

은행잎 바이오매스로부터 급속 열분해를 통한 바이오-오일 생산 및 특성 연구

황인준¹, 전재락¹, 김진수², 김승수^{1*}¹강원대학교 삼척캠퍼스 에너지화학공학과
25913 강원도 삼척시 중앙로 346²경희대학교 화학공학과
17104 경기도 용인시 덕영대로 1732

(2023년 7월 26일 접수; 2023년 8월 24일 수정본 접수; 2023년 8월 24일 채택)

Preparation of Bio-oil from Ginkgo Leaves through Fast Pyrolysis and its Properties

In-Jun Hwang¹, Jae-Rak Jeon¹, Jinsoo Kim², and Seung-Soo Kim^{1*}¹Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, Korea²Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Kyung Hee University, 1732 Deogyong-daero, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received for review July 26, 2023; Revision received August 24, 2023; Accepted August 24, 2023)

요약

은행잎은 자체에 존재하는 ginkgolide A, B, C, J 및 bilobalide의 강한 살충작용으로 인해 제대로 분해가 진행되지 않아 그대로 방치할 시 사고를 유발 할 수 있는 폐기물 바이오매스이다. 은행잎 바이오매스는 적절한 기술 적용을 통해 연료나 화학물질로 전환할 수 있다. 본 연구에서는 은행잎의 급속 열분해 반응과정에서 열분해 온도, 최소 유동화 속도, 샘플의 크기를 변화 시키면서 생성물 특성에 대한 연구를 수행하였다. 열분해 온도 400~550°C, 최소 유동화 속도 2.0~4.0 U_{mf} , 그리고 바이오매스 샘플의 크기에 변화 따라 생성물의 수율과 특성의 변화를 확인하였다. 급속 열분해는 기포 유동층 반응기에서 모래를 충 물질로 사용하여 400~500°C 구간에서 진행하였다. 열분해 후 액상 생성물의 수율은 온도에 따라 33.66~40.01 wt%였으며, 기상 생성물 중 CO₂와 CO의 선택성이 높았고, 온도 증가에 따라 CO₂의 선택성은 낮아지고 CO의 선택성은 높아졌다. 반응 온도 450°C, 유동화 속도 3.0× U_{mf} , 0.43~0.71 mm 입자 크기에서 급속 열분해를 진행한 결과 40.01 wt%의 바이오-오일 수율을 얻었으며, 30.17 MJ/kg의 고위발열량을 나타냈다. 생성된 바이오-오일을 GC-MS를 통해 분석해본 결과 다양한 페놀 화합물 및 벤젠 유도체가 생성된 것을 확인하였다. 본 연구에서 은행잎 폐기물 바이오매스의 처리와 함께 활용 가능성을 급속 열분해를 통해 확인하였다.

주제어 : 은행잎, 기포 유동층 반응기, 급속열분해, 바이오-오일

Abstract : Ginkgo leaves are considered waste biomass and can cause problems due to the strong insecticidal actions of ginkgolide A, B, C, and J and bilobalide. However, Ginkgo leaf biomass has high organic matter content that can be converted into fuels and chemicals if suitable technologies can be developed. In this study, the effect of pyrolysis temperature, minimum fluidized velocity, and Ginkgo leaf size on product yields and product properties were systematically analyzed. Fast pyrolysis was conducted in a bubbling fluidized bed reactor at 400 to 550°C using silica sand as a bed material. The yield of pyrolysis liquids ranged from 33.66 to 40.01 wt%. The CO₂ and CO contents were relatively high compared to light hydrocarbon gases because of decarboxylation and decarbonylation during pyrolysis. The CO content increased with the pyrolysis temperature while the CO₂ content decreased. When the experiment was conducted at 450°C with a 3.0× U_{mf} fluidized velocity and a 0.43 to 0.71 mm particle size, the yield was 40.01 wt% and there was a heating value of 30.17 MJ/kg, respectively. The production of various phenol compounds and benzene derivatives in the bio-oil, which contains the high value products, was identified using GC-MS. This study demonstrated that fast pyrolysis is very robust and can be used for converting Ginkgo leaves into fuels and thus has the potential of becoming a method for waste recycling.

Keywords : Ginkgo leaves, Bubbling fluidized bed reactor, Fast pyrolysis, Bio-oil

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sskim2008@kangwon.ac.kr; Tel: +82-33-570-6544

doi: 10.7464/ksct.2023.29.3.200 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

경제성장과 인구증가로 인해 세계의 에너지 소비량은 과거부터 현재까지 지속적으로 증가하고 있다. 급증하는 에너지 소비량을 감당하기 위해 화석연료 사용 또한 지속적으로 증가해 왔으며, 이에 따라 지구의 평균 온도는 빠르게 증가하고 있다. Intergovernmental Panel on Climate Change의 보고서에 따르면 과거 2000년을 50년 단위로 보았을 때 1970년 이후부터 지구 표면온도는 가장 빠르게 상승하였으며, 특히나 최근 10년(2011~2020년)의 온도 상승폭이 근래의 온난기 보다 더 높게 나타났다[1]. 이러한 지구 표면온도 상승은 대부분 인간의 경제활동으로부터 기인되는 것이며, 현재 추세로 계속 증가한다면 2030~2052년에는 지구온난화 진행정도가 약 1.5°C에 이를 가능성이 높다[2]. 이러한 지구온난화를 완화시키기 위해서는 화석연료를 대체할 수 있는 신·재생에너지의 소비 비율을 높이는 것이 가장 중요하며, 현재 전 세계적으로 이에 대한 연구 및 개발에 대한 지원이 활발해지고 있다[3]. 바이오매스는 매장량이 한정되어 있고 편중 분포되어 있어 자원으로써 한계점을 가지고 있는 화석연료와는 다르게 지속적인 공급이 가능하고 탄소 중립적인 에너지원이다. 이런 이유로 바이오매스는 전 세계의 선진국 또는 개발도상국 모두에게 있어 에너지 수요에 기여할 수 있는 재생 에너지원으로 간주되며 추가적인 열, 생물학적, 기계적 또는 물리적 처리과정을 거친다면 바이오매스 자원은 부가가치가 높은 에너지원으로써 전환될 수 있다[4]. 사용가치가 낮아 폐기되는 폐기물 바이오매스의 경우에도 열분해 과정을 거친다면 고부가 가치의 자원으로써 변환되어 사용될 수 있다.

본 연구에서는 특정 시기에 폐기물로 배출되는 바이오매스인 은행잎을 대상으로 급속 열분해를 진행하여 생성물의 특성을 파악하였다. 한국, 일본, 중국의 동아시아 원산의 나무인 은행나무(*Ginkgo biloba*)는 2억년 전부터 지구상에 존재해 왔으며 높이와 둘레가 각각 최대 30 m, 15 m까지 성장한다[5,6]. 병충해에 대한 높은 저항성을 가지고 있는 은행나무는 도시에서 재배되기 매우 좋은 조건을 가지고 있으며 실제로 가로수로써 많은 도시에서 선호된다[7]. 하지만 은행잎에 존재하는 성분인 ginkgolide A, B, C, J 및 bilobalide[C₁₅H₁₈O₈]의 강력한 살충작용과 ginkgolic acid의 진균과 박테리아에 대한 저항성으로 인해 은행잎은 쉽게 분해가 진행되지 않는다는 단점을 가지고 있다[8]. 이를 그대로 방치할 경우 은행잎 덩어리가 배수로나 하수구를 막아 물의 흐름을 방해해 침수피해를 발생시키거나 비가 내린 이후 타이어와 도로 사이의 마찰력을 감소시켜 사고를 발생시킬 수 있으므로 적절한 시기에 수거가 진행되어야 한다[9]. 폐기물 바이오매스의 처리와 함께 이를 자원으로써 활용하기 위한 가능성 연구들이 최근에 여러 연구자들에 의해 진행되고 있다[10-12].

본 연구에서는 기포 유동층 반응기(Bubbling fluidized bed reactor)를 사용하여 은행잎의 급속 열분해 실험을 진행하였다. 실험 조건에 따른 촉, 바이오-오일, 가스의 수율을 측정하였으며, 바이오-오일 생산의 최적 조건을 알아보았다. 본 연구의 목

적은 폐기되는 다량의 은행잎을 수거하여 활성탄 및 바이오-오일을 제조합을 통해 폐기물 바이오매스인 은행잎에 대한 재활용 가능성을 제시한다.

2. 실험방법

2.1 은행잎 시료의 제조

본 연구에 사용된 은행잎은 강원대학교(삼척)에서 수집되었다. 수집된 은행잎은 건조오븐에서 108°C, 24시간동안 건조된 뒤 실온으로 냉각되어 보관되었다. 보관된 은행잎은 분쇄된 뒤 체를 통해 0.25~0.43, 0.43~0.71, 그리고 0.71~1.21 mm의 크기로 분별하였다. 각각의 크기별로 분류된 은행잎은 24시간 건조된 뒤 실온으로 냉각 후 밀봉하여 데시케이터에 보관하였다.

2.2 기포 유동층 반응기에서 은행잎 급속 열분해

은행잎을 대상으로 급속 열분해를 통한 바이오-오일 생산 실험을 진행하기 위해 기포 유동층 반응기를 사용하였다. 실험에 사용된 유동층 반응기의 시스템을 Figure 1에 나타냈다.

반응시스템은 기포 유동층 반응기, 3 kW 관형 전기로, 시료 공급을 위한 샘플 주입기(Sample feeder), 촉 회수를 위한 사이클론(Cyclone), 바이오-오일 회수를 위한 응축기(Condenser), 필터(Filter), 생성되는 가스 조성분석을 위한 GC로 이루어져 있다. 시료 주입기는 스크류로 되어 있어 연속적으로 샘플을 반응기에 공급하는 것이 가능하다.

실험에 사용한 유동층 반응기 내의 층물질(Bed material)은 모래(Sand)를 선택하였으며, 150-212 μm 범위의 모래 100 g을 사용하여 급속 열분해를 진행하였다. 모래의 최소 유동화속도(Minimum fluidized velocity; U_{mf})를 측정된 결과 5 L/min의 값을 얻었으며, 반응 조건에 따른 바이오-오일의 수율과 특성 변화를 알아보기 위해 유동화속도, 반응온도, 입자 크기 범위를 각각 2.0~4.0× U_{mf} , 400~550°C, 0.25~1.21 mm의 사이에서 값을 변경시켜 실험을 진행하였다.

급속 열분해 실험을 위한 시료공급은 100 g/hr의 속도로 설정하여 진행하였으며, 질소를 통해 반응기 내부를 불활성 상태로 유지하였다. 설치된 응축기 3개 중 첫번째는 물을 사용하였고, 두번째와 세번째는 증류수와 에틸렌글리콜 혼합물을 사용하여 -15°C로 온도를 유지시켜 냉각하였다. 냉각된 응축기의 하단에 위치한 용기(Reservoir)를 설치하여 바이오-오일을 회수하였다.

급속 열분해 반응이 종료된 후 생성물인 바이오-오일, 촉, 가스의 물질수지(Mass balance)를 계산하기 위해 반응기, 사이클론, 응축기, 리저버, 필터의 무게 차이를 측정하여 바이오-오일과 촉의 수율을 계산하였다. 바이오-오일 수율 계산을 위한 Equation (1)은 다음과 같다.

$$Yield_{bio-oil} (wt\%) = \frac{Liquid\ weight}{Input\ biomass\ weight} \times 100 \quad (1)$$

촉의 수율 계산을 위한 Equation (2)은 다음과 같다.

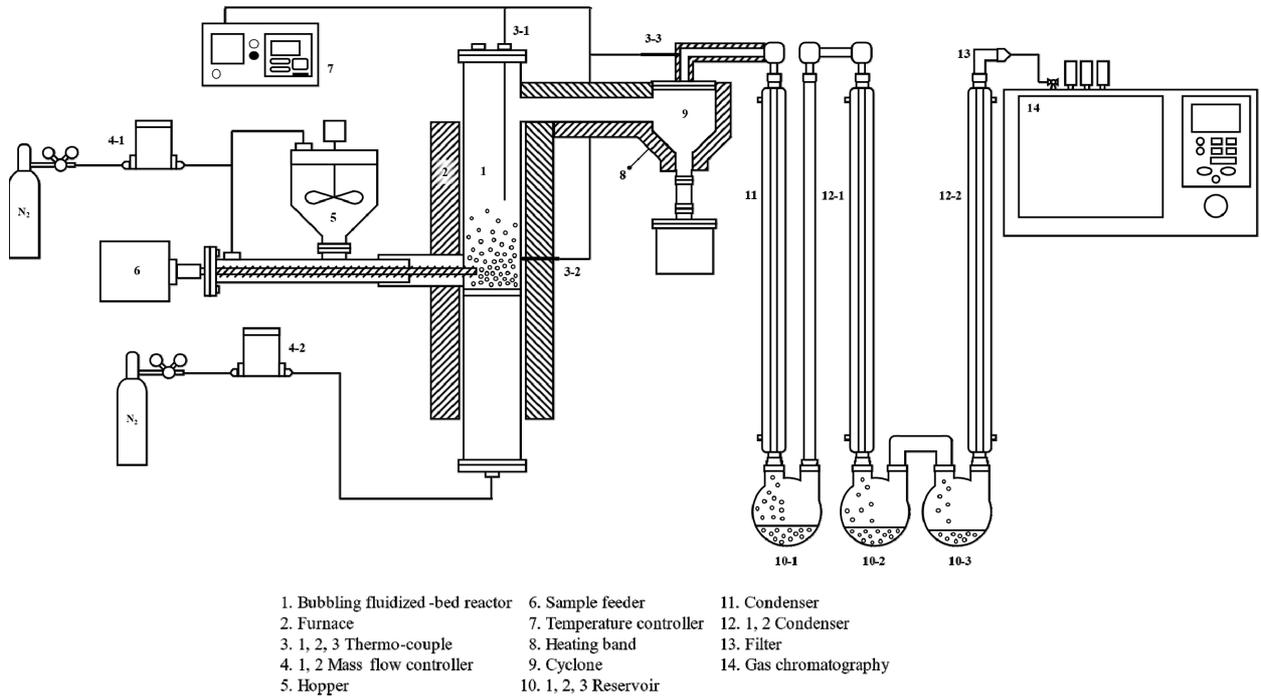


Figure 1. Schematic diagram of bubbling fluidized bed reactor.

$$Yield_{char} (wt\%) = \frac{char\ weight}{Input\ biomass\ weight} \times 100 \quad (2)$$

발생한 기체 생성물의 무게는 좌와 바이오-오일의 차이를 통해 계산하였으며, 사용한 Equation (3)는 다음과 같다.

$$Yield_{gas} (wt\%) = 100 - [Yield_{bio-oil} (wt\%) + Yield_{char} (wt\%)] \quad (3)$$

바이오-오일의 조성분석을 위해 가스 크로마토그래피-질량 분석기(Gas chromatography-mass spectrometry, 7890A, Agilent technologies, Santa Clara, California, USA)를 사용하였다. 사용된 컬럼은 HP-5MS이며, 분석조건은 오븐온도 40℃에서 1분간 유지 뒤 10℃/min의 승온속도로 200℃까지 도달 뒤 1분간 유지하였으며 15℃/min으로 280℃까지 승온한 뒤 1분간 유지하였다. 바이오-오일의 C, H, N, O 함량 분석을 위해 원소분석기를 사용하여 함량 분석을 진행하였다. 바이오-오일의 수분함량을 측정하기 위해 칼피셔 수분측정기(Karl Fischer, Titroline 7500KF, SI Analytics, Mainz, Germany)을 사용하였으며, pH 측정기(pH meter, Lab 845, SI Analytics, Mainz, Germany)를 사용하여 바이오-오일의 pH를 측정하였다. 실험조건에 따른 바이오-오일의 작용기의 변화를 확인하기 위해 600 MHz 핵자기 공명 분광기(600 MHz FT-NMR, Varian, Palo Alto, California)를 통해 ¹³C-NMR 분석을 진행하였다.

급속 열분해를 통해 생성된 비응축성 가스는 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, 6500GC System, YL Instrument, Anyang, Korea)의 Flame ionized detector(FID)와 Thermal conductivity detector (TCD)를 통해 실시간으로 분석을 진행하였다. 가스 크로마토그래피를 사용한 가스 분석 조건은 주입구 온도 120℃로 고정시켜 진행하였으며, 오븐 온도는 35℃에서 5

분간 유지 뒤 승온속도 10℃/min로 100℃까지 도달하게 하였으며 이후 1분간 유지 뒤 150℃까지 승온 후 5분간 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도 변화에 따른 열분해 반응 특성

기포 유동층 반응기를 사용하여 급속 열분해 실험을 진행하였으며, 반응 온도에 따른 바이오-오일, 좌 및 가스의 특성 변화를 살펴보기 위해 반응온도 400℃, 450℃, 500℃, 550℃의 온도에서 0.43~0.71 mm 크기의 은행잎을 100 g/hr의 공급속도로 반응기에 투입하였다. 층물질은 모래를 사용하였으며, 모래의 최소 유동화 속도(U_{mf}, 5 L/min)의 3배에서 실험을 진행하였다. 반응 온도 변화에 따른 실험 결과는 Table 1에 표시하였다.

실험 결과 생성된 바이오-오일의 수율은 34.66~40.01 wt%였으며 좌의 수율은 49.49~31.24 wt%, 가스의 수율은 15.25~34.10 wt%였다. 바이오-오일의 수율은 450℃에서 40.01 wt%까지 증가하였으나 500℃에서부터 감소하여 550℃에서는 최소값인 34.66 wt%까지 도달하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 바이오-오일이 탈카르복실화 반응(Decarboxylation), 탈산소화 반응(Deoxygenation), 탈카르보닐화 반응(Decarbonylation), 탈수소화 반응(Dehydrogenation), 그리고 알킬화 반응(Alkylation) 등을 통해 2 차적으로 분해가 되어 CO, CO₂, H₂, 탄화수소 가스와 같은 비응축성 가스를 형성하기 때문이며, 가스의 수율이 400℃, 15.25 wt%에서 서서히 증가하여 550℃, 34.10 wt%까지 증가한 이유이다. 좌의 수율은 49.49~31.24 wt%로 점점 감소하는 경향을 보였는데, 이는 낮은 온도인 400℃에서 제대로 분해되지 않은 은행잎 입자가 온도가 올라감에 따라 분해되어 수율

Table 1. The effect of temperature on the product yield of ginkgo leaf in a fluidized-bed reactor, biomass feeding rate: 100 g/hr, nitrogen flow rate: $3.0 \times U_{mf}$, particle size: 0.43-0.71 mm

Product analysis		Temperature (°C)			
		400	450	500	550
Product yield [wt%]	Gas	15.25	19.89	27.72	34.10
	Char	49.49	40.10	33.82	31.24
	Total liquid	35.26	40.01	38.46	34.66
	Moisture[wt%]	28.07 \pm 0.84	29.96 \pm 0.82	35.99 \pm 0.09	35.36 \pm 0.66
	Organic [wt%]	71.93	70.04	64.01	64.64
Elemental analysis of bio-oil [wt%]	C	65.73	68.86	72.54	73.30
	H	8.42	8.65	9.29	9.26
	N	1.53	1.55	1.41	1.43
	O	24.32	20.94	16.77	16.01
HHV of bio-oil [MJ/kg]		29.17	30.17	32.10	32.86
pH of bio-oil		3.49 \pm 0.10	4.53 \pm 0.04	4.87 \pm 0.08	5.06 \pm 0.03
Gas selectivity [mol%]	CO	5.10	8.50	16.44	17.27
	CO ₂	87.50	76.59	61.51	50.51
	H ₂	0.47	2.85	8.41	19.75
	CH ₄	0.89	2.56	1.25	0.04
	C ₂ H ₄	1.08	1.96	2.62	3.21
	C ₂ H ₆	1.17	2.59	4.13	3.48
	C ₃ H ₆	0.86	1.57	2.00	2.13
	C ₃ H ₈	1.88	1.68	1.50	1.19
	C ₄ H ₈	0.75	1.16	1.43	1.83
	C ₄ H ₁₀	0.30	0.54	0.71	0.59
	CO/CO ₂	0.06	0.11	0.27	0.34
	(CO+CO ₂)/H ₂	197.02	29.86	9.27	3.43

에 영향을 미치기 때문이다.

반응온도가 증가함에 따라 생성된 바이오-오일의 수분함량, 원소분석, 고위 발열량, pH 값을 분석하였다. 열분해 반응이 진행되는 동안 수분이 생성되며, 수분함량 분석 결과 전체 바이오-오일 중에서 28.07~35.99 wt%를 차지하는 것으로 나타났다. 실험 조건 중 400, 450°C와 비교하였을 때 500, 550°C의 높은 온도에서 수분함량이 크게 증가하는 것을 확인하였으며 이는 은행잎이 급속 열분해되는 과정에서 탈수반응(Dehydration)에 의해 발생하는 것이다.

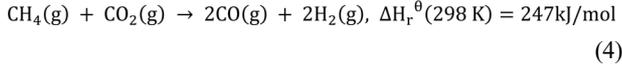
바이오-오일의 수소이온 농도 값을 pH meter를 이용해 분석한 결과 일반적인 바이오 매스의 pH 범위보다 더 높은 값인 3.49~5.06 범위에 있는 것을 확인하였다[13]. 목질계 바이오매스와 같은 일반적인 바이오-오일이 0.4 wt% 이하의 질소함량을 가지고 있다는 것을 고려하였을 때 은행잎 바이오-오일은 1.41~1.55 wt%의 범위의 높은 질소함량을 보여주며, 이로 인해 다른 바이오-오일보다 더 높은 pH 농도를 보여주는 것으로 볼 수 있고, 질소원소 함량증가에 따른 pH 값 증가는 이전 연구결과에 보고되었다[14]. 또한 온도가 증가함에 따라 pH 농도 또

한 증가하는 경향을 보였는데, 이는 산소함량이 온도가 증가하면서 점점 감소하는 것으로 인해 상대적으로 수소 함량이 증가하여 수소이온의 농도가 높아짐으로 인해 발생하는 현상이다.

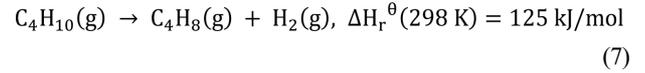
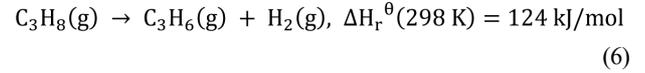
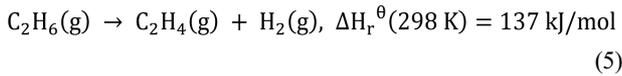
고위발열량(Higher Heating Value; HHV) 측정 결과 온도가 증가할수록 HHV 또한 증가하는 것으로 나타났다. 바이오-오일의 원소분석 결과 산소함량은 24.32 wt%에서 16.01 wt%로 감소하는 경향을 나타냈고, 탄소함량은 65.73 wt%에서 73.30 wt%로, 수소함량은 8.42 wt%에서 9.26 wt%로 증가한 것을 확인하였다. 이것은 온도가 증가함에 따라 탈산소화 반응으로 인해 산소 함량이 감소하였고 이에 따라 탄소 및 수소의 비율이 증가한 것이 원인으로 파악된다.

은행잎의 급속 열분해 과정에서 생성되는 기체는 GC를 사용하여 분석하였다. 기체 생성물 중 CO, CO₂, H₂는 TCD를 통하여 분석을 하였으며, 나머지 탄화수소 기체는 FID를 통해 분석을 진행하였다. 온도가 상승함에 따라 CO, H₂의 비율은 증가하는 경향을 보였으며 CO₂는 반대로 감소하는 경향을 보였다. 450~500°C 구간에서 CO의 비율이 급증하고 CH₄의 비율이 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 은행잎 자체의 높은 회분함량

으로 인해 무기물이 촉매로써 반응하여 CO₂의 건식개질(Dry reforming)이 일어나 CO의 비율이 크게 증가한 것으로 파악하였다[15,16]. CO₂ 건식개질 반응은 다음의 Equation (4)로 표현이 가능하다[17].



열분해 온도 500~550°C 구간에서 C₂H₆, C₃H₈ 및 C₄H₁₀의 선택성이 감소하고 수소의 선택성이 급증하는 것을 확인하였다. 이것은 탈수소화 반응으로 인해 C₂H₆, C₃H₈, 그리고 C₄H₁₀과 같은 알칸(Alkane)으로부터 수소가 분리되어 C₂H₄, C₃H₆, 그리고 C₄H₈의 알켄(Alkene)이 생성되는 것으로 판단했다. C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈의 탈수소화 반응에 대한 Equation (5), (6), (7)은 다음과 같이 일어나는 것으로 보고되었다[15-17].



급속 열분해를 통해 생성된 가스 중 CO/CO₂ 비를 계산한 결과 0.06~0.34로 온도가 상승함에 따라 CO의 값이 점점 증가하는 것을 확인하였다. 이는 탈카르복실화 반응에 비해 탈카르보닐화 반응이 주도적으로 일어난다는 것을 의미한다. CO, CO₂와 H₂와의 비율을 계산한 결과 197.02~3.43으로 수소의 선택성이 점점 증가하였으며, 온도가 증가하면서 탈수소화 반응이 활발하게 일어나는 것을 확인할 수 있다.

3.2 은행잎 크기 변화에 따른 열분해 반응 특성

은행잎 바이오매스의 크기에 따른 열분해 특성을 알아보기 위해 반응온도 450, 500°C, 유동화속도 3.0×U_{mf} 조건에서 입자의 크기를 각각 1.21~0.71, 0.71~0.43, 그리고 0.25~0.43 mm를

Table 2. The effect of particle size on the product yield of ginkgo leaf in a fluidized-bed reactor, biomass feeding rate: 100 g/hr, nitrogen flow rate: 3.0×U_{mf}

Product analysis	Particle size (mm)	(0.25-0.43)		(0.43-0.71)		(0.71-1.21)		
		Temperature (°C)	450	500	450	500	450	500
Product yield [wt%]	Gas		27.04	28.41	19.89	27.72	22.32	30.31
	Char		37.61	36.34	40.10	33.82	41.99	34.48
	Total liquid		35.35	35.25	40.01	38.46	35.69	35.21
	Moisture [wt%]		31.67 _{±0.28}	38.80 _{±0.33}	29.96 _{±0.28}	35.99 _{±0.09}	24.31 _{±0.16}	31.00 _{±0.43}
	Organic [wt%]		68.33	61.20	70.04	64.01	75.69	69.00
Elemental analysis of bio-oil [wt%]	C		68.88	75.31	68.86	72.54	67.39	70.32
	H		8.66	9.22	8.65	9.29	8.46	8.80
	N		1.61	1.78	1.55	1.41	1.48	1.52
	O		20.85	13.69	20.94	16.77	22.68	19.36
HHV of bio-oil [MJ/kg]		32.75	32.20	30.17	32.10	30.49	30.88	
pH of bio-oil		4.10 _{±0.04}	4.77 _{±0.05}	4.45 _{±0.04}	4.87 _{±0.08}	3.75 _{±0.01}	4.25 _{±0.07}	
Gas selectivity [mol%]	CO		9.86	16.58	8.50	16.44	7.82	12.82
	CO ₂		75.34	57.93	76.59	61.51	78.92	67.73
	H ₂		3.95	11.09	2.85	8.41	2.83	7.40
	CH ₄		0.41	1.10	2.56	1.25	2.33	1.72
	C ₂ H ₄		2.22	3.01	1.96	2.62	1.67	2.29
	C ₂ H ₆		3.07	4.25	2.59	4.13	2.42	3.29
	C ₃ H ₆		1.74	2.18	1.57	2.00	1.30	1.64
	C ₄ H ₈		1.49	1.47	1.68	1.50	1.13	1.16
	C ₄ H ₈		1.32	1.69	1.16	1.43	1.15	1.43
	C ₄ H ₁₀		0.61	0.71	0.54	0.71	0.44	0.51
	CO/CO ₂		0.13	0.29	0.11	0.27	0.10	0.19
	(CO+CO ₂)/H ₂		21.57	6.72	29.86	9.27	30.65	10.89

사용하여 실험을 진행하였으며 그 결과를 Table 2에 표시하였다. 열분해 반응 온도 450°C의 조건에서 입자 크기 0.25~0.43 mm와 0.43~0.71 mm의 실험 결과를 비교하였을 때, 입자 크기가 감소할수록 좌의 수율은 40.10 wt%에서 37.61 wt%로 감소하였으며 기체의 수율은 19.89 wt%에서 27.04 wt%로 증가하는 결과를 보였다. 이는 입자의 크기가 감소할수록 입자의 표면적이 상승하고 큰 입자에 비해 외부에서 중심까지의 거리가 작아 열전달에 용이하기 때문에 열분해 반응이 더 잘 진행된 결과로 판단된다[21,22]. 500°C 조건에서의 실험 결과 중 0.25~0.43 mm와 0.43~0.71 mm 입자 크기에 따른 물질수지를 비교한 결과 입자 크기가 작음에도 불구하고 좌의 수율이 증가하는 경향성을 보였다. 500°C 조건에서의 실험 결과 중 0.25~0.43 mm와 0.43~0.71 mm 입자 크기에 따른 물질수지를 비교한 결과 입자 크기가 작음에도 불구하고 좌의 수율이 증가하는 경향성을 보였다. 이는 고온의 반응기 내부에서 입자의 활발한 거동으로 인해 은행잎이 반응기 내부로부터 제거되었기 때문이다[23].

입자크기에 따른 가스 수율을 살펴본 결과 입자크기가 작을

수록 더 많은 양의 가스가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 은행잎의 무기물 함량이 11.67 wt%으로 다른 일반적인 바이오매스에 비해 매우 높으며 작은 입자 크기로 인해 표면적이 높아졌다는 것을 고려하였을 때, 시료의 입자 크기가 작기 때문에 우수한 열전달로 인해 열분해 반응이 더 잘 진행되고 은행잎에 포함된 무기물 입자들의 촉매작용으로 비응축성 가스 생성이 활성화된 것을 원인으로 판단하였다[24]. CO/CO₂ 값과 CO, CO₂ 대 H₂의 비율을 확인해본 결과 입자 크기가 작을수록 CO와 H₂의 비율이 높아지는 것을 확인하였다. 또한 모든 입자 크기에서 온도가 증가함에 따라 CO와 H₂의 비율이 증가하였으며, 이것은 Table 1의 결과와 일치하였다.

3.3 유동화 속도 변화에 따른 열분해 반응 특성

은행잎 급속 열분해에서 온도 변화에 따른 바이오-오일의 최대 수율을 얻은 450°C와 입자 크기 0.43~0.71 mm 조건에서 유동화 속도를 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0×U_{mf}로 변화시키면서 열분해 반응 실험을 진행하였다. 각각의 유동화 속도에서의 체류시간을 계산한 결과 1.80, 1.44, 1.20, 1.03, 0.89 초에 해당하는 결과

Table 3. The effect of fluidized velocity on the product yield of ginkgo leaf in a fluidized-bed reactor, biomass feeding rate: 100 g/hr, temperature: 450°C, particle size: 0.43-0.71 mm

Product analysis	Fluidization velocity (U _{mf})	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
	Residence time (s)	1.80	1.44	1.20	1.03	0.89
Product yield [wt%]	Gas	19.28	21.89	19.89	17.86	20.73
	Char	45.19	44.92	40.10	41.51	42.84
	Total liquid	35.53	33.20	40.01	40.63	36.43
	Moisture [wt%]	37.14 _{±0.23}	40.25 _{±1.35}	29.96 _{±0.82}	33.35 _{±0.76}	29.49 _{±0.79}
	Organic [wt%]	62.86	59.75	70.04	66.65	70.51
Elemental analysis of bio-oil [wt%]	C	70.40	71.04	68.86	70.85	73.04
	H	8.78	8.84	8.65	8.59	9.12
	N	1.54	1.57	1.55	1.84	1.52
	O	19.28	18.55	20.94	18.71	16.32
HHV of bio-oil [MJ/kg]		29.46	28.61	30.17	30.83	32.76
pH of bio-oil		3.55 _{±0.15}	4.37 _{±0.03}	4.53 _{±0.04}	4.23 _{±0.02}	4.36 _{±0.07}
Gas selectivity [mol%]	CO	8.10	11.06	8.50	10.11	11.74
	CO ₂	78.09	75.26	76.59	76.70	71.99
	H ₂	3.12	2.01	2.85	2.46	3.23
	CH ₄	1.14	0.73	2.56	0.27	0.81
	C ₂ H ₄	1.65	2.15	1.96	2.18	2.60
	C ₂ H ₆	2.47	2.90	2.59	3.09	3.67
	C ₃ H ₆	1.35	1.67	1.57	1.79	2.10
	C ₃ H ₈	2.21	1.70	1.68	1.35	1.54
	C ₄ H ₈	1.18	1.63	1.16	1.40	1.57
	C ₄ H ₁₀	0.70	0.88	0.54	0.65	0.75
	CO/CO ₂	0.10	0.15	0.11	0.13	0.16
	(CO+CO ₂)/H ₂	27.63	42.95	29.86	35.29	25.92

를 얻었다. 유동화 속도 변화에 따른 급속 열분해 실험 결과를 Table 3에 나타냈다. 촉 수율은 유동화 속도 $2.0 \times U_{mf}$ 에서 45.19 wt%였고, 유동화 속도가 $3.0 \times U_{mf}$ 로 증가함에 따라 40.10 wt%로 감소하였으나 $4.0 \times U_{mf}$ 에서 42.84 wt%로 다시 증가하는 경향을 보였다. $2.0 \times U_{mf}$ 와 $2.5 \times U_{mf}$ 에서 실험을 진행하였을 때 실험 종료 후 촉을 수집하는 과정에서 0.43~0.71 mm 입자 크기보다 더 큰 크기의 촉가 덩어리 형태로 응집된 것을 확인하였다. 이는 낮은 유동화 속도에서 실험을 진행하였을 경우 열분해 반응으로 생성된 촉가 사이클론(Cyclone) 까지 넘겨 가지 못하고 반응기 내에서 입자 간의 응집이 발생하여 일어나는 현상으로 파악된다[25]. 유동화 속도 $3.0 \times U_{mf}$, $3.5 \times U_{mf}$ 및 $4.0 \times U_{mf}$ 에서 촉 수율이 40.10 wt%에서 41.51 wt%, 42.84 wt%로 점점 증가한 것은 체류시간이 1.20 초에서 1.03, 0.89 초로 감소함에 따라 바이오매스가 충분히 분해되지 않아서 발생한 현상으로 판단된다. 바이오-오일 수율은 유동화 속도가 $2.0 \sim 3.5 \times U_{mf}$ 로 상승함에 따라 35.53 wt%에서 40.63 wt%로 증가하였으나 $4.0 \times U_{mf}$ 에서 36.43 wt%로 감소하였다. 열분해로 인해 생성된 증기는 응축기를 지나며 액상으로 응축되어야 하나, 높은 유동화 속도로 인해 응축에 필요한 시간이 충분하지 않았을 가능성이 있다. 이러한 결과는 기포 유동층 반응기를 사용한 해조류 [25], 리그노셀룰로오스[26] 및 대나무[27] 급속 열분해에 대한 실험 결과와 일치한다.

3.4 바이오-오일 특성 및 성분 분석

GC-MS를 통해 생성된 바이오-오일의 구성성분에 대해 분석하였으며 각 조건에서의 분석 결과를 부록에 첨부하였다. 분석 결과 전체적으로 페놀 화합물 및 벤젠 유도체가 생성된 것을 확인하였으며, 그 중 p-Xylene, Phenol, p-Cresol, 2-methoxy-Phenol, Creosol, Catechol 등의 고부가 가치 화합물이 존재하는 것을 확인하였다[28-31]. 이러한 화합물은 연료 및 화합물 (Chemical compound)으로써 충분한 활용가치를 가지고 있다 [32,33].

실험 조건에 따른 바이오-오일의 특성변화를 확인하기 위해 ^{13}C -NMR 분석을 진행하였다. 분석을 통해 얻은 화학적 이동 (Chemical shift)에 따른 신호의 강도로 나타내지는 피크의 변화를 통해 화학적 작용기의 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 2와 3으로 표시하였다[34]. 39.52 ppm에서 생성되는 피크는 NMR 분석에 사용된 용매인 DMSO(Dimethyl Sulfoxide, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)로 인해 발생하는 것이다. 분석된 모든 바이오-오일에서 0~55 ppm, 95~165 ppm 범위의 피크가 생성되는 것을 통해 은행잎 바이오-오일 내에 지방족 탄화수소(Aliphatic hydrocarbon)와 방향족 화합물(Aromatic compounds)이 존재하는 것을 확인하였다. 시료 입자크기 0.43~0.71 mm와 유동화 속도 $3.0 \times U_{mf}$ 에서 열분해 온도를 450°C 부터 550°C 로 증가시켰을 때, 0~55 ppm의 피크가 감소하고 95~165 ppm 범위의 피크

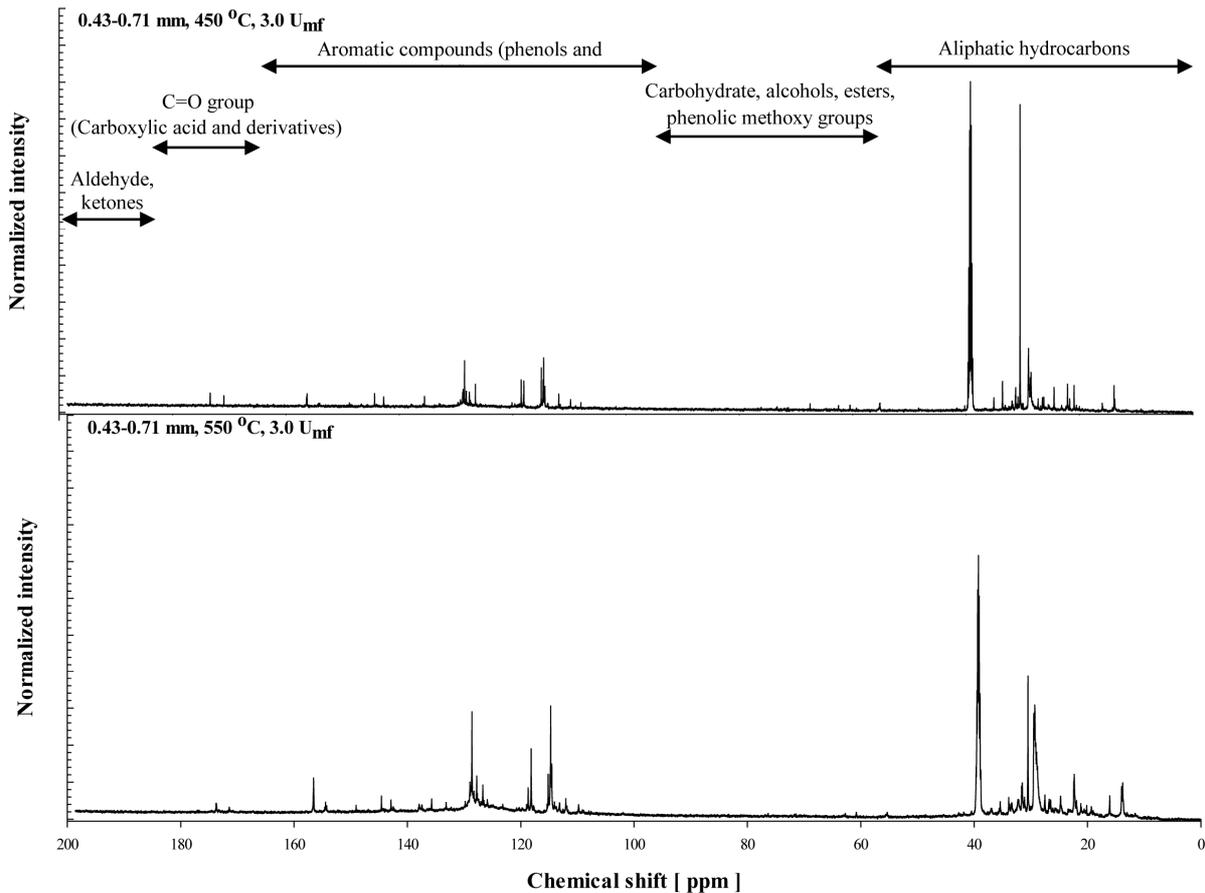


Figure 2. ^{13}C -NMR spectra of bio-oil produced from fast pyrolysis of ginkgo leaf at 450°C and 550°C (0.43-0.71 mm and $3.0 \times U_{mf}$).

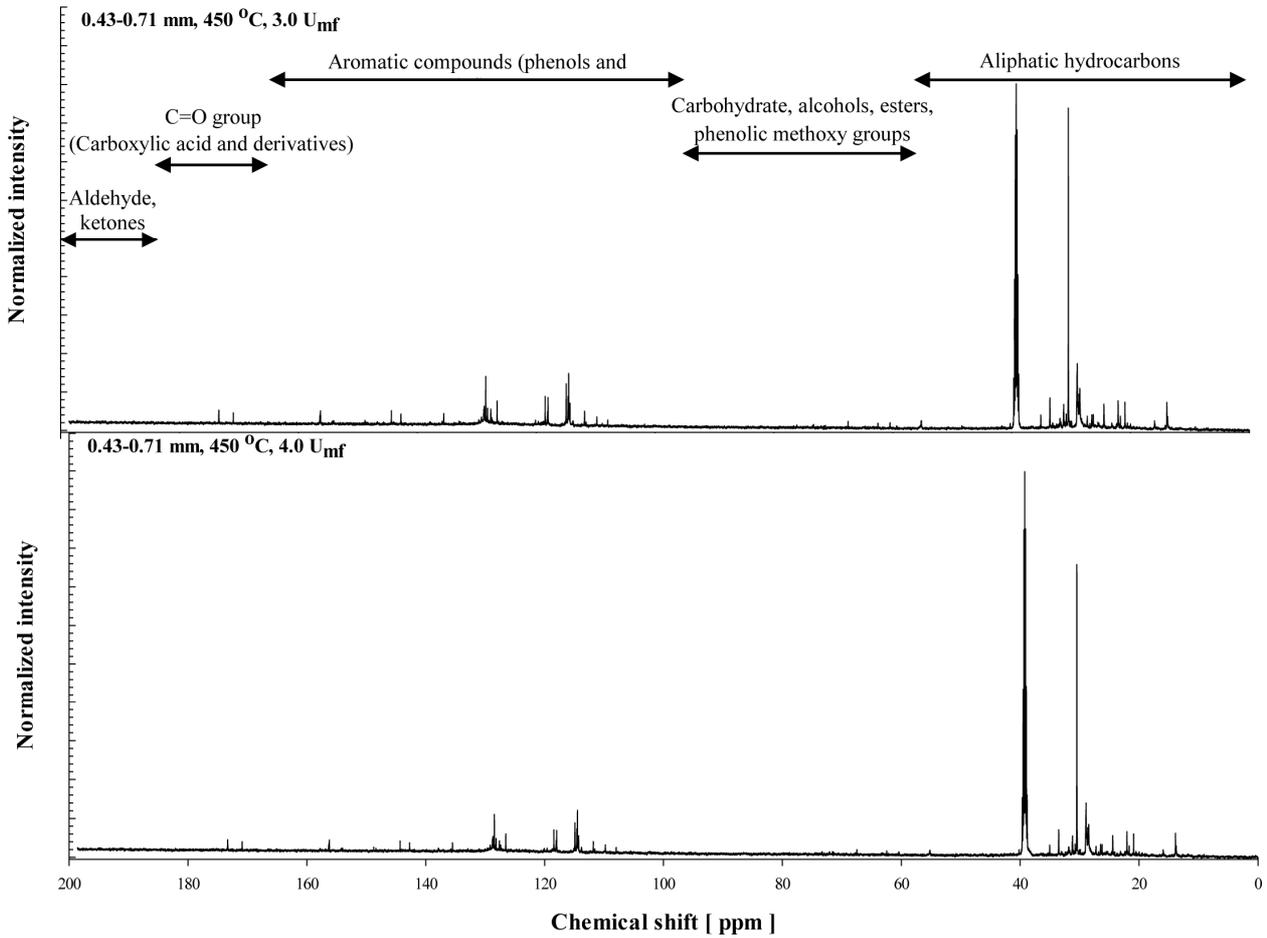


Figure 3. ¹³C-NMR spectra of bio-oil produced from fast pyrolysis of ginkgo leaf at 3.0×U_{mf} and 4.0×U_{mf} (0.43-0.71 mm and 450 °C).

Table 4. Carbon number distribution of bio-oil by simulated distillation

Experimental variation	Temperature (°C)	Fluidized velocity (U _{mf})	Particle size (mm)	Gasoline fraction (wt%)	Kerosene, Diesel fraction (wt%)	Heavy oil fraction (wt%)
Temperature	400	3.0	0.43-0.71	39.96	37.70	22.35
	450	3.0	0.43-0.71	46.47	35.63	17.90
	500	3.0	0.43-0.71	51.43	35.75	12.82
	550	3.0	0.43-0.71	48.95	38.78	12.28
Particle size	450	3.0	0.25-0.43	43.73	44.29	11.98
		3.0	0.25-0.43	50.60	38.06	11.34
	500	3.0	0.43-0.71	46.47	35.63	17.90
		3.0	0.43-0.71	51.43	35.75	12.82
		3.0	0.71-1.21	42.72	34.69	18.09
		3.0	0.71-1.21	49.74	38.48	11.78
Fluidized velocity	450	2.0	0.43-0.71	51.76	36.24	12.00
		2.5	0.43-0.71	55.10	35.38	9.52
		3.0	0.43-0.71	46.47	35.63	17.90
		3.5	0.43-0.71	46.91	38.92	14.17
		4.0	0.43-0.71	42.33	40.98	16.69

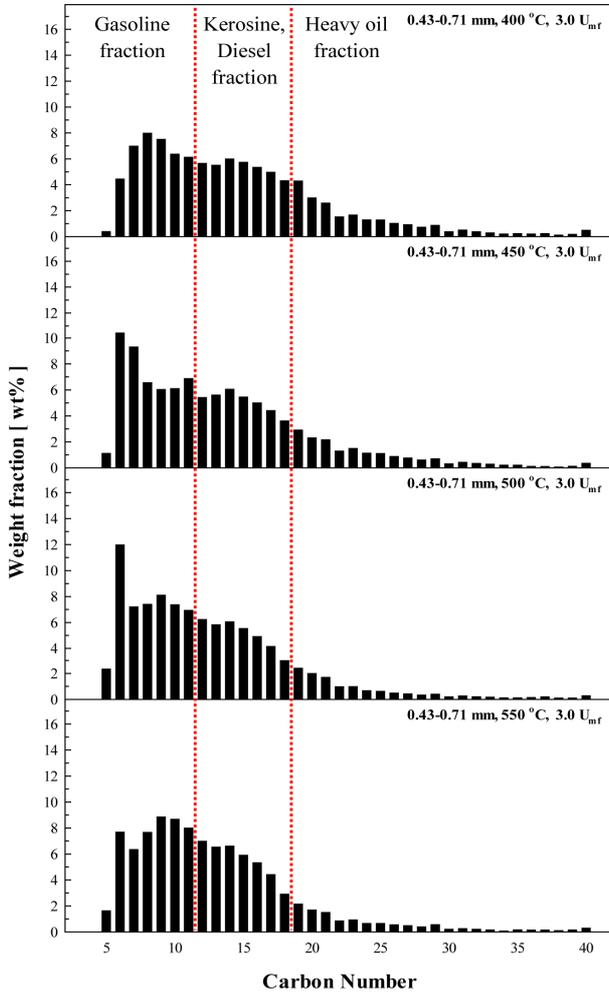


Figure 4. Carbon number distribution of bio-oil from simulated distillation (0.43-0.71 mm, 400-550 °C, and 3.0×U_{mf}).

가 증가하였다. 이는 온도가 증가하여 바이오-오일의 크래킹 반응을 통해 지방족 탄화수소가 분해되어 이중 일부가 방향족 화합물을 형성한 것으로 판단된다. GC-MS 분석결과와 450 °C, 550 °C의 온도변화에 따른 ¹³C-NMR 결과를 비교하였을 때 3-Tridecylphenol이 5.68%에서 3.92%, (Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl) phenol이 7.15%에서 5.02%, 3-pentadecyl-Phenol이 0.89%에서 0.62%, 그리고 (Z)-3-(Heptadec-10-en-1-yl)phenol이 10.43%에서 6.86%로 면적 퍼센트 값의 감소를 나타냈다. 반대로 Phenol이 5.43%에서 5.82%, p-Cresol이 2.72%에서 3.00%, 4-ethyl-Phenol이 3.80%에서 4.12%로 증가하였으며 이를 통해 GC-MS 결과와 ¹³C-NMR 결과가 일치하는 것을 확인하였다.

바이오-오일의 액체 비등점을 기준으로 하여 탄소수 분포 (Carbon number distribution)를 확인하기 위해 열중량 분석기를 사용하여 모사증류(Simulated distillation)를 수행하였다. 바이오-오일의 탄소수 C₅~C₁₁는 가솔린 분율(Gasoline fraction), C₁₂~C₁₈는 등유 및 경유 분율(Kerosene & Diesel fraction), C₁₉~C₄₀은 중유 분율(Heavy oil fraction)으로 설정하여 분율을 계산하였다. 탄소수 분포 분석 결과는 실험 변수에 따라 Figure 4, 5, 6 및 Table 4에 표시하였다. 실험 조건 중 온도가 400 °C에서 550 °C로 증가함에 따라 중유 분율은 22.35 wt%에서 12.28 wt%로 서서히 감소하였으며, 가솔린 분율은 400 °C에서 39.96 wt%이였으나 550 °C에서는 48.95 wt%까지 도달하였다. 이는 낮은 온도와 비교하였을 때 높은 온도에서 크래킹 반응이 더 활발하게 일어났음을 나타낸다. GC-MS 분석 결과, 온도가 400~550 °C로 증가함에 따라 높은 분자량을 가진 화합물인 (Z)-3-(Heptadec-10-en-1-yl)phenol의 면적 퍼센트(Area%)는 13.38%에서 6.86%, 3-pentadecyl-Phenol이 1.21%에서 0.62%, 3-Tridecylphenol이 7.13%에서 3.92%까지 감소한 것을 확인하

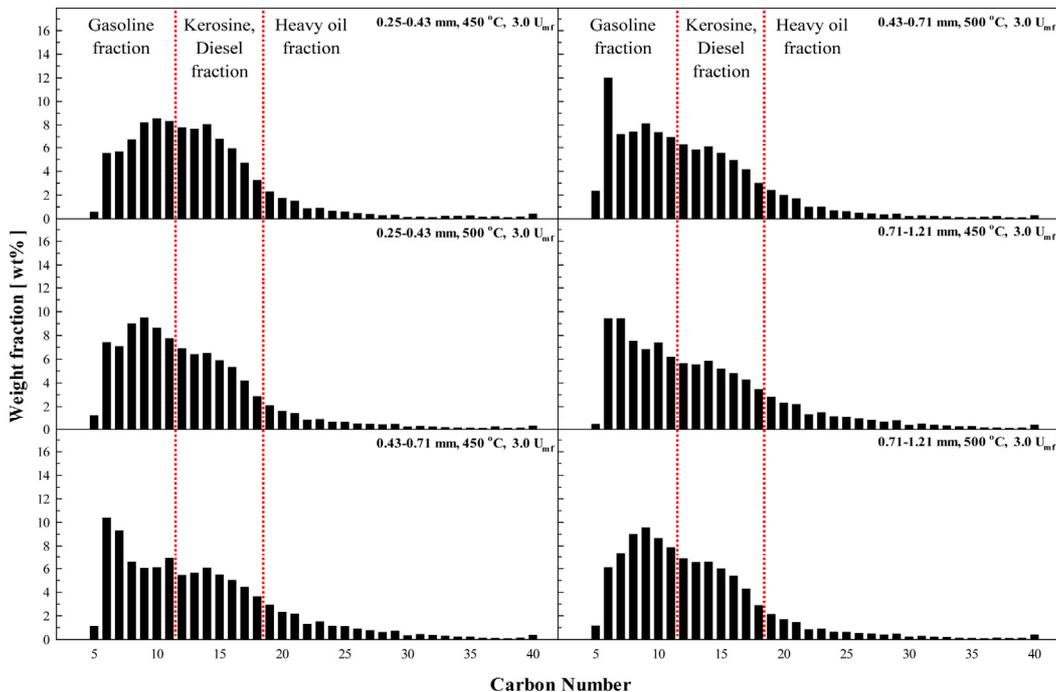


Figure 5. Carbon number distribution of bio-oil from simulated distillation (0.25-1.21 mm, 450-500 °C, and 3.0×U_{mf}).

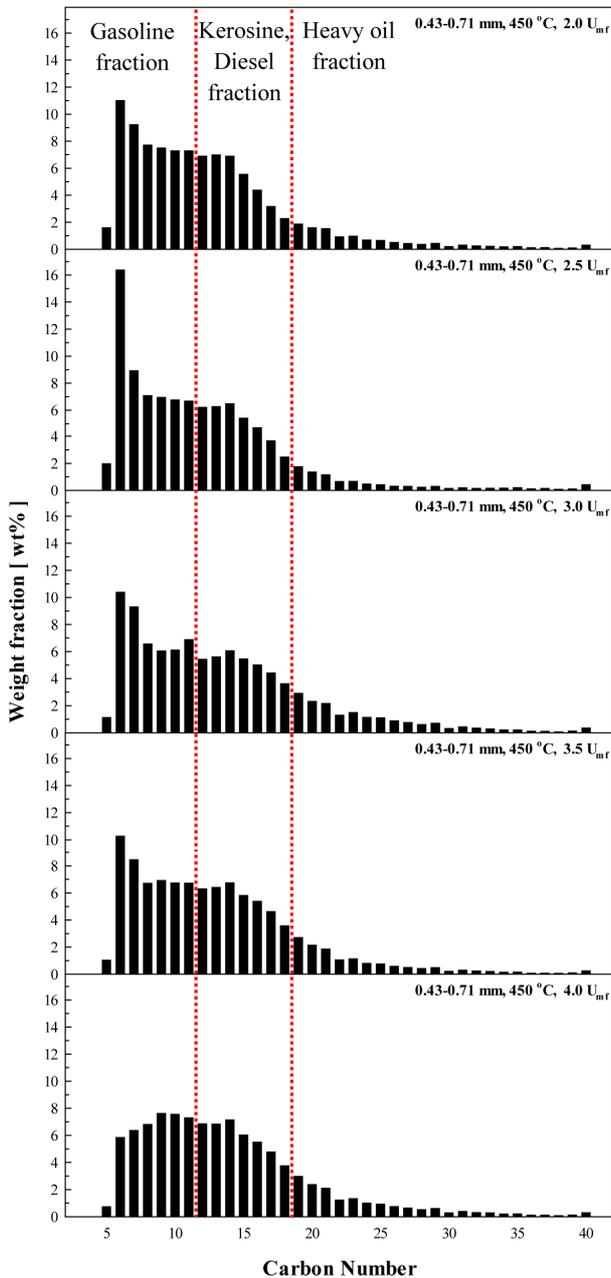


Figure 6. Carbon number distribution of bio-oil from simulated distillation (0.43-0.71 mm, 450 °C and 2.0-4.0×U_{mf}).

였다. 또한 p-Cresol이 2.60%에서 3.00%, 4-ethyl-Phenol이 3.19%에서 4.12%까지 증가한 것을 확인하였으며, 높은 분자량의 화합물이 크래킹 반응을 통해 분해되어 낮은 분자량을 갖는 화합물이 생성된 것으로 확인하였다. 모사증류를 통한 탄소수 분포 결과 온도가 400~550 °C로 증가하였을 때 가솔린 분율은 39.96~48.95 wt%로 증가하였으나 증류 분율이 22.35~12.28 wt%로 감소한 경향성과도 일치하는 결과를 나타냈다.

시료의 입자 크기 변화에 따라 급속 열분해를 진행하였을 때 0.25~0.43 mm 크기에서 열분해 온도 450 °C와 500 °C 실험조건에서 가솔린, 등유 및 경유, 증류 분율은 각각 43.73, 44.29, 11.98, 그리고 50.60, 38.06, 11.34 wt%였다. 입자 크기 0.43~0.71 mm에서는 450 °C에서 각각의 생성물 분율이 46.47, 35.63,

17.90 wt%였으며, 500 °C에서는 51.43, 35.75, 12.82 wt%를 나타냈다. 가장 큰 입자 크기 범위인 0.71~1.21 mm에서는 450 °C에서 42.72, 34.69, 18.09 wt%, 그리고 500 °C에서 49.74, 38.48, 11.78 wt%의 분율 값을 나타냈다. 입자 크기 0.71~1.21 mm에서는 열전달이 제대로 일어나지 않아 낮은 가솔린 분율과 높은 증류 분율을 보여주었다. 0.25~0.43 mm 입자 크기는 0.43~0.71 mm 입자 크기에 비해서 증류 분율은 낮았으나 더 낮은 가솔린 분율 값을 나타냈다. 이를 통해 0.43~0.71 mm 입자 크기가 100 g/hr 규모의 기포 유동층 반응기를 사용한 급속 열분해 조건에 최적인 것을 확인하였다.

유동화 속도 3.0×U_{mf}에서 실험을 기준으로 하였을 때 낮은 유동화 속도인 2.0, 2.5×U_{mf}에서의 가솔린 분율은 높은 유동화 속도인 3.5, 4.0×U_{mf}보다 높은 분율 값을 보였으며, 반대로 등유 및 경유와 증류 분율은 높은 유동화 속도에서 더 높은 분율 값을 나타내었다. 체류시간이 낮은 유동화 속도인 2.0, 2.5×U_{mf}에서 1.80, 1.44 초이며, 유동화 속도가 3.5, 4.0×U_{mf}으로 증가함에 따라 1.03, 0.89 초로 점점 낮아진다. 이는 낮은 유동화 속도에서 생성된 바이오-오일이 높은 체류시간으로 인해 높은 유동화 속도의 실험조건에 비해 크래킹 반응이 더 활발히 진행되었다는 것을 의미하며, 등유 및 경유와 증류 분율에서의 크래킹 반응을 통해 더 많은 양의 가솔린 분율로 전환된 것으로 판단하였다.

4. 결 론

기포 유동층 반응기를 사용하여 폐기물 바이오매스인 은행잎을 사용한 급속 열분해를 진행한 결과, 반응 온도 450 °C, 유동화 속도 3.0×U_{mf}, 시료의 입자 크기 0.43~0.71 mm에서 바이오-오일의 수율기 가장 높은 40.01 wt% 값을 얻었으며, 이 때 바이오-오일의 고위발열량은 30.17 MJ/kg를 나타냈다. 급속 열분해로 생성된 바이오-오일의 ¹³C-NMR 분석결과 다양한 페놀 화합물 및 벤젠 유도체가 생성된 것을 확인하였으며, 이는 GC-MS의 결과와 일치하였다. 또한 GC-MS 분석을 통해 바이오-오일 내에 p-Xylene, Phenol, p-Cresol, 2-methoxy-Phenol, Cresol, Catechol 등의 고부가 가치 화합물이 생성되는 것을 확인하였다.

사 사

본 연구는 연구재단(RS-2023-00208645)의 지원으로 연구하였으며 이에 감사드립니다.

References

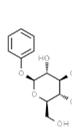
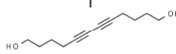
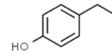
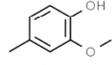
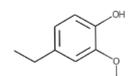
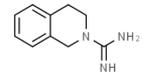
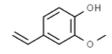
1. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), "Summary for Policymakers. In Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-Industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable

- Development, and Efforts to Eradicate Poverty,” 1-24 (2022).
2. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), “Framing, Context, and Methods. In Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” 147-286 (2023).
 3. Gross, R., Leach, M., and Bauen, A., “Progress in renewable energy,” *Environ. Int.*, **29**, 105-122 (2003).
 4. Bridgwater, T., “Biomass for energy,” *Sci. Food Agric.*, **86**, 1755-1768 (2006)
 5. Jacobs, B. P. and Browner, W. S., “Ginkgo biloba: A living fossil,” *Am. J. Med.*, **108**, 341-342 (2000).
 6. Singh, B., Kaur, P., Gopichand, Singh, R. D., and Ahuja, P. S., “Biology and chemistry of Ginkgo biloba,” *Fitoterapia.*, **79**, 401-418 (2008).
 7. Dmuchowski, W., Brągoszewska, P., Gozdowski, D., Baczewska-Dabrowska, A. B., Chojnacki, T., Jozwiak, A., Swiezewska, E., Gworek, B., and Suwara, I., “Strategy of Ginkgo biloba L. in the mitigation of salt stress in the urban environment,” *Urban For. Urban Green.*, **38**, 223-231 (2019).
 8. Han, S. B. and Kim, J. H., “Research Trend of Biopesticides from Ginkgo biloba(L.) Leaves and External Seed Coat,” *Korean J. Pestic. Sci.*, **18**, 210-219 (2014).
 9. Seo, D., Park, C., Oh, S., and Won, D., “Resurrection of Fallen Leaves Threatens Safety,” *Safetimes*, <http://www.safetimes.co.kr/news/articleView.html?idxno=103990> (accessed Sep. 2023)
 10. Ly, H. V., Kim, J., Kim, S. S., Woo, H. C., and Choi, S. S., “Catalytic Fast Pyrolysis of Tulip Tree (*Liriodendron*) for Upgrading Bio-oil in a Bubbling Fluidized Bed Reactor,” *Clean Technol.*, **26**(1), 79-87 (2020).
 11. Ha, J. M., “Catalytic Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates: a Review,” *Clean Technol.*, **28**(2), 174-181 (2022).
 12. Liu, Y., Lee, D. J., Lee, Y. K., Paghavan, P., Yang, R., and Ramawati, F., “Biomass-Derived Three-Dimensionally Connected Hierarchical Porous Carbon Framework for Long-Life Lithium-Sulfur Batteries,” *Clean Technol.*, **28**(2), 97-102 (2022).
 13. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., and Jensen, A. D., “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels,” *Appl. Catal. A Gen.*, **407**, 1-19 (2011).
 14. Kim, S.-S. and Agblevor, F. A., “Thermogravimetric analysis and fast pyrolysis of Milkweed,” *Bioresour. Technol.*, **169**, 367-373 (2014).
 15. Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J. J., and Menéndez, J. A., “Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char,” *Energy & Fuels*, **21**, 2066-2071 (2007).
 16. Markevich, M., Czernik, S., Chornet, E., and Montané, D., “Hydrogen from biomass: steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil,” *Energy & Fuels*, **13**, 1160-1166 (1999).
 17. Lavoie, J. M., “Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation,” *Front. Chem.*, **2**, 81 (2014).
 18. Saito, H. and Sekine, Y., “Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization,” *RSC Adv.*, **10**, 21427-21453 (2020).
 19. Jiang, X., Sharma, L., Fung, V., Park, S. J., Jones, C. W., Sumpter, B. G., Baltrusaitis, J., and Wu, Z., “Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with soft oxidants via heterogeneous catalysis,” *ACS Catal.*, **11**, 2182-2234 (2021).
 20. Zhang, Y., Qi, L., Leonhardt, B., and Bell, A. T., “Mechanism and Kinetics of n-Butane Dehydrogenation to 1, 3-Butadiene Catalyzed by Isolated Pt Sites Grafted onto SiO₂-OH Nests in Dealuminated Zeolite Beta,” *ACS Catal.*, **12**, 3333-3345 (2022).
 21. Aguilar, G., Muley, P. D., Henkel, C., and Boldor, D., “Effects of biomass particle size on yield and composition of pyrolysis bio-oil derived from Chinese tallow tree (*Triadica sebifera* L.) and energy cane (*Saccharum complex*) in an inductively heated reactor,” *Aims Energy*, **3**(4), 838-850 (2015).
 22. Shen, J., Wang, X. S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M. J., and Li, C. Z., “Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass,” *Fuel*, **88**, 1810-1817 (2009).
 23. Pattiya, A. and Suttibak, S., “Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **95**, 227-235 (2012).
 24. Singh Chouhan, A. P. and Sarma, A. K., “Critical analysis of process parameters for bio-oil production via pyrolysis of biomass: a review,” *Recent Patents Eng.*, **7**, 98-114 (2013).
 25. Ly, H. V., Kim, S.-S., Woo, H. C., Choi, J. H., Suh, D. J., and Kim, J., “Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production,” *Energy*, **93**, 1436-1446 (2015).
 26. Kim, J. S., “Characteristics and Trend of the Biomass Pyrolysis Technology-Focusing on the Lignocellulose Biomass,” *Prospect. Ind. Chem.*, **15**(6), 2-13(2012).
 27. Ly, H. V., Park, J. W., Kim, S.-S., Hwang, H. T., Kim, J., and Woo, H. C., “Catalytic pyrolysis of bamboo in a bubbling fluidized-bed reactor with two different catalysts: HZSM-5 and red mud for upgrading bio-oil,” *Renew.*

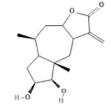
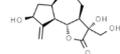
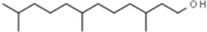
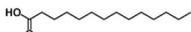
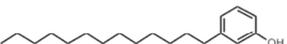
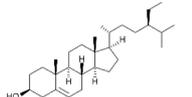
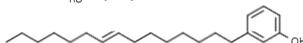
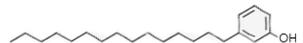
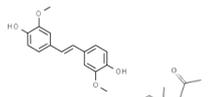
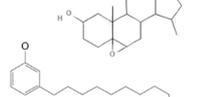
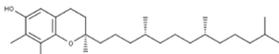
- Energy*, **149**, 1434-1445 (2020).
28. Yin, J., Chen, X., and Wang, D., "Purification of creosol applying green heterogeneous extraction technology," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **97**, 2945-2951 (2022).
 29. Song, G., Wu, F., Peng, Y., Jiang, X., and Wang, Q., "High-Level Production of Catechol from Glucose by Engineered *Escherichia coli*," *Fermentation*, **8**, 344 (2022).
 30. Qu, Y. C., Wang, Z., Lu, Q., and Zhang, Y., "Selective production of 4-vinylphenol by fast pyrolysis of herbaceous biomass," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 12771-12776 (2013).
 31. Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B. C., and Rahimpour, M. R., "Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation," *Energy Environ. Sci.*, **7**, 103-129 (2014).
 32. Franck, H. G. and Stadelhofer, J. W., "Production and uses of benzene derivatives," *Ind. Aromat. Chem., Springer*, 132-235 (1988).
 33. Shu, R., Li, R., Lin, B., Wang, C., Cheng, Z., and Chen, Y., "A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels," *Biomass and Bioenergy*, **132**, 105432 (2020).
 34. Choi, J. H., Kim, S.-S., Ly, H. V., Kim, J., and Woo, H. C., "Effects of water-washing *Saccharina japonica* on fast pyrolysis in a bubbling fluidized-bed reactor," *Biomass and Bioenergy*, **98**, 112-123 (2017).

Appendices

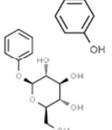
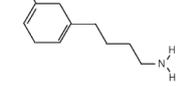
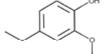
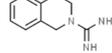
Appendix 1. Compounds identified by GC-MS from ginkgo leaf bio-oil through fast pyrolysis at 0.43-0.71 mm, $3.0 \times U_{mf}$, and 400-550 °C

Bio-oil composition	Area (%)				Structure
	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	
2-Cyclopenten-1-one	0.69	0.42	0.21	0.07	
4-hydroxy-4-methyl-2-Pentanone	0.67				
p-Xylene	0.29	0.44	0.36	0.25	
2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	0.38	0.44	0.59	0.22	
5-methyl-2-Furancarboxaldehyde	0.56	0.33			
Phenol	7.12	5.43	8.41	5.82	
Phenyl-β-D-glucoside		0.46			
1,2-Cyclohexanedione	0.81				
1-methyl-4-(1-methylethyl)-Cyclohexene		0.37			
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one		0.34	0.47		
p-Cresol	2.60	2.72	3.86	3.00	
5,7-Dodecadiyn-1,12-diol				0.16	
2-methoxy-Phenol	3.12	2.24	1.81	0.95	
3-ethyl-2-hydroxy-2-Cyclopenten-1-one	0.36				
4-ethyl-Phenol	3.19	3.80	6.39	4.12	
Creosol	1.11	0.82			
Catechol	3.39	1.82		0.95	
4-Vinylphenol	5.71	5.28	3.25	3.55	
4-ethyl-2-methoxy-Phenol	1.34	1.35	1.31		
Debrisoquine			0.83	0.43	
2-Methoxy-4-vinylphenol	2.41	1.99			

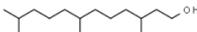
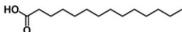
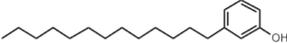
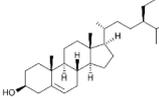
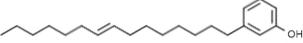
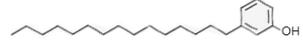
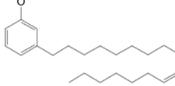
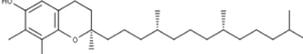
Appendix 1. Continued

2-(7-heptadecyloxy)tetrahydro-2H-Pyran				0.48	
Cumanin				0.49	
Solstitialin A				0.30	
3,7,11-trimethyl-1-Dodecanol	1.04	1.05			
Tetradecanoic acid	1.60	1.52			
13-Heptadecyn-1-ol				0.75	
Estra-1,3,5(10)-trien-17β-ol				0.61	
3-Tridecylphenol	7.13	5.68	6.01	3.92	
β-Sitosterol		0.88	1.47		
(Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl)phenol	8.82	7.15	7.22	5.02	
3-pentadecyl-Phenol	1.23	0.89	0.91	0.62	
(E)-3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxystilbene	0.21				
2-hydroxy-5,6-epoxy-15-methyl-Pregan-20-one	0.83	0.76			
(Z)-3-(Heptadec-10-en-1-yl)phenol	13.38	10.43	10.73	6.86	
γ-Tocopherol	0.31	0.37			

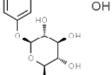
Appendix 2. Compounds identified by GC-MS from ginkgo leaf bio-oil through fast pyrolysis at $3.0 \times U_{mf}$ nitrogen flow, 450-500 °C and 0.25-1.21 mm

Bio-oil composition	Area (%)						Structure
	0.25-0.43 mm		0.43-0.71 mm		0.71-1.21 mm		
	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C	
2-Cyclopenten-1-one	0.33	0.21	0.42	0.21	0.36	0.31	
p-Xylene	0.37	0.36	0.44	0.36			
2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	0.45	0.58	0.44	0.59	0.47		
5-methyl-2-Furancarboxaldehyde			0.33		0.16		
Phenol	5.37	5.79	5.43	8.41	5.67	6.06	
Phenyl-β-D-glucoside			0.46				
1-methyl-4-(1-methylethyl)-Cyclohexene			0.37				
3-methyl-1,2-Cyclopentanedione		0.27			0.66	0.46	
3-methyl-Phenol		3.31				1.47	
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	0.32		0.34	0.47	0.42		
p-Cresol	2.74		2.72	3.86	2.87	2.89	
2-methoxy-Phenol	1.76	1.02	2.24	1.81	2.67	1.61	
3-ethyl-2-hydroxy-2-Cyclopenten-1-one					0.49		
4-ethyl-Phenol	4.21	4.56	3.8	6.39	3.73	4.28	
4-(2,5-Dihydro-3-methoxyphenyl)butylamine	0.96						
Creosol		0.6	0.82		1.21	0.76	
Catechol	1.90	0.79	1.82		2.41	1.37	
4-Vinylphenol	4.76	2.70	5.28	3.25	4.20	3.77	
4-ethyl-2-methoxy-Phenol	1.15		1.35	1.31	1.66	1.37	
Debrisoquine				0.83			
2-Methoxy-4-vinylphenol	1.82	1.02	1.99		2.34	1.43	

Appendix 2. Continued

3,7,11-trimethyl-1-Dodecanol			1.05		0.92		
Tetradecanoic acid			1.52				
Estra-1,3,5(10)-trien-17β-ol			0.59		1.40		
3-Tridecylphenol	5.29	4.16	5.68	6.01	5.70	4.67	
β-Sitosterol			0.88	1.47	1.60		
(Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl)phenol	7.25	5.34	7.15	7.22	7.58	6.42	
3-pentadecyl-Phenol	0.90	0.68			0.83	0.70	
(Z)-3-(Heptadec-10-en-1-yl)phenol	10.71	6.76	0.37		9.99	9.36	
γ-Tocopherol			0.37			0.31	

Appendix 3. Compounds identified by GC-MS from ginkgo leaf bio-oil through fast pyrolysis at 450 °C, 0.43-0.71 mm and 2.0-4.0×U_{mf}

Bio-oil composition	Area (%)					Structure
	2.0 U _{mf}	2.5 U _{mf}	3.0 U _{mf}	3.5 U _{mf}	4.0 U _{mf}	
2-Cyclopenten-1-one	0.37		0.42	0.49	0.38	
p-Xylene	0.39	0.43	0.44	0.49	0.30	
2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	0.35	0.35	0.44	0.49	0.48	
5-methyl-2-Furancarboxaldehyde	0.26	0.47	0.33			
Phenol	5.50	5.65	5.43	5.05	5.86	
Phenyl-β-D-glucoside			0.46			
1-methyl-4-(1-methylethyl)-Cyclohexene	0.46		0.37			
3-methyl-1,2-Cyclopentanedione		0.59			0.61	
3-methyl-Phenol	0.96	0.94		1.06	1.10	
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one			0.34	0.33	0.33	

Appendix 3. Continued

p-Cresol	2.46	2.27	2.72	2.44	2.59	
2-methoxy-Phenol	2.23	2.20	2.24	1.92	1.83	
4-ethyl-Phenol	3.20	3.03	3.80	3.61	4.18	
Creosol	0.86	0.79	0.82	0.81	0.84	
Catechol	2.73	2.70	1.82	1.73	1.68	
4-Vinylphenol	3.89	4.41	5.28	3.96	4.40	
4-ethyl-2-methoxy-Phenol	1.35	1.50	1.35	1.73	1.83	
2-Methoxy-4-vinylphenol	1.78	1.99	1.99	1.86	1.89	
Cumanin	0.59	0.59		0.29	0.74	
Tetradecanoic acid		1.38		1.37		
Estra-1,3,5(10)-trien-17β-ol		2.54				
3,7,11-trimethyl-1-Dodecanol	1.18		1.05	1.05	1.05	
13-Heptadecyn-1-ol					1.50	
3-Tridecylphenol	5.39	4.88	5.68	4.97	4.24	
β-Sitosterol	1.66		0.88	0.53	0.78	
(Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl)phenol	6.52	6.09	6.46	6.46	5.39	
3-pentadecyl-Phenol	0.73	0.72	0.73	0.73	0.65	
2-hydroxy-5,6-epoxy-15-methyl-Pregan-20-one	0.30	0.42	0.76		0.30	
(Z)-3-(Heptadec-10-en-1-yl)phenol	8.87	8.74	9.65	9.65	8.70	
γ-Tocopherol	0.37	0.34	0.48	0.48	0.41	