재 일반적으로 적용되고 있는 bio-oil의 화학적 개질방법을 개략적으로 정리한 것이다.

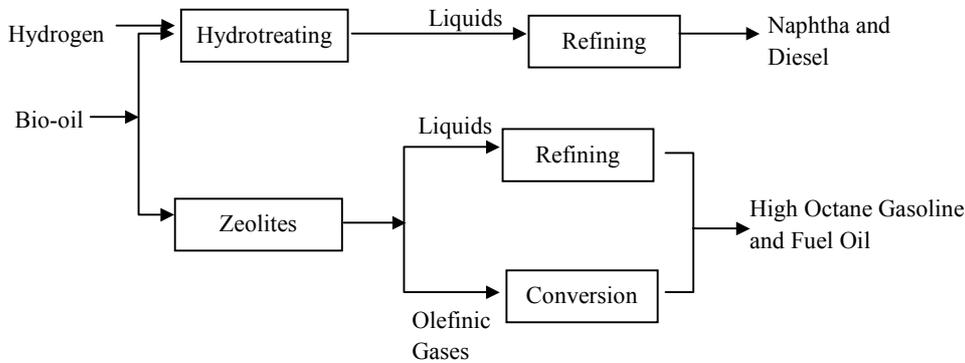


Fig. 3. Treatment and upgrading options for bio-oil.

7. Bio-oil의 활용

현재까지의 연구결과와 여러 plant의 성공적인 적용사례를 통해 볼 때, bio-oil이 비록 상당량의 수분을 함유하고 있지만, 값비싼 개질과정을 거치지 않고 고정연소시설(static application)에서 연료로 사용될 수 있음이 입증되고 있다. 참고로 시험이 이루어진 대표적인 plant의 소재지를 다음에 소개하였다. 보일러와 furnaces의 연료로 시험된 공정은 Canmet(Canada), MIT (USA), Neste(Finland), Red Arrow(USA) 등을 들 수 있다⁸¹⁻⁸². 발전시설의 엔진에 대한 적합성시험은 Kansas University(USA), MIT(USA), Pasquali (Italy), Wartsila(Finland) 등에서 실시되었다⁸³. 가스터빈에서 적용가능 여부는 ENEL (Italy)에서 시험되었다⁸⁴.

앞 단원에서 소개한 바 있듯이, bio-oil은 화학적 개질과정을 거칠 경우 이동수단의 연료(transportation fuels)수준에 해당하는 품질로까지 향상시킬 수 있다. 하지만 현 기술수준으로 이러한 고품질 연료생산이 가능하지만 경제성면에서 아직은 취약한 단계에 있다.

바이오매스로부터 액상 생성물을 얻기 위한 fast pyrolysis 기술이 연구되고 발전된 최근 20년간, bio-oil을 연료로 활용하려는 방향으로 많은 연구가 집중되어 왔다. 그러나 점차 bio-oil이 가지는 화학공업원료물질로서의 잠재성에 대한 관심이 증폭되고 있으며 장차 이 분야에 대한 연구가 활발해질 것으로 예상된다. 특히 부가가치가 높은 특수 화학물질의 경우 비록 회수율이 높지 않아도 경제적 보상이 가능하기 때문에 장차 더욱 많은 관심이 모아질

것으로 예상된다^{85-86,21)}. 이러한 가능성은 bio-oil 자체가 biopolymer가 분해 되는 과정에서 생겨나는 다양한 중간 생성물(intermediate)을 포함하고 있다는 점에서 비롯된다. 실제로 이미 특정한 단일 화학물질이나, 화학물질계열(families of chemicals)을 회수하여 공업 원료로 사용하려는 시도가 꾸준히 이루어져 왔다. 현재는 levoglucosan, hydroxyactaldehyde 등의 특수 화학물질(specialities)의 분리와 정제, 그리고 resin 제조를 위한 polyphenols, 농-화학물질, 비료, 대기오염방지첨가물, 식품공업의 필수물질과 감미료의 생산 등 넓은 범위에서 개발이 진행되고 있다. 목재 열분해로부터 얻은 식품 감미료가 여러 나라에서 생산되어 활발한 시장을 형성하고 있다⁸⁷⁻⁸⁹⁾. 다음의 Fig. 4에 bio-oil의 활용범위와 방안을 모식적으로 표현하였다.

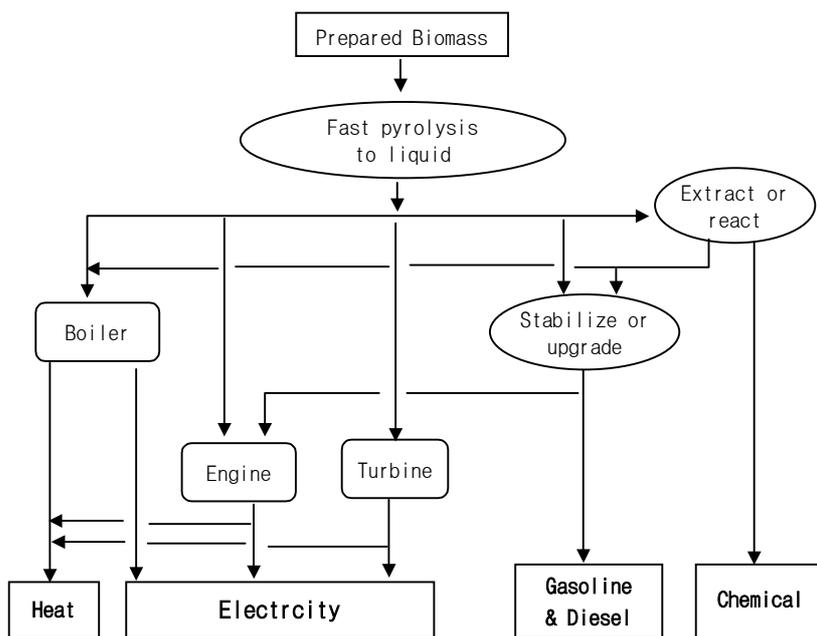


Fig. 4. Applications of bio-oil⁸⁹⁾.

8. 요약

바이오매스는 화석연료 중심의 기존 산업체제에 대해서 적용성과 환경친화적인 물질적 특성 및 CO₂ 저감 등의 환경에 대한 긍정적인 효과로 인해서 차세대 대체자원으로 크게 주목 받고 있다. 따라서 바이오매스를 고효율의 자원으로 전환하기 위한 전환기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

Fast pyrolysis 전환기술은 바이오매스로부터 이동성과 저장성이 좋고, 고체 바이오매스에 비하여 단위중량당 발열량이 큰 액상 생성물의 회수율을 최대로 할 수 있도록 고안되었다. Fast pyrolysis 공정의 필수적인 공정조건은 적절한 온도(약 500°C 전후)제어와 증기상 생성물의 극히 짧은 체류시간(보통 2초 이하), 그리고 급속한 냉각에 의한 생성물의 수집 등이다.

Fast pyrolysis 공정에 의해 생산되는 액상생성물인 bio-oil은 일반적인 석유계 연료와 잘 섞이지 않는 특징을 가지고 있으며, 낮은 pH, 미세 char입자의 분산, 상대적으로 높은 밀도와 점도 등 석유계 연료와는 차별되는 특성을 가지고 있다. Bio-oil은 부식성, 침식성의 문제와

시간경과에 따라 점도의 증가, 상분리 현상과 같은 불안정한 특성을 가지기 때문에 활용성이 떨어지게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 bio-oil의 안정성과 품질을 향상시키기 위한 물리적, 화학적 개질방법들이 연구되고 있다. 특히, 산소를 제거하고 발열량을 높여 디젤유와 가솔린 수준의 연료로 개선하기 위해 적용되는 화학적 개선방법은 고온, 고압조건에서 수소를 주입하는 hydrotreating 방법과 상압에서 zeolite 촉매를 사용하여 deoxygenation반응을 촉진함으로써 bio-oil의 성분을 방향족 화합물로 전환하는 catalytic vapor cracking 방법이 주류를 이룬다.

Bio-oil은 개질공정 없이도 고정연소시설의 연료로서 적용될 수 있다. 개질과정을 거칠 경우 이동수단의 연료(transportation fuels)로 품질을 향상할 수 있으나 현 기술수준으로는 석유계 연료에 비하여 경제성이 떨어진다. Bio-oil은 연료로서의 가능성 뿐만 아니라 화학공업의 원료물질로서 개발될 수 있는 큰 잠재력을 지니고 있다. 특히 고부가가치의 화학물질을 회수할 경우 경제성이 매우 높기 때문에 연구자들의 관심을 모으고 있다.

참고문헌

1. Price, B., Electricity from Biomass. Financial Times Business Ltd. ISBN 1 84083 0735. 1998.
2. Biomass as Non fossil Fuel Source" ACS Symosium series 144, ISB 0-8412-0599-X, American Chemical Society. Washington, DC, 1981, pp.564
3. "Energy production from Biomass (part1) Bioresource Technology, 82 2002., pp37~46
4. Whittaker, R. H., and Likens, G. E. "Primary Productivity of the Biosphere." (H. Leith and R.H. Whittaker, eds.) springer Verlag, New York. 1975
5. Hohenstein, W.G. and Wright, L. L. Biomass and Bioenergy 6 (3), p.161, 1994
6. Klass, D. L., "Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals" Academic Press, p. 495~497, 1998
7. American Chemistry Society, American Institute of Chemical Engerineers, Chemical Manufactures Association, Council for Chemical Research, and Synthetic Organic Chemical Manufactures Association. "Technology Vision 2000."American Chemical Society, Washington, D.C., December, 1996.
8. Houghton, R. A. and Hacker, J. L "Continental Scale Estimates of theBiotic Carbon Flux from Land Cover Change : 1859 to 1980,"(R.C. Daniels, ed.) ORNL/CDIAC-79, NDP-050. Oak Ridge National Laboratory. oak Ridge, TN, 1995
9. Klass, D. L. Energy Policy 21(11) p.1076, 1993
10. AFB net "Recent developments in bioenergy sector in Europe" December, 2000.
11. Broek, R, Faajj A, Wijk A. Biomass combustion power generation technologies. Biomass Bioenergy 1996; 11, pp 271~81
12. Mitsui Babcock Ltd., 1997. Studies on the Thermal Processing of Biomass and Waste Materials. ETSU, B/T1/00358/Rep.
13. Aston University and DK Teknik, 1993. An Assessment of Thermochemical Conversion System for processing Biomass and Wastes., ETSU, B/T1/00207/Rep.
14. Warren Spring Laboratory, 1993, Fundamental Research on the Thermal Treatment of Wastes and Biomass : Literature Review of Part Research on Thermal Treatment of Biomass and Waste. ETUS, B/T1/00208/Rep/1.
15. Warren Spring Laboratory, 1993, Fundamental Research on the Thermal Treatment of Wastes

- and Biomass : Thermal Treatment Characteristics of Biomass. ETUS,B/T1/00208/Rep/1.
16. Natural Resources Institute., Decentralised Production of Electricity from Biomass. ETSU, B/T1/00351/Rep. 1996
 17. Mitsui Babcock Ltd., Studies on the Thermal Processing of Biomass and Waste Materials, ETSU, B/T1/00358/Rep. 1997.
 18. EU, 1999. Biomass Conversion Technologies. EUR 18029 EN ISBN 92-828-5368-3
 19. Aston University and DK Teknik, 1993. An Assessment of Thermochemical Conversion System for Processing Biomass and Wastes. ETSU, B/T1/00207/Rep
 20. K. Mamiatis, Progress in Biomass gasification : an overview, in A.V. Bridgewater(Ed.), Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 2001, pp. 1~32
 21. A. Demirbas, Biomass resource facilities and Biomass conversion proceeding for fuels and chemicals, Energy Conversion and Management, 42 ,2001, 1357-1378.
 22. Badin J, Kirschner J., Biomass greens US power production, Renew Energy World 1998, 1, pp. 40~45.
 23. Overend RP. biomass gasification : a growing business. Renew Energy World 1998; 1, 59~63
 24. Stevens, D. J. "Review and Analysis of the 1980~1989 Biomass Thermochemical Conversion Program" NREL/TP-421-7501. national Renewable Energy Laboratory, Golden, Co, September. 1994
 25. Colomba Di Blasi, Gabriela Signorelli, Carlo Di Russo, Gennaro Rea "Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residue"Ind. Eng.Chem.Res. 1999, 38.pp 2216-2224
 26. Douglas C. Elliott Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils "in pyrolysis Oils from Biomass, Ed J. Soltes, Thomas A. Mine (Eds.) American Chemical Society, Washington, DC. pp55-65, 1988.
 27. Diebold J.P., Chum, H. L., Evans, R.J., Milne, T.A., Reed, T.B., and Scahill, J. W. In : "Energy from Biomass and Waste X," (D. L. Klass, ed.) p 801. Institute of Gas Technology, Chicago. (1987)
 28. J.Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, S. Czernik, Liquid products from the fast pyrolysis wood and cellulose, in: A. V. Bridgewater, J.L. Kuester (Eds.) Research in Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science, 1988, pp 557-571
 29. R.G. Graham, Flash-Pyrolysis Liquid Fuel Production, Paper presented at 1st EC Forum on Electricity Production from Biomass and Solid Wastes by Advanced Technologies, Florence, Italy, pp 27-29 November, 1991
 30. Aston University, "The Fast Pyrolysis of Oilseed Rape. ETSU, B/M5?00533/18/Rep. 1996
 31. EU, Biomass Conversion Technologies, EUR 18029 EN ISBN 92-828-368-3, 1999.
 32. EUREC Agency. The future for renewable energy, prospects and directions. James and James Science Publishers, London, 1996
 33. Peter McKendry, "Energy production from biomass (part 2) : conversion technologies, Bioresource Technology 83, pp 47~54, 2002
 34. A.V.Bridgewater, "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of Biomass", Chemical Engineering Journal 91 pp87~88, 2003
 35. Bradbury AGW, Sakai Y, Shafizadeh F, "Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose". J. Appl. Polym. Sci., Vol. 23, pp.3271. 1979
 36. Boroson ML, Howard JB, Longwell JP, Peters WA, "Heterogeneous Cracking of Wood Pyrolysis Tars over Fresh Wood Char Surfaces", Energy & Fuels, 3, pp735~740, 1989
 37. Diebold J. A Unified Global Model for the Pyrolysis of Cellulose". Biomass and Bioenergy Vol. 7, Nos. 1-6, pp.75~85, 1994

38. Piskorz J, Scott D, Radlein D, "Mechanisms of the fast Pyrolysis of Biomass: Comments on Some Sources of Confusion" presented at Frontiers of Pyrolysis : Biomass Conversion and Polymer Recycling Conference, Breckenridge, 1995, included in written form in Minutes of the 2nd PYRA Meeting, La Coruna, 1995.
39. Radlein D, "The Production of Chemicals from Fast Pyrolysis Bio-oils", Fast Pyrolysis of Biomass : A Handbook, A.V. Bridgwater et al. pp. 164, CPL press 1999
40. Bountin O, Lede J, "Use of a Concentrated Radiation for the Determination of the Elementary Mechanisms of Cellulose Thermal Decomposition", in Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Ed. Bridgwater AV (Blackwell, Oxford, UK, 2001)
41. Klass, D. L., "Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals" Academic Press, p. 236~237, 1998
42. J.Lede, J.P. Diebold, G.V.C Peacocke, J, Piskorz, "The Nature and Properties of Intermediate and Unvaporized Biomass Pyrolysis Materials" in Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol 1, A.V.Bridgwater (Eds.) Blackie Academic & Professional, pp.27~41, 1997.
43. James Diebold, John Scahill, "Production of Primary Pyrolysis Oils in a Vortex reactor" in pyrolysis Oils from Biomass, Ed J. Soltes, Thomas A. Mine (Eds.) American Chemical Society, Washington, DC. pp31-40, 1988.
44. A.V. Bridgwater, PyNe Newsletter 5, March, 1998, Aston University, Birmingham, UK
45. Bio-Alternative, Technique de carbonization et de pyrolyse, bio-alternative SA, Switzerland, in : Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agre-Energy Project, E. Mattucci, G.Grassi, W.Palz(Eds.), Proceedings of a workshop held in L'Aquila, Italy, 15-16th oct 1987, Commission of the European Communities, (EUR 11382 EN), Belgium, 1989, p. 205.
46. Chemviron Carbon, PyNe Newsletter No.4 September 1997, Aston University.
47. L. Antonelli, Improvement of pyrolysis products: bio-oil and bio-carbon/emulsion and slurries, in : Energy from Biomass 4, G. Grassi, D. Pirrwitz, H. Zibetta (Eds.), Proceedings of the Third Contractors' Meeting, Paestum, 25-27 May 1988, Elsevier Applied Science, London, 1989, p.531.
48. I. Boukis, K. Maniatis, A.V. Bridgwater, S. Kyritsis, Y. Flitris, V. Vassilatos, Flash pyrolysis of biomass in an air blown circulating fluidized bed reactor, in : A.V. Bridgwater (Ed.), Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie, 1993, pp 1151-1164.
49. Underwood G, "Commercialisation of fast pyrolysis products", in : Biomass thermal processing, Eds. Hogan E, Robert, J, Grassi G and Bridgwater AV, pp 226-228, (CPL Press, 1992)
50. Rossi C and Graham RG. "Fast pyrolysis at ENEL" in : Kaltschitt MK and Bridgwater A.V. (Eds.) Biomass gasification and pyrolysis : State of the art and future prospects, CPL Press, 1997, p300~306.
51. PyNe Newsletter No. 4, September 1997, Aston University, UK
52. Boukis I, Gyftopoulou ME, Papamichael I, "Biomass fast pyrolysis in an air-blown circulating fluidized bed reactor", in Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Bridgwater A.V. (Ed.), Blackwell, Oxford UK, 2001.
53. Ld J, Panagopoulos J, Li HZ and Villiermaux J, "Fast Pyrolysis of Wood: direct measurement and study of ablation rate", in Fuel, 1985, vol. 64, pp 1514~1520
54. Bridgwater AV and Peacock GVC "Fast Pyrolysis process for biomass", Sustainable and Renewable Energy Reviews, 4, pp 1-73 2000
55. Peacocke G.V.C., Bridgwater AV, Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids, Biomass and Biomass energy, 7(1-6) 1995 pp 147-154
56. Kovac R.J. and O'Neil DJ, "The Georgia Tech Entrained flow Pyrolysis Process," pyrolysis and Gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, and A.V. Bridgwater, eds., Elsevier Applied

Science 1989, pp.169-179.

57. Wagenaar BM, Prins W. The pyrolysis pilot plant, a characterization program. Prepared for NOVEM, Utrecht, The Netherlands report:355200/2070. MHP Management and Secretary Services, Maarn, The Netherlands,1996.

58. A. Oasmaa, K. Sipil, "Pyrolysis Oil Properties : Use of Pyrolysis Oil as Fuel in Medium Speed Diesel Engines: Bio-Oil Production and Utilization, A.V. Bridgwater and E.N. Hogan (Eds.), CPL Press, Newbury, UK, pp. 175~185 (1996)

59. A. Oasmaa, E. Leppmki, P. Koponen, J. Levander, E. Tapola, Physical Characterization of Biomass-Based Pyrolysis Liquids, Technical Research Centre of Finland, VTT Publication 306, 46. (1997)

60. Meier D, Peacocke GVC, Oasmaa A, "Properties of fast pyrolysis liquids" in Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Bridgwater AV, Boocock DGB (Eds.), Blackie, 1997, p. 391-408.

61. Meier D, "Scholze B. Fast pyrolysis liquid characteristics", In : Biomass Gasification and Pyrolysis, Kaltschmitt M, Bridgwater AV, (eds), CPL press, 1997. p431~441.

62. Ozlem Onay, O.Mete Kockar, "Slow, fast, flash pyrolysis of rapeseed". Renewable Energy 28, p 2417-2433, April 2003.

63. A.V. Bridgwater, D. Meier, D.Radlein, 1999. "An overview of fast pyrolysis of biomass" Organic Geochemistry 30, p.1485.

64. Bridgwater , "A guide to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals" PyNe Newsletter Guide 1 March , 1999

65. J.P. Donald, A review of the chemical and Physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils, in : Fast Pyrolysis of Biomass : A Handbook, vol.2, A.V Bridgwater(Ed.) Cpl Press, Newbury, UK, 2002, pp.243-292.

66. French R.J., and Milne T.A, "Vapor Phase Release of Alkali Species in the Combustion of Biomass Pyrolysis Oils", Biomass and Bioenergy, 7, No 1-6, pp.315-325.(1994)

67. Agblevor F.A., Bleseler S, Evans R.J., "Inorganic compounds in Biomass Feedstocks : Their Role in Char Formation and Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils", in : proceedings of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting, September 26~28, T.A. Milne(Ed.), Estes Park, CO, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Co, NREL-CP-430-7215, pp. 77~89. (1994)

68. Agblevor F.A., Bleseler S, Evans R.J., "Influence of Inorganic Compounds Char Formation and Quality of Fast Pyrolysis Oils", abstracts of the ACS 209th National Meeting Anaheim, CA, April 2-5. (1995)

69. Leech J, "Running a dual fuel engine on crude pyrolysis oil", in : Biomass Gasification and Pyrolysis, Kaltschmitt M, Bridgwater AV (Eds.), CPL Press, 1997 pp.495~497.

70. Miles T.R., Miler T.R.Jr., Baxter L.L., Bryers R.W., Jenkins B.M., Oden L.L. Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants. A Preliminary Investigation of their Extent and Nature, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, NREL/TP-433-8142 or Sandia National Laboratories, Livermore, CA, SAND 96-8225, 1996.

71. Elliott D.C. "Water, Alkali, and Char in Flash Pyrolysis Oils", Biomass and Bioenergy, 7, No. 1-6, pp. 179-186, (1994)

72. Shihadeh AL, Rural Electrification from Local Resources: Biomass Pyrolysis Oil Combustion in a Direct Injection Diesel Engine, *Ph. D. Thesis*, (Massachusetts Institute of Technology, 1998)

73. M. Ikura, M. Slamk, H.Sawatzky, Pyrolysis liquid-in diesel oil microemulsions, US Patent 5,820,640, 1998

74. P. Baglioni, D. Chiaramonti, M. Bonini, I. Soldaini, G. Tondi, BCO/Diesel oil emulsification : main achievements of the emulsification process and preliminary results of tests on diesel engine, in : A.V. Bridgewater (Ed.) Progress in Thermochemical Biomass conversion, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 2001.
75. J.P. Diebold, S. Czernik, Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage, Energy Fuels 11 (1997) 1081-1091.
76. R. Maggi, D. Elliott, Developments in Thermochemical Biomass Conversion, A.V. Bridgewater, D.G.B. Boocock (Eds.) Blackie, London, 1997, pp.575~588
77. Radlein D, Piskorz J, Majerski P, Method of upgrading biomass pyrolysis liquids for use as fuels and as a source of chemicals by reaction with alcohols, Europea Patent #0718392, 1999.
78. M. Kaiser, "Upgrading of fast pyrolysis liquids at DMT. In : Biomass Gasification and Pyrolysis, M. Kaltschmitt, A.V. Bridgewater(Eds.), CPL Press, 1997 pp.392-398.
79. W. Baldauf, U Balfanz, "Upgrading of fast pyrolysis liquids at Veba Oel AG, In : Biomass Gasification and Pyrolysis, M. Kaltschmitt, A.V. Bridgewater(Eds.), CPL Press, 1997 pp.392~398.
80. Solantausta Y, Diebold J, Elliot, Bridgewater A.V., Beckman D, "Assessment of liquefaction and pyrolysis systems, VTT Research Notes 1573, 1994.
81. Shaddix R, Huey S, "Combustion Characteristics of fast pyrolysis oils derived from hybrid poplar" in : Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Bridgewater AV, Boocock DGB (Eds.) , Blackie, 1997 p 465-480.
82. Gust S. "Combustion of pyrolysis liquids" In : Biomass Gasification and Pyrolysis, Kaltschmitt M, Bridgewater A.V.(Eds.), CPL Press, 1997, p. 498~503.
83. Leech J. "Running a dual fuel engine on crude pyrolysis oil. In : Biomass Gasification and Pyrolysis, Kaltschmitt M, Bridgewater A.V.(Eds.), CPL Press, 1997, p. 495~497.
84. Andrews RG, Patnaik PC, Michniewicz JW, Jankowski LJ, Romanov VI, Lupandin VV, Ravich AV, "Feasibility of utilizing a bio-mass derived fuel for industrial gas turbine applications., American Society of Mechanical Engineers (Paper) 1995.
85. Radlein, D., PyNe Newsletter (5) and (6), Aston University, UK, 1998.
86. A.V. Bridgewater, "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of Biomass", Chemical Engineering Journal 91 pp97~98, 2003
87. D. Radlein "The Production of Chemicals from fast pyrolysis Bio-oils" , in : Fast Pyrolysis of Biomass : A Handbook, A.V. Bridgewater(Ed.) Cpl press, Newbury, UK, 1999, pp.164~188.
88. R. Pernikis, J. Zandersons, B. Lazdina, "Levoglucosan, its production by fast thermolysis of lignocellulose and use" proc. 8'th international Symposium. On Wood and Polping Chemistry, Vol. II, 1995
89. A.V. Bridgewater, "Principles and Practice of biomass fast pyrolysis process for liquids", Journal of Analysis and Applied Pyrolysis, 51, (1999), pp.18