

감압증류에 의한 굴참나무 바이오오일의 연료 특성 변화

채광석^{†*} · 조태수^{*} · 이수민^{*} · 이형원^{**} · 박영권^{**}

*국립산림과학원 화학미생물과, **서울시립대학교 환경공학과
(2015년 11월 3일 접수; 2016년 1월 18일 수정; 2016년 3월 18일 채택)

Fuel Characteristics of *Quercus variabilis* bio-oil by Vacuum Distillation

Kwang-Seok Chea^{†*} · Tae-Su Jo^{*} · Soo-Min Lee^{*} · Hyung Won Lee^{**} · Young-Kwon Park^{**}

**Department of wood chemistry & microbiology,
Korea Forest Research Institute, Seoul, Korea*

***School of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul, Korea*

Received November 3, 2015; Revised January 18, 2016; Accepted March 18, 2016

요약 : 급속열분해 기술은 바이오매스를 수송용 연료와 고품질의 석유화학 생산물로 업그레이드 할 수 있는 바이오오일을 만드는 유망한 수단으로 주목 받고 있다. 이러한 기대에도 불구하고 연료와 석유화학 생산물의 상업성은 바이오오일의 높고 잘 변하는 점도, 많은 수분과 산소 함량, 낮은 발열량 및 산성도와 같은 상당히 바람직하지 않은 특징 때문에 한계가 있다. 그래서 본 연구는 가압증류를 통해 바이오오일의 품질 개선을 목표로 수행하였다. 가압증류에 따른 바이오오일의 특성 변화를 알아보기 위하여 0.8 ~ 1.4 mm 크기의 굴참나무(*Quercus variabilis*) 시료 600 g을 465°C에서 1.6초 동안 급속열분해 하여 바이오오일을 제조하고, 감압증류(100hPa) 온도는 대조구, 40°C, 50, 60, 70 및 80에서 각각 30분 간 처리하였다. 급속열분해를 통해 생산된 바이오오일, 바이오차 및 가스는 각각 62.6 wt%, 18.0 및 19.3으로 나타났다. 또한 온도별로 생성된 바이오오일은 수분함량 0.9~26.1 wt%, 점도 4.2~11.0 cSt, 발열량 3,893~5,230 kcal/kg 및 pH 2.6~3.0 수준으로 긍정적 효과가 나타났다. 이러한 바이오오일 품질개선에 불구하고 점도는 반대로 증가했으며 여전히 높은 산소 함량, 낮은 발열량 및 산성도 때문에 바이오오일을 실용적인 연료로 사용하기 위해서는 지속적으로 품질 개선이 필요하다.

주제어 : 급속열분해, 바이오오일, 발열량, 수분

Abstract : The technology of fast pyrolysis is regarded as a promising route to convert lignocellulose biomass into bio-oil which can be upgraded to transportable fuels and high quality chemical products. Despite these promises, commercialization of bio-oil for fuels and chemicals production is limited due to its notoriously undesirable characteristics, such as high and changing viscosity, high water and oxygen contents, low heating value and high acidity. Therefore, in this study quality improvement of bio-oil through vacuum distillation had been targeted. A 600 g of

[†]Corresponding author
(E-mail: chea2547@korea.kr)

cork oak(*Quercus variabilis*) which grounded 0.8~1.4 mm was processed into bio-oil via fast pyrolysis for 1.64 seconds at 465°C and temperature of vacuum distillation(100hPa) was designed to control, 40°C, 50, 60, 70, and 80 for 30min. Bio-oil, biochar, and gas of pyrolytic product were produced to 62.6, 18.0 and 19.3 wt%, respectively. The water content, viscosity, HHV(Higher Heating Value) and pH of bio-oil were measured to 0.9~26.1 wt%, 4.2~11.0 cSt 3,893~5,230 kcal/kg and 2.6~3.0, respectively. Despite these quality improvement, production was still limited due to its notoriously undesirable characteristics, therefore continuous quality improvement will be needed in order to use practical fuel of bio-oil.

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

1. 서론

바이오오일은 유용한 화학물질과 차세대 수송 연료 생산이 가능하고 환경보호 측면에서 화석연료에 비해 깨끗하기 때문에 신재생 에너지원 가운데 하나로 상당한 관심을 불러일으키고 있다 [1-3]. 또한 현재 세계적으로 발생하고 있는 기후변화는 대부분 인위적인 인간활동에 기인하여 배출하는 온실가스와 관계있다는 IPCC 보고서(2014년)는 향후 에너지에 대한 패러다임의 변화를 요구하고 있다. 이에 대처하기 위하여 세계적으로 화석연료를 줄이고 이상 기후의 원인이 되는 이산화탄소를 흡수하면서 자연이 지속적으로 만들어 주는 연료를 찾기 시작하였으며, 생물자원에서부터 이러한 연료를 얻으려고 노력하고 있다. 다양한 전환 방법 중 연소, 가스화, 열분해 및 수소첨가 열분해와 같은 열화학적 방법은 바이오매스를 재생 가능한 가스, 액체 및 고형 연료와 화학물질로 만드는 가장 효과적이고 편리한 방법을 제공한다. 열분해는 바이오매스를 무산소 상태에서 열로 차, 가스, 바이오오일로 분해한다. 바이오오일의 수율과 화학구성은 바이오매스의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 분포에 의존하고 바이오매스와 비교하여 바이오오일은 높은 에너지 밀도와 빠른 수송과 저장을 할 수 있는 장점이 있다. 석탄 연료와 비교하여 바이오매스는 성장 과정에서 CO₂가 소모되기 때문에 바이오오일은 대기 중으로 방출할 때 새로운 CO₂를 발생하지 않는다. 또한 대부분의 바이오매스의 황과 질소의 양이 적기 때문에 바이오오일로부터 연소되는 SO_x 와 NO_x 기체는 미량으로 존재한다. 그러므로 Fig. 1에서 보는 바와 같이 바이오오일은 보일러, 엔진 및 터빈에 석탄 연료 대신 사용

할 수 있고, 또한 업그레이드를 통해 수송 연료로 이용이 가능하며 전처리를 통해 유용 화학 물질을 회수할 수 있다.

그럼에도 불구하고 높은 수분함량, 고산소량, 낮은 발열량, 산성도 및 불안정성 때문에 품질 개선이 지속적으로 필요하다. 바이오오일은 바이오매스의 급속 열분해와 빠른 냉각에 의해 액체로 응축되는 중간 생성물이고, 그 과정에서 열역학적 평형상태에 도달하지 않기 때문에 저장 및 수송 과정에서 물리 및 화학적 특성이 매우 불안정하다. 특히 바이오오일은 온도가 증가할수록 에이징 현상이 발생한다[4-6]. 그 결과 점도가 증가하고 수분 함량이 감소하고 휘발 성분들의 손실이 발생하며 층분리가 발생한다. 이러한 물리적 특성 변화는 바이오오일의 평균 분자량이 증가하는 화학적 반응 때문이다[5,7]. 또한 카르보닐 화합물(알데히드 및 케톤), 당분, 산류 및 수분은 바이오오일의 수용성 부분의 4대 주요 구성 물질인데 이중 알데히드와 케톤은 저장기간 동안 바이오오일 불안정성에 주로 기여한다. 그들의 높은 반응성, 에스테르화 반응, 아세탈화 반응, 알돌축합 반응, 이합체와 중합체 형성으로 인한 반응은 바이오오일 수용성 부분에서 주로 발생한다 [8].

바이오오일이 저장과 이동 중 변하는 밀도, 산성도 및 점도 등의 특성은 수송용 연료를 포함한 모든 실제 적용에 대하여 가장 어려운 문제 중 하나이다. 그래서 본 연구에서는 미래 수송용 바이오연료 생산에 기여하기 위해 국내에서 발생하는 목질계 바이오매스 중 하나인 굴참나무 목분을 급속 열분해하여 생성한 바이오오일의 품질 개선을 위해 가압증류 방법을 적용하여 물리 및 화학적 특성을 연구하였다.

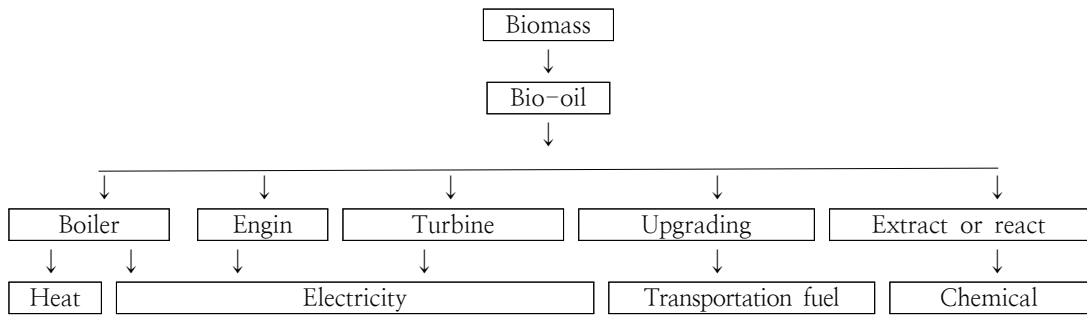


Fig. 1. Applications of bio-oil.[9]

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에 사용한 실험 재료로는 굴참나무 (*Quercus variabilis*)를 사용하였으며, 분쇄기를 통해 목분시료를 만들고 진동선별기를 이용하여 0.8~1.4 mm 크기로 분별하여 실험에 사용하였다. 분별한 시료는 105°C에서 항량이 될 때까지 건조한 후 사용하였다.

2.2 급속열분해 반응조건 및 수율

Fig. 2와 같이 급속열분해 장치는 시료 투입부, 유동층 반응기, 냉각기, 전기집진장치로 구성되었고 목질계 바이오매스는 0.8~1.4 mm 크기로 분류하여 600 g을 투입하여 465°C에서 1.6초간 급속열분해 하였다. 냉각기로 응축하여 제1차 바이오오일(1st bio-oil)을 수집하였고, 전기집진장치로 응축하여 제2차 바이오오일(2st bio-oil)을 얻었다. 그 중에서 본 연구에서는 1차 바이오오일만을 선별하고 온도별(40~80°C) 가압증류(100hPa) 처리를 통한 생산물의 특성을 조사하였다. 또한 전기집진장치에 응축되지 않은 가스의 수율은 시료량에서 수집한 바이오오일량과 바이오차를 제외한 중량으로 계산하였다.

$$\text{바이오오일의 수율(wt\%)} = \frac{\text{제조한 오일의무게}}{\text{시료의무게}} \times 100$$

$$\text{바이오차의 수율(wt\%)} = \frac{\text{생성된 차의무게}}{\text{시료의무게}} \times 100$$

$$\text{가스의 수율(wt\%)} = 100 - (\text{오일의 수율} + \text{차의 수율})$$

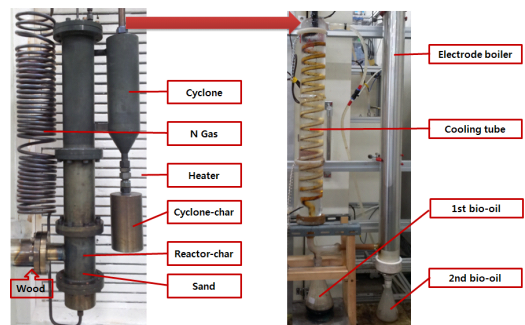


Fig. 2. Flow chart of fluidized bed reactor.

2.3 바이오오일 물리 및 화학적 특성 분석

급속열분해를 통해 생성된 바이오오일 중 1차 바이오오일을 감압증류기(Rotary Evaporator, LABCONCO Inc., USA)를 이용해 100hPa의 압력에서 온도(40~80°C) 변화에 따라 물리 및 화학적 특성을 조사하였다. 산도는 제조원액을 직접 pH meter(HM-30R, TOA Inc., Japan), 수분함량은 전위차를 이용한 Volumetric Karl-Fischer titrator(V20, Mettler-Toledo Inc., Switzerland), 발열량은 표준시약 Benzoic Acid를 이용하여 열량계(Parr 6400, Parr Inc., USA), 점도는 40°C 항온수조에서 Capillary-Viscometer(Typ Nr 525 13, Schott Inc., Germany)을 이용하여 측정하였다. 또한 바이오오일 원소조성은 표준물질 BBOT(2,5-Bis (5-tert-butyl-2-benzo-oxazol)-2-yl) thiophene)을 이용하여 원소분석기(Flash

EA, Thermo Inc., USA)로 측정하였으며 산소 함량은 전체 100%에서 탄소, 수소, 질소의 함량을 뺀 값으로 나타내었다.

바이오오일로부터 제거한 물의 화학조성 분석은 Agilent 5975C MSD와 FID를 병렬로 연결한 Agilent 7890A GC (USA)를 이용해 분석하였다. 분석용 칼럼으로 DB-5ms(30 m× 0.25 mm×0.25 μm)을 사용하였다. 온도는 250° C, split는 20:1이었다. 오븐 온도는 50° C에서 5분간 유지한 후 3° C/min의 속도로 280° C까지 승온한 후 20분간 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 바이오오일 잔류량 변화

0.8~1.4 mm 입자 굴참나무(*Quercus variabilis*) 시료 600 g을 투입하여 465°C에서 1.6 초간 급속열분해 하였을 때에 생성된 바이오오일, 바이오차 및 가스 등 열분해 수율은 각각 62.6 wt%, 18.0, 19.3으로 제조되었다. 일반적으로 바이오매스의 급속열분해 결과 생성되는 주요 생성물의 수율은 반응 온도와 반응기 내 체류시간, 시료의 함수율 및 입자 크기 등이 있다고 알려져 있다. 또한 공급원료 입자 크기 감소는 온도와 투입속도 증가를 돕는다[7]. 열분해 방법은 Table 1과 같이 열분해 조건과 목적하는 생산물에 따라 4가지 형태로 구별할수 있다. 일반적으로 낮은 온도와 긴 체류시간은 높은 바이오차 수율이 나타나고, 적당한 온도의 짧은 체류시간은 높은 액체 바이오오일을 나타내며, 높은 온도와 긴 체류시간은 가스 수율을 높여준다. 본 실험에서 바이오오일의 잔류량을 측정한 결과 Fig. 3과 같이 갑압증류 온도가 높을수록 감소했으며 특히 50°C 이후로 급격히 감소하여 80°C에서는 잔류량

이 61.1%로 감소해 바이오오일 손실이 많은 것으로 나타났다.

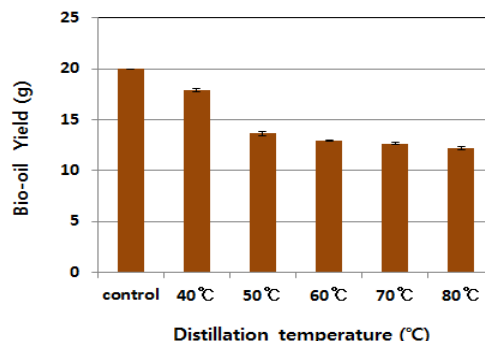


Fig. 3. Changes of Residues in Bio-oil Using Distillation in Various Temperature.

3.2 바이오오일의 수분 변화

바이오오일 수분은 바이오매스 자체에 있는 수분과 열분해 과정의 탈수 반응으로 주로 만들어지고 바이오오일의 친수성 화합물(산류, 알콜류, 알데히드류 및 케톤류)은 수분 분리를 더욱 어렵게 만드는 반면에 점도는 낮추고 산도가 다소 증가할 수 있는 요인이 된다. 또한 바이오오일의 수분 함량은 바이오매스 종류와 열분해 조건에 따라 15~30%로 매우 다양하다[12]. Karl Fischer 방법으로 바이오오일의 수분을 측정한 결과 갑압증류 온도가 높을수록 감소했으며, 특히 Fig. 4에 나타난 것과 같이 50°C 이후로 급격히 감소하여 80°C에서는 1% 미만까지 감소해 수분 제거에 긍정적 효과가 나타났다.

Table 1. The pyrolysis types of biomass[8-10].

Pyrolysis processes	Residence time	Temperature(°C)	Products
Carbonization	Days	~400	Charcoal
Torrefaction	10-60min	~290	Solid
Fast pyrolysis	0.5-5sec	~450	Bio-oil
Flash pyrolysis	<1sec	<450	Bio-oil, gas

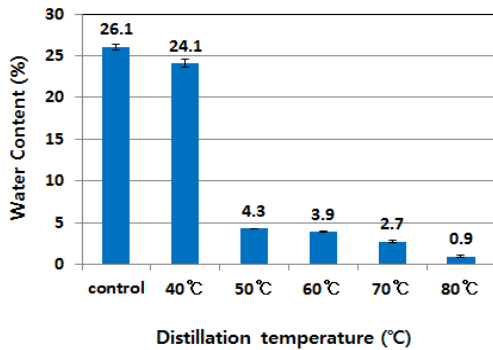


Fig. 4. Changes of water content in Bio-oil Using Distillation in Various Temperature.

3.3 바이오오일의 발열량 변화

발열량에 가장 큰 영향을 주는 것은 바이오오일의 수분 함량이고, 수분이 많을수록 부정적 영향을 준다[4]. 감압증류 온도가 높을수록 수분량이 감소하고 이와 반대로 발열량이 증가하는 경향이 나타났다. 온도별로 감압증류 처리한 바이오오일의 발열량은 Fig. 5와 같이 3,893~5,230 kcal/kg으로 온도가 증가할수록 전기집진기로 제조한 2차 바이오오일 발열량 5,010~5,602 kcal/kg에 근접한 정도까지 증가해 긍정적 효과가 있었다. 발열량은 50°C에서 급격히 증가했으며 이후도 지속적으로 증가하는 경향이 나타났다. 이는 에스테르 반응과 함께 수분 제거 후 발열량이 4,131 kcal/kg 에서 5,874으로 증가했다고 보고한 것과 비교하여 유사하게 측정되었다[11].

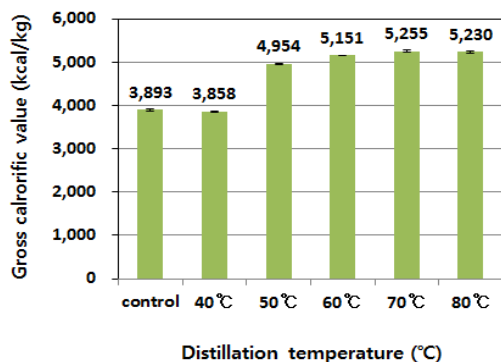


Fig. 5. Changes of HHV (Higher Heating Value) in Bio-oil Using Distillation in Various Temperature.

3.4 바이오오일의 점도 변화

바이오오일 점도는 수송 연료로서 적용과 품질 개선의 중요한 지표이다. 시간에 따른 바이오오일의 점도 증가는 중합반응의 결과 평균 분자량 증가와 관련이 있다. 선행연구에서 바이오오일 점도와 평균분자량은 저장 온도와 시간 증가에 따라 증가한다고 보여주고 있다[4,13]. 반응성 화합물 사이에서 저장 동안에 발생하는 열역학적 평형은 다음과 같이 분류 된다. (1) 알콜과 산의 에스테르화 반응 (2) 알데히드 단일 중합 반응 (3) 알데히드와 알콜의 첨가 반응 (4) 페놀과 알데히드 중합 반응 (5) 퓨란 유래의 중합 반응 (6) 불포화 알데히드와 알콜의 반응 (7) 올레핀 액화 반응 (8) 알콜과 알데히드 산화 반응[13-15].

바이오오일 점도 경우는 온도별 감압증류 처리 방법이 40°C 항온수조 내에서 모세관 점도계 (SCHOTT, 독일) 측정 범위를 초과하여, 별도로 시간 경과(0~500초)에 따른 점도 변화를 조사하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 대조구 바이오오일의 점도 4.2 cSt은 시간이 경과함에 따라 5.1~11.0 cSt로 짧은 시간에 급속도로 2배 이상 증가하였다. 수분 및 발열량은 품질이 개선된 반면 점도는 부정적 결과가 나타나 점도 개선을 위해 디젤과 같은 다른 석유계 연료로 에멀전, 또는 극성 용매 첨가 등 점도 감소를 유도하는 적용도 필요하다고 판단된다. 바이오디젤과 바이오오일 에멀전은 점도 감소와 에너지 함량을 크게 개선시키는 면에서 바이오오일 품질 개선에 효과적인 방법이다[10].

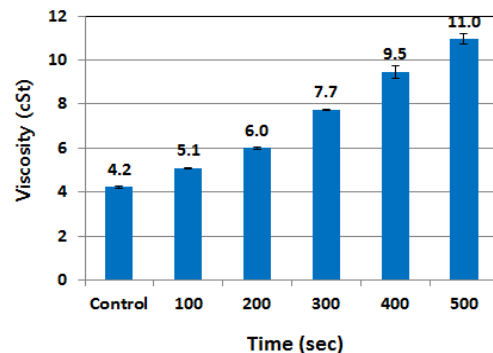


Fig. 6. Changes of viscosity in Bio-oil Using Distillation in Various Time.

3.5 바이오오일에서 분리한 수분의 성분 분석

감압증류로 회수한 물질의 수분함량은 72.8~81.7 wt%로 대부분 물로 구성되어 있으며, 나머지 18.3~27.2 wt%는 기타 물질로 나타났다. 비등점이 낮은 바이오오일 성분이 함께 혼합되어 있을 것으로 판단되어, 이들 성분을 조사하기 위하여 감압증류로 제거된 수분에 대해 GC/MS를 이용해 측정하였다. Table 2는 Chloroform으로 추출하여 분석한 결과 Furfural, Furan, 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl, 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl 및 Phenol, 2-methoxy가 주요 성분으로 나타났으며, Table 3은 Ethyl Acetate로 추출하여 분석한 결과 Furfural, 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl, 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl, Phenol, 2-methoxy 및 Phenol, 2-methoxy-4-methyl이 주요 성분으로 나타났음을 알 수 있다.

3.6 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 함유한다[18]. 높은 산소 함량은 전통적인 화석연료(탄화수소)와 차이가 있는 바이오오일 특성이다. 온도별 감압증류 후 바이오오일 원소분석 결과에 의하면 탄소 함량은 Fig. 7과 같이 41.4 wt%에서 55.2로 증가하고, 산소함량이 51.6 wt%에서 38.2 수준으로 감소하였다. 또한 Table 3은 감압 증류 전과 후의 바이오오일 특성을 보여 주고 있으며, 수분

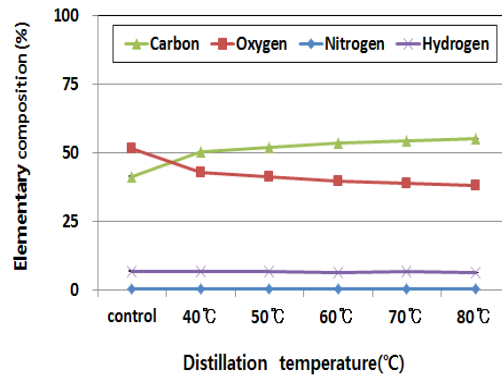


Fig. 7. Changes of elemental in Bio-oil Using Distillation in Various Temperature

Table 2. Main substance in water Using Distillation(Extractant : Chloroform)

PN ^a	Compounds	RT ^b	Q ^c
		(min)	(%)
1	Furfural	14.26	80
2	Furan	17.20	91
3	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	17.93	91
4	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl	21.25	91
5	Phenol, 2-methoxy	28.62	97

- a. PN : Peak number.
 b. RT : Retention time
 c. Q : Quality

Table 3. Main substance in water Using Distillation(Extractant : Ethyl Acetate)

PN ^a	Compounds	RT ^b	Q ^c
		(min)	(%)
1	Furfural	14.16	80
2	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	17.85	91
3	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl	21.16	91
4	Phenol, 2-methoxy	28.51	97
5	Phenol, 2-methoxy-4-methyl	38.24	97

이 감소하고 발열량이 증가하여 가압증류 처리는 바이오오일 품질 개선에 긍정적 효과가 있다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 굴참나무 목분 시료 0.8~1.4 mm 크기의 굴참나무(*Quercus variabilis*) 시료 600 g을 465°C에서 1.6초 동안 급속열분해하여 바이오오일을 제조하고, 품질 개선을 위해 30분 동안 온도 변화(40~80°C)에 따라 가압증류(100hPa)를 적용하여 물리 및 화학적 특성을 조사하였다.

급속열분해를 통해 생산된 바이오오일, 바이오차 및 가스는 각각 62.6 wt%, 18.0 및 19.3으로 나타났다. 또한 가압증류 온도에 따라 바이오오일의 물리 화학적 특성에 많은 변화가 나타나 수분 함량은 대조구 26.1%에서 가압증류 온도가 증가할수록 감소하여 80°C에서 0.9 wt%로 품질이 개선되었다. 또한 발열량도 수분이 감소함에 따라 대조구 3,893 kcal/kg에서 5,230로 30% 이상 증가하여 긍정적 효과가 나타났다. 반면에 바이오오일 잔류량(61.1~89.5%)이 감소했으며, 수송용 연료로서의 중요한 지표인 점도는 감압증류 온도가 증가하고 수분이 제거됨에 따라 급속도로 증가해 부정적 영향이 나타나 바이오오일을 실용적인 연료로 사용하기 위해서는 디젤과 같은 다른 석유계 연료로 에틸렌, 또는 극성용매 첨가 등 점도 감소를 유도하는 지속적인 연료적 성능 개선이 필요하다.

References

1. K. S. Chea, T. S. Jo, S. H. Choi, S. M. Lee, H. W. Hwang, J. W. Choi, Properties of *Quercus variabilis* bio-oil prepared by sample preparation, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 32, 83 (2015).
2. S. K. Joo, I. G. Lee, H. W. Lee, K. S. Chea, T. S. Jo, S. C. Jung, S. C. Kim, C. H. Ko, Y. K. Park, Catalytic Conversion of *Pinus densiflora* Over Mesoporous Catalysts Using Pyrolysis Process, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 1 (2015).
3. Venderbosch R, Prins W. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels Bioprod Biorefining*, 4, 178 (2010).
4. Czernik S. Storage of biomass pyrolysis oils. In: Proceedings of the special workshop on biomass pyrolysis oil properties and combustion, 26 (1994).
5. Czernik S, Johnson DK, Black S. Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass Bioenergy*, 7 187 (1994).
6. Hu X, Wang Y, Mourant D, Gunawan R, Lievens C, Chaiwat W, et al. Polymerization on heating up of bio-oil: a model compound study. *AIChE J.*, 59 888 (2012).
7. Li R, Zhong ZP, Jin BS, Jiang XX, Wang CH, Zheng AJ. Influence of reaction

Table 4. Physical properties of bio-oil at before and after of application

Physical properties	Before	After	Advantages	Disadvantages
Moisture content(w%)	26.1	0.9	Decrease	-
Higher heating value(kcal/kg)	3,892	5,230	Increase	-
C(%)	41.3	55.2	Increase	-
H(%)	6.7	6.4	Decrease	-
O(%)	42.7	38.2	Decrease	-
N(%)	0.2	0.2	-	-
pH	2.6	3.0	Increase	-
Viscosity(40°C, mm ² /s)	4.2	11.0	-	Increase

- conditions and red brick on fast pyrolysis of rice residue(huskandstraw) in a spout-fluid bed. *Can J Chem Eng.*, 90 1202 (2011).
8. Oasmaa A, Kuoppala E, Elliott DC. Development of the basis for an analytical protocol for feeds and products of bio-oil hydrotreatment. *Energy Fuels*, 26 2454 (2012).
 9. Bridgwater A, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org Geochem*, 30 1479 (1999).
 10. Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38 68 (2012).
 11. Xiong W-M, Zhu M-Z, Deng L, Fu Y, Guo Q-X. Esterification of organic acid in bio-oil using acidic ionic liquid catalysts. *Energy Fuels*, 23 2278 (2009).
 12. Mohan D, Pittman Jr CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20 848 (2006).
 13. Boucher M, Chaala A, Pakdel H, Roy C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenergy*, 19 351 (2000).
 14. Diebold JP. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. Golden, CO : *National Renewable Energy Laboratory* (2000).
 15. Elliott D, Lee S, Hart T. Stabilization of Fast Pyrolysis Oil : Post (2012).
 16. Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers Manag*, 48 87 (2007).
 17. Kang B-S, Lee KH, Park HJ, Park Y-K, Kim J-S. Fast pyrolysis of radiata pine in a bench scale plant with a fluidized bed: influence of a char separation system and reaction conditions on the production of bio-oil. *J Anal Appl Pyrolysis*, 76 32 (2006).
 18. Bridgwater AV. Biomass fast pyrolysis. *Therm Sci.*, 8 21 (2004).