



การศึกษาจลนพลศาสตร์และกระบวนการไพโรไลซิสของกะลาปาล์ม และทะลายปาล์มเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพ

Kinetic study and pyrolysis of palm kernel shell (PKS) and palm empty fruit bunches (EFB) for bio-oil production

ญาณิศา ฉันทานุมิติ¹ วรศักดิ์ เพชรวโรทัย² และ นิรันุช ภู่อันติ^{1*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

²ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

*Corresponding Author, E-mail: neeranuch.p@psu.ac.th

Received: 29 September 2018 | Revised: 13 February 2019 | Accepted: 31 May 2019

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี พฤติกรรมทางความร้อนและจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสสำหรับกะลาปาล์ม (PKS) และทะลายปาล์ม (EFB) ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน นอกจากนี้ศึกษา น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง พบว่ากะลาปาล์มมีปริมาณสารระเหย ปริมาณองค์ประกอบคาร์บอนและค่าความร้อนที่สูงกว่าทะลายปาล์มแต่มีปริมาณออกซิเจนและเถ้าที่น้อยกว่า จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าการสลายตัวเกิดขึ้น 3 ช่วง คือ การกำจัดน้ำ การสลายตัวขององค์ประกอบหลัก ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลสและลิกนิน และการสลายตัวอย่างช้าๆของสารประกอบคาร์บอน เมื่อนำข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบหลักดังกล่าว มาวิเคราะห์ทางด้านจลนพลศาสตร์ด้วยวิธีการของ Flynn-Wall-Ozawa (FWO) และ Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) พบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีค่าใกล้เคียงกันในช่วง 232-237 กิโลจูลต่อโมล และผลการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ทั้งสองวิธีการให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน น้ำมันชีวภาพที่ผลิตจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) พบสารประกอบในกลุ่มอะโรมาติก อะลิฟาติก กรดไขมัน สารประกอบที่มีออกซิเจนและไนโตรเจน โดยน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มพบสารกลุ่มกรดไขมันเป็นหลัก ในขณะที่น้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มมีสารกลุ่มอะโรมาติกเป็นหลัก จากการศึกษาเบื้องต้นกะลาปาล์มและทะลายปาล์มเป็นแหล่งชีวมวลที่มีศักยภาพในการประยุกต์ใช้งานด้านพลังงานและน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิสสามารถใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตสารเคมีหรืออาจมีการปรับปรุงเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทางการค้าได้

ABSTRACT

This research investigated the chemical composition, thermal behavior and kinetics of the pyrolysis process of palm kernel shell (PKS) and palm empty fruit bunches (EFB), which are the wastes from the oil palm industries. The chemical composition of bio-oil produced by pyrolysis process with the fixed bed reactor was also studied. The result showed that PKS had higher content of volatile matter, carbon content and calorific value; while, it had

lower oxygen content and ash content than those of EFB. The thermal behavior obtained from TGA at heating rate of 20 °C/min showed that there were three steps of thermal degradation of both PKS and EFB. The first step involved the moisture evaporation and thermal degradation of main decompositions (cellulose, hemicellulose and lignin) was in the second step. The last step was the slow decomposition of carbonaceous material. The activation energies of both sample were analyzed by Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method presented in the same range (232-237 kJ/mol) without difference between two methods. Bio-oil produced from the pyrolysis process at 500 °C was analyzed by GC/MS. These bio-oil consisted of aromatic, aliphatic, fatty acid, oxygenated and nitrogenated compounds. The fatty acids were the main compound found in bio-oil from EFB; while, aromatic hydrocarbons were the major product in bio-oil from PKS. Therefore, PKS and EFB have potential for energy application and the pyrolysis oil is considered as a chemical source and can be upgraded to commercial fuels.

คำสำคัญ: กะลาปาล์ม จลนพลศาสตร์ ทะลายปาล์ม ไพโรไลซิส

Keywords: Palm kernel shell, Kinetics, Palm empty fruit bunches, Pyrolysis

บทนำ

พลังงานมีบทบาทสำคัญต่อกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ รวมทั้งการพัฒนาประเทศและความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี ปัจจุบันมีการใช้พลังงานและการผลิตพลังงานหลากหลายรูปแบบ เชื้อเพลิงฟอสซิลในรูปของถ่านหิน น้ำมันและก๊าซธรรมชาติมีบทบาทสำคัญต่อตลาดพลังงานในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา จนถึงปัจจุบัน แต่การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมากมาย เช่น มลพิษทางอากาศ เนื่องจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลจะปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) แก๊สซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) และแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ส่งผลกระทบต่อภาวะเรือนกระจกหรือภาวะโลกร้อนและทำให้เกิดฝนกรด จึงทำให้มีการศึกษา ค้นคว้า วิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนต่างๆ ซึ่งเป็นพลังงานทางเลือก เพื่อการพัฒนาที่ยั่งยืน เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุดและมีประสิทธิภาพ พลังงานชีวมวลถือเป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนที่มีอยู่ทั่วโลกและได้มีการใช้อย่างกว้างขวาง (Chen et al., 2012) ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีทั้งพืชและเศษเหลือทิ้งจากภาคเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม เช่น เศษไม้ ฟางข้าว แกลบ กะลาปาล์มและทะลายปาล์ม โดยชีวมวลเหล่านี้เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ หากมีการผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีเหมาะสมถือเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง

ในประเทศไทยปาล์มน้ำมันถือเป็นพืชน้ำมันที่สำคัญที่สุดในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากมีการนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอย่างหลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมอาหาร เพื่อผลิตมาการ์น น้ำมันปรุงอาหารหรือทำขนมหวาน อุตสาหกรรมเพื่อผลิตสินค้าโภคภัณฑ์ เช่น เครื่องสำอาง สบู่ และเทียน หรือใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงทดแทนเพื่อผลิตไบโอดีเซล โดยประเทศไทยเป็นประเทศที่ผลิตน้ำมันปาล์มรายใหญ่เป็นอันดับสามของโลก รองจากประเทศอินโดนีเซียและมาเลเซีย วัสดุเศษเหลือจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม เช่น กะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีปริมาณมาก อีกทั้งชีวมวลเหล่านี้มีสมบัติ เช่น ปริมาณคาร์บอนและค่าความร้อนใกล้เคียงกับไม้ (Somporn et al., 2009) เป็นที่น่าสนใจเพื่อนำมาผลิตพลังงาน กะลาปาล์มและทะลายปาล์มเป็นชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic material) ซึ่งประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยชีวมวลต่างๆ จะมีปริมาณขององค์ประกอบแตกต่างกันออกไป ส่งผลให้ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลแต่ละชนิดแตกต่างกัน (Yu et al., 2017; Yeo et al., 2019)

กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการแตกตัวของชีวมวลด้วยกระบวนการทางเคมีความร้อนภายใต้สภาวะที่ไร้ออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น น้ำมันชีวภาพ (bio-oil), ถ่านชีวภาพ (bio-char) และแก๊สที่ไม่ควบแน่น (non-condensable gas) น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสมีศักยภาพที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิง (fuel) หรือสารเคมีที่จะใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นใน

กระบวนการผลิตต่างๆ โดยองค์ประกอบทางเคมีขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวลที่ใช้และสถานะในกระบวนการผลิต ซึ่งน้ำมันชีวภาพจากชีวมวลกะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีธาตุองค์ประกอบไนโตรเจนและซัลเฟอร์น้อย เมื่อเทียบกับน้ำมันปิโตรเลียมทำให้การเผาไหม้น้ำมันชีวภาพเกิดแก๊สพิษที่น้อย (Czernik et al., 2004; Kabir et al., 2017; Islam et al., 1999)

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน และจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสมีความสำคัญใช้เพื่อเป็นข้อมูลในการออกแบบและการควบคุมระบบการผลิตในทางอุตสาหกรรม เช่น อัตราการให้ความร้อน ชนิดของแก๊สที่ใช้ อัตราการไหลของแก๊สและอุณหภูมิ (Biswas et al., 2018; Chaia et al., 2018; Onsree et al., 2018) ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อเทียบกับเวลา แสดงถึงต้นทุนและความคุ้มค่าของกระบวนการผลิต การศึกษาจลนพลศาสตร์ของกะลาปาล์มและทะลายปาล์มด้วยวิธี FWO และ KAS มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่แตกต่างกัน สำหรับกะลาปาล์มอยู่ในช่วง 130.04-270.00 kJ/mol และสำหรับทะลายปาล์มมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์อยู่ในช่วง 130.04-235.59 kJ/mol (Lee et al., 2017; Ma et al., 2015) เนื่องจากองค์ประกอบหลัก เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของกะลาปาล์มและทะลายปาล์มยังมีศักยภาพสำหรับนำมาใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นหรือนำไปปรับปรุงคุณภาพเพื่อใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง (Sulaiman et al., 2011)

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาองค์ประกอบพื้นฐานและพฤติกรรมทางความร้อนของกะลาปาล์มและทะลายปาล์ม โดยตัวอย่างทั้งสองจะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetry ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5, 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียสและนำช่วงการย่อยสลายที่ 125-600 องศาเซลเซียสมาคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกระบวนการไพโรไลซิสด้วยวิธี Flynn-Wall-Ozawa (FWO) และวิธี Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเตาปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งได้นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometry เพื่อศึกษาหาองค์ประกอบทางเคมี

วิธีการดำเนินการวิจัย

การศึกษาสมบัติของวัสดุตั้งต้น

วัสดุเหลือทิ้งกะลาปาล์ม (PKS) และทะลายปาล์ม (EFB) จากโรงงานน้ำมันปาล์ม (บริษัทน้ำมันพืชบริสุทธิ์ บ้านพรุ จำกัด อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา) นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อลดปริมาณความชื้น หลังจากนั้นทำการย่อยด้วยเครื่องปั่นและร่อนด้วยตระแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร นำมาวิเคราะห์ข้อมูลพื้นฐาน ได้แก่ การวิเคราะห์หาองค์ประกอบเชิงประมาณของชีวมวลซึ่งประกอบไปด้วย ความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงตัวและเถ้า ด้วยเครื่อง Thermo-gravimetric analyzer (TGA7, Perkin Elmer, USA) โดยให้ความร้อนจาก 50 ถึง 110 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยให้อุณหภูมิคงที่ไว้ที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนจาก 110 ถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและให้อุณหภูมิคงที่ไว้ที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน เพื่อให้เกิดการเผาไหม้ส่วนของคาร์บอนคงตัวออกจากระบบจะเหลือน้ำหนักในส่วนของเถ้าไว้ เพื่อให้คำนวณปริมาณของเถ้าจากกราฟ TGA และวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบ ได้แก่ ธาตุไนโตรเจน คาร์บอน ไฮโดรเจน ซัลเฟอร์และออกซิเจนด้วยเครื่อง CHNS-O Analyzer (CE Instrument Flash EA 1112 Series, Thermo Quest, Italy) โดยเทคนิค Dynamic Flash Combustion วิเคราะห์ค่าความร้อนสูง (HHV) ได้จากสมการที่ (1) (Sokhansanj et al., 2011)

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 0.35X_C + 1.18X_H + 0.10X_S - 0.02X_N - 0.10X_O - 0.02X_{\text{ash}} \quad (1)$$

โดย X_C , X_H , X_S , X_N , X_O , X_{ash} คือ ร้อยละของคาร์บอน ไฮโดรเจน ซัลเฟอร์ ไนโตรเจน ออกซิเจนและเถ้า ในตัวอย่างตามลำดับ

พฤติกรรมทางความร้อนและจลนพลศาสตร์

พิจารณาพฤติกรรมการสลายตัวเชิงความร้อนของกะลาปาล์ม (PKS) ทะลายปาล์ม (EFB) และองค์ประกอบหลัก (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน) โดยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA7, Perkin Elmer, USA) โดยนำสารตั้งต้นปริมาณ 9-12 มิลลิกรัม ให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส

ไนโตรเจน ที่อัตราการให้ความร้อน 5 10 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที ส่วนการศึกษาจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิส อาศัยข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 125-600 องศาเซลเซียส มาใช้ในการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ด้วยวิธีการของ Flynn-Wall-Ozawa (FWO) และ Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

วิธี Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ทำการพล็อตกราฟระหว่าง $\ln\beta$ เทียบกับ $1/T$ และคำนวณค่า E_a ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{0.0048AE_a}{g(\infty)R} \right] - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

วิธี Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ทำการพล็อตกราฟระหว่าง $\ln\beta/T^2$ เทียบกับ $1/T$ และคำนวณค่า E_a ดังแสดงในสมการที่ (3)

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{g(\infty)E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

α คือ การเปลี่ยนแปลงของมวลสาร

β คือ อัตราการให้ความร้อน (องศาเซลเซียสต่อ นาที)

t คือ เวลา (วินาที)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

A คือ Pre-exponential factor (วินาที⁻¹)

R คือ ค่าคงที่แก๊สมีค่าเท่ากับ 8.314 จูล-โมล⁻¹-เคลวิน⁻¹

กระบวนการไพโรไลซิสและการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ

กระบวนการไพโรไลซิสศึกษาโดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ทำการชั่งชีวมวล 6.00±0.01 กรัม ใส่ลงในภาชนะบรรจุสารให้ตัวอย่างสารกระจายอย่างสม่ำเสมอจากนั้นนำเข้าเตาปฏิกรณ์ ทำการกำจัดออกซิเจนในระบบโดยการแทนที่ด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ไหลเข้าสู่ช่องว่างในเตาด้วยอัตราการไหล 400 มิลลิลิตรต่อ นาที เป็นเวลา 10 นาที ก่อนเริ่มกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการรอให้อุณหภูมิลดลงจึงทำการเก็บผลิตภัณฑ์และนำน้ำมันที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) อุณหภูมิที่หัวฉีดของ GC คือ 260 องศาเซลเซียส (Mode: Split 1:20 ที่เวลา 1 นาที) อุณหภูมิเริ่มต้นของเครื่อง 50 องศาเซลเซียส คงไว้เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนไปถึง 260 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้

ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อ นาที คงไว้เป็นเวลา 2 นาที คอลัมน์ที่ใช้คือ TR-WaxMS มีความยาว 30 เมตร พิล์มหนา 0.25 ไมโครเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร อัตราไหลของแก๊สฮีเลียม 1 มิลลิลิตรต่อ นาที สภาวะสำหรับ Mass spectrometry อุณหภูมิของแหล่งไอออน 240 องศาเซลเซียส transfer line 260 องศาเซลเซียส ทำการศึกษาในช่วง 35-500 amu และ ระยะเวลาชะลอตัวทำลาย 5 นาที

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

คุณลักษณะทางเคมีของวัสดุตั้งต้น

จากตารางที่ 1 กะลาปาล์มและทะเลลายปาล์มมีปริมาณความชื้น 4.10 และ 4.81 wt.% ตามลำดับ ปริมาณความชื้นถือเป็นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างมากในการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานหากมีมากเกินไปจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของการถ่ายเทความร้อนลดลง ทำให้ปริมาณความร้อนต่อ กิโลกรัมของชีวมวลลดลง ทั้งยังช่วยลดการเจริญเติบโตของเชื้อราหรือจุลินทรีย์อีกด้วย ซึ่งตามรายงานโดยทั่วไปชีวมวลมีปริมาณความชื้นไม่เกิน 10 wt.% (Sulaiman et al., 2011) ผลการวิเคราะห์พบว่ากะลาปาล์มและทะเลลายปาล์มมีปริมาณสารระเหยเท่ากับ 72.96 และ 69.97 wt.% ตามลำดับ กะลาปาล์มมีปริมาณไอรระเหยสูงกว่าทะเลลายปาล์มเล็กน้อย โดยปริมาณไอรระเหยที่สูงจะส่งผลต่อการนำไปผลิตเชื้อเพลิงประเภทน้ำมันชีวภาพ ปริมาณคาร์บอนคงตัวที่สูงจะส่งผลต่อการผลิตถ่านชีวภาพ ซึ่งสามารถใช้เป็นถ่านเชื้อเพลิงสำหรับให้ความร้อนหรือเพื่อผลิตวัสดุอัดแข็ง (Azharul et al., 2017; Devi et al., 2015) โดยกะลาปาล์มและทะเลลายปาล์มมีปริมาณคาร์บอนคงตัว 20.99 และ 18.43 wt.% ตามลำดับ และจะเห็นได้ว่าปริมาณเถ้าของกะลาปาล์ม (1.95 wt.%) มีปริมาณต่ำกว่าทะเลลายปาล์ม (6.79 wt.%) ปริมาณเถ้าที่ต่ำส่งผลให้ได้ปริมาณน้ำมันสูง (Yoo et al., 2018) อีกทั้งยังส่งผลให้น้ำมันที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Abdullah et al., 2013) จากผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบกะลาปาล์มและทะเลลายปาล์มมีปริมาณคาร์บอนเป็น 53.41 และ 41.74 wt.% ตามลำดับ ส่วนปริมาณไนโตรเจนมีน้อย (<1.20 wt.%) และซัลเฟอร์ไม่สามารถตรวจวัดได้ซึ่งถือว่าเป็นผลดี เนื่องจากส่งผลต่อการเกิดแก๊สพิษในปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงจากฟอสซิลที่มีองค์ประกอบของไนโตรเจนและซัลเฟอร์สูง (Lee et al., 2017) จากตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ

ชีวมวลประเภทอื่นๆ กะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีความเหมาะสมในการนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตพลังงานเนื่องจากปริมาณคาร์บอนค่อนข้างสูงส่งผลให้ค่าความร้อนและพลังงานที่เกิดขึ้นมีค่าสูงเมื่อเทียบกับชีวมวลอื่นๆ เช่น แกลบและไม้ (Gong

et al., 2014; Yildiz et al., 2015) รวมถึงปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์น้อยเมื่อเทียบกับถ่านหิน (Mckendry, 2002) จึงเป็นผลดีเมื่อนำมาผลิตเชื้อเพลิง

ตารางที่ 1 แสดงคุณสมบัติทางเคมีและค่าความร้อนของชีวมวลต่างๆ

คุณลักษณะทางเคมี	ชีวมวล				
	กะลาปาล์ม	ทะลายปาล์ม	แกลบ ^(a)	ไม้ ^(b)	ถ่านหิน ^(c)
การวิเคราะห์แบบประมาณ (wt.%)					
ความชื้น	4.10	4.81	7.70	7.52	8.00-12.00
สารระเหยง่าย	72.96	69.97	60.70	84.76	35.00
คาร์บอนคงตัว	20.99	18.43	16.60	14.96	57.00
ซีเถ้า	1.95	6.79	15.00	0.33	8.00
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (wt.%)					
คาร์บอน	53.41	41.74	38.50	47.10	73.10
ไฮโดรเจน	5.92	5.77	5.70	5.90	5.50
ไนโตรเจน	1.04	1.15	0.60	0.04	1.40
ซัลเฟอร์	ND	ND	0.30	0.06	1.70
ออกซิเจน	39.63 ^d	51.34 ^d	32.20	46.40	8.70
ค่าความร้อน (MJ/kg)	21.85	16.80	16.00	18.29	26.00

(a) Gong et al., 2014

(b) Yildiz et al., 2015

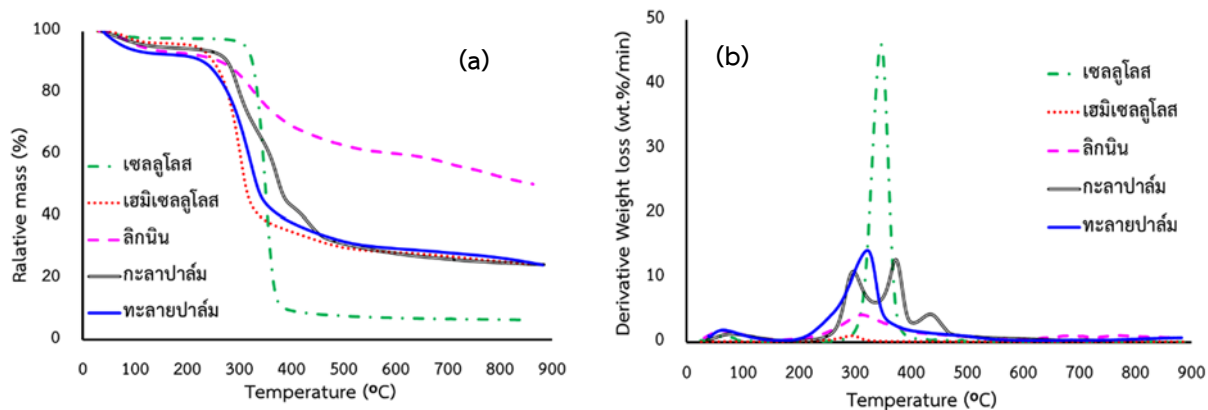
(c) Mckendry, 2002

(d) $O\% = 100 - (C + H + N + S)$ (%)

พฤติกรรมทางความร้อน

จากรูปที่ 1 แสดงกราฟ TG และ DTG ของกะลาปาล์ม ทะลายปาล์มและองค์ประกอบหลัก (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและ ลิกนิน) เห็นได้ว่าทั้งกะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีการสลายตัวเกิดขึ้น 3 ช่วง ช่วงแรกจากอุณหภูมิเริ่มต้นถึงประมาณ 125 องศาเซลเซียส มวลที่หายไปคือความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 125-600 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ องค์ประกอบหลัก คือ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลสและลิกนิน โดยเฮมิเซลลูโลสเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-350 องศาเซลเซียส เซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 270-400 องศาเซลเซียส และลิกนินสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วงกว้าง (180-600 องศาเซลเซียส) เนื่องจากมีโครงสร้างที่หลากหลายซับซ้อนและมี

เสถียรภาพทางความร้อนสูง การสลายตัวของช่วงที่ 2 ของกะลาปาล์มแสดงให้เห็นว่าการลดลงของมวลอย่างเห็นได้ชัด 3 ช่วง (230-340 330-400 และ 180-600 องศาเซลเซียส) ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวขององค์ประกอบเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และ ลิกนิน ตามลำดับ ส่วนทะลายปาล์มมีอัตราการลดลงของมวลอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส โดยมีการลดลงของมวลเห็นได้อย่างชัดเจนเพียงช่วงเดียวซึ่งเป็นการซ้อนทับกันของการสลายตัวขององค์ประกอบ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน การสลายตัวช่วงที่ 3 เป็นการสลายตัวอย่างช้าๆ ของสารประกอบประเภทคาร์บอนที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส



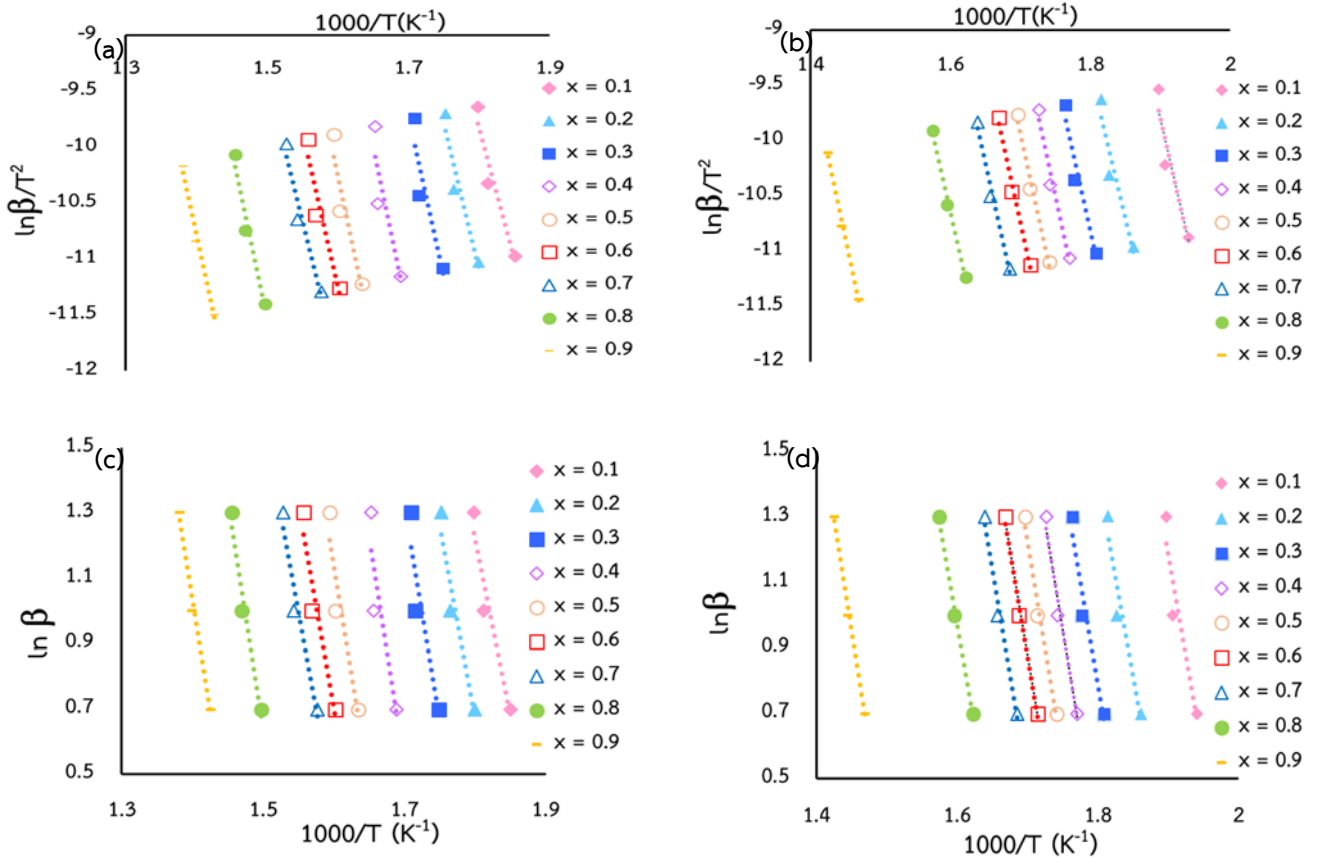
รูปที่ 1 (a) TG และ (b) DTG สำหรับเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน กะลาปาล์มและทะลายปาล์มที่อัตราให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

การศึกษาจลนพลศาสตร์

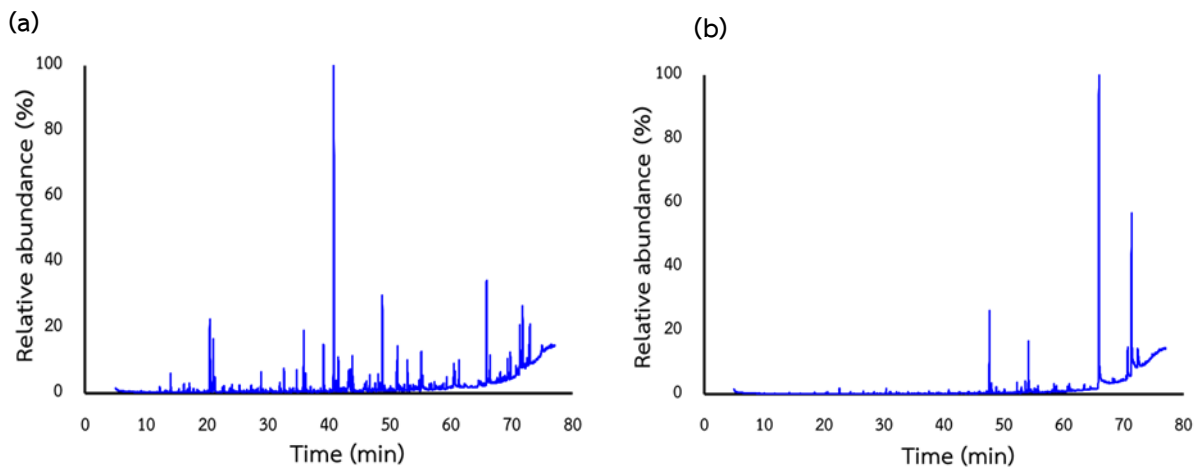
ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) จากกระบวนการไพโรไลซิสด้วยวิธี KAS และ FWO ของกะลาปาล์มและทะลายปาล์มสามารถแสดงดังรูปที่ 2 เมื่อคำนวณด้วยสมการที่ (2) และ (3) พบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 230.55-232.16 kJ/mol และ 236.06-236.75 kJ/mol ตามลำดับ นอกจากนี้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จากทั้งวิธี FWO และ KAS มีค่าใกล้เคียงกันสำหรับตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับทะลายปาล์มมีค่าอยู่ในช่วง 130.04-235.59 kJ/mol (Lee et al., 2017) และของกะลาปาล์มมีค่าอยู่ในช่วง 133.04-270.00 kJ/mol (Ma et al., 2015; Nyakuma et al., 2015) โดยค่าที่ได้แตกต่างกันทั้งนี้เนื่องจากหลายปัจจัย เช่น ปริมาณองค์ประกอบหลักของชีวมวลที่แตกต่างกันอันเนื่องมาจาก ชนิดหรือลักษณะทางภูมิประเทศที่ทำการเพาะปลูกแตกต่างกัน หรือสภาวะที่ใช้ในการทดลอง เป็นต้น ค่าพลังงานก่อกัมมันต์บ่งบอกถึงอุณหภูมิหรือระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Chen et al., 2012) เนื่องจากช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวและค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของชีวมวลกะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการใช้วัสดุผสมระหว่างทะลายปาล์มและกะลาปาล์มในการผลิตน้ำมันชีวภาพจึงมีความเหมาะสมต่อการควบคุมระบบการผลิตและยังเป็นการใช้ประโยชน์ของเศษวัสดุเหลือทิ้งโดยไม่ต้องทำการแยกออกจากกันเพื่อลดต้นทุนในส่วนการแยกวัตถุดิบ

กระบวนการไพโรไลซิส

รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Relative Abundance กับ เวลา ที่ได้จากการวิเคราะห์ GC/MS ของน้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มและทะลายปาล์ม พบว่าน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มมีการกระจายของชนิด สารประกอบน้อยกว่าน้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์ม โดย สารประกอบที่พบในน้ำมันชีวภาพ 20 ชนิดแรกตามปริมาณแสดงในตารางที่ 2 สารประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มคือ Phenol (C_6H_6O) Acetic acid ($C_2H_4O_2$) และ Palmitic acid ($C_{16}H_{32}O_2$) ส่วนทะลายปาล์มพบสารประกอบหลัก ได้แก่ Palmitic acid ($C_{16}H_{32}O_2$) 9-octadecenoic acid ($C_{18}H_{34}O_2$) และ Methyl palmitate ($C_{17}H_{34}O_2$) เมื่อทำการจัดกลุ่มสารประกอบทั้งหมดในน้ำมันชีวภาพออกเป็น 5 กลุ่ม คือ สารประกอบประเภทอะลิฟาติก ไฮโดรคาร์บอน (aliphatic hydrocarbon) อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (aromatic hydrocarbon) กรดไขมัน (fatty acid) สารมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (oxygenated compounds) และสารที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ (nitrogenated compounds) ดังรูปที่ 4 น้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มประกอบด้วยสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ กรดไขมัน สารประกอบอะลิฟาติกและสารที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในปริมาณน้อยแต่มีปริมาณสารประกอบอะโรมาติกสูงคิดเป็น 45% ขณะที่น้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มพบสารประกอบอะโรมาติกประมาณ 2% เท่านั้น โดยปริมาณอะโรมาติกในน้ำมันชีวภาพส่งผลต่อค่าความร้อนที่สูงของน้ำมันชีวภาพ (Senabut et al., 2017)



รูปที่ 2 การพล็อตกราฟเพื่อหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) จากกระบวนการไพโรไลซิสด้วยวิธี KAS สำหรับ (a) กะลาปาล์ม และ (b) ทะลายปาล์ม และวิธี FWO สำหรับ (c) กะลาปาล์ม และ (d) ทะลายปาล์ม



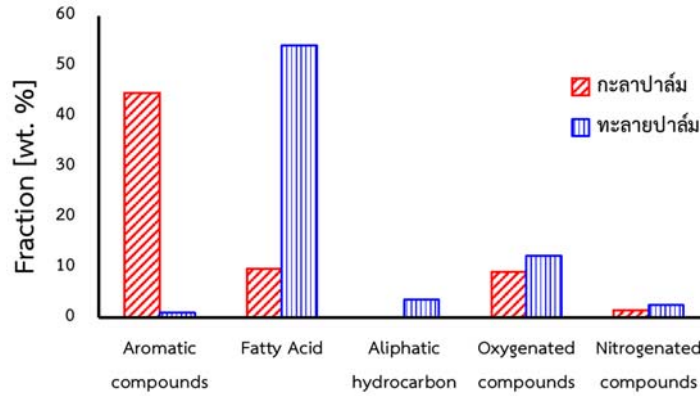
รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Relative Abundance กับ Time จากการวิเคราะห์ GC/MS ของน้ำมันชีวภาพจาก (a) กะลาปาล์ม และ (b) ทะลายปาล์ม

อะโรมาติกมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม ได้แก่ อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมพลาสติก สารเคมีในการเกษตร อุตสาหกรรมผลิตยา อุตสาหกรรมสารฆ่าเชื้อโรคและน้ำยาทำความสะอาด อุตสาหกรรมสีย้อม อุตสาหกรรม สบู่และกระดาษ เป็นต้น (Deng et al., 2013)

สำหรับน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มพบกรดไขมัน Palmitic acid และ Stearic acid ปริมาณมากถึง 55% ส่วนน้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มพบเพียง 10% ซึ่งสารประกอบดังกล่าวสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลได้ (Knothe, 2015) ขณะที่สารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบพบประมาณ 10-12%

ทั้งในตัวอย่างกะลาปาล์มและทะเลสาปาล์มซึ่งน้ำมันเชื้อเพลิง โดยทั่วไปมักไม่ต้องการให้มีปริมาณของออกซิเจนสูงเนื่องจากจะส่งผลต่อความเสถียร ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงลดลงและส่งผลต่อสภาพความเป็นกรดของน้ำมัน (Pattiya, 2018) ส่วนสารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบพบประมาณ 2-3%

ในน้ำมันชีวภาพของกะลาปาล์มและทะเลสาปาล์มซึ่งนำไปสู่การปลดปล่อยก๊าซ NOx เมื่อนำไปเผาไหม้ ดังนั้นน้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มและทะเลสาปาล์มจำเป็นต้องมีการกำจัดส่วนของออกซิเจนและไนโตรเจนออกจากร้านก่อนนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป (Du et al., 2011)



รูปที่ 4 ปริมาณสารประกอบชนิดต่างๆที่พบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของกะลาปาล์มและทะเลสาปาล์ม (wt.%)

ตารางที่ 2 ปริมาณสารประกอบที่พบในน้ำมันชีวภาพของกะลาปาล์มและทะเลสาปาล์ม (Area %)

Chemical name	Formula	Peak area(%)	
		PKS	EFB
Styrene	C ₈ H ₈	0.21	
2-Phenylpropene	C ₉ H ₁₀	0.14	
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	4.77	0.18
Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂		0.40
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄		0.20
Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.16	0.39
Phenol	C ₆ H ₆ O	16.7	0.41
2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	3.9	0.56
Methyl palmitate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂		5.94
2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O		0.78
2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃		0.56
Palmitonitrile	C ₁₆ H ₃₁ N		0.84
Methyl stearate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂		0.96
Methyl 9-cctadecenoate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	4.46	4.46
n-Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂		0.71
n-Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄		0.66
Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	4.72	31.67
Stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3.34	3.34
9-Octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2.79	18.55
Mono(2-ethylhexyl) phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2.77	

สรุปผลการวิจัย

กะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีศักยภาพที่จะนำมาใช้ในด้านพลังงานโดยกะลาปาล์มมีปริมาณความชื้นและปริมาณเถ้าต่ำกว่า แต่มีปริมาณคาร์บอนที่สูงกว่า ส่งผลให้ค่าความร้อนมากกว่า ทะลายปาล์ม พฤติกรรมการย่อยสลายทางความร้อนของกะลาปาล์มและทะลายปาล์ม แบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ การระเหยของความชื้น การย่อยสลายทางความร้อนขององค์ประกอบหลัก และการสลายตัวของสารประกอบประเภทคาร์บอน การสลายตัวช่วงที่ 2 สอดคล้องกับการสลายตัวทางความร้อนของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่วิเคราะห์ด้วยวิธีการของ Flynn-Wall-Ozawa (FWO) และ Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ของกะลาปาล์มและทะลายปาล์มมีค่าใกล้เคียงกันแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการผสมชีวมวลทั้งสองร่วมกันในกระบวนการไพโรไลซิส น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลทั้ง 2 ชนิด มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ C₈-C₂₈ โดยที่กะลาปาล์มจะพบปริมาณสารประกอบอะโรมาติกที่สูงกว่าน้ำมันชีวภาพของทะลายปาล์ม ในขณะที่น้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มพบสารประกอบจำพวกกรดไขมันเป็นจำนวนมากกว่ากะลาปาล์ม นอกจากนี้ น้ำมันชีวภาพสามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านพลังงานแล้วยังเป็นแหล่งสารเคมีมูลค่าสูงที่สำคัญอีกด้วย อย่างไรก็ตามออกซิเจนและไนโตรเจนที่เป็นส่วนประกอบในน้ำมันชีวภาพจำเป็นต้องผ่านกระบวนการกำจัดก่อนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อปรับสมบัติให้เหมาะสมและลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (สัญญาเลขที่ 1-2559-02-001) และทุนสนับสนุนการวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี

เอกสารอ้างอิง

Abdullah, N. and Sulaiman, F. (2013). The Properties of the Washed Empty Fruit Bunches of Oil Palm. *Journal of Physical Science* 24(2): 117-137.

Azharul, M., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M. And Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal

carbonization- NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management* 203: 237-244.

- Biswas, B., Singh, R., Kumar, J., Singh, R., Gupta, P., Krishna, B. B. and Bhaskar, T. (2018). Pyrolysis behavior of rice straw under carbon dioxide for production of bio-oil. *Renew Energy* 129: 686-694.
- Cai, W., Dai L. and Liu, R. (2018). Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103: 362-368.
- Chaia, J., Xu, D., Dong, A., Yu, X., Yang, Y., Bank, S.W. and Bridgwater, A.V. (2018). Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. *Renew Sust Energ. REV.* 82: 2705-2715.
- Chen, C., Ma, X. and He, Y. (2012). Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA. *Bioresource Technology* 117: 264-273.
- Chen, W.H., Kuo, P.C. (2011). Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 36: 6451-6460
- Czernik, S. and Bridgwater, A.V. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* 18: 590-598.
- Devi, P. and Saroha, A.K. (2015). Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. *Bioresource Technology* 192: 312-320.
- Du, Z., Li, Y., Wang, X., Wan, Y., Chen, Q., Wang, C., Lin, X., Liu, Y., Chen, P. and Ruan, R. (2011). Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. *Bioresource Technology* 102: 4890-4896.
- Gong, X., Zhang, B., Zhang, Y., Huang, Y. and Xu, M. (2014). Investigation on Pyrolysis of Low Lipid Microalgae *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella salina*. *Energy Fuels* 28: 95-103.
- Islam, M.N., Zailani, R. and Ani, F.N. (1999). Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterization. *Renewable Energy* 17: 73-84.
- Kabir, G. and Hameeda, B.H. (2017). Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to highgrade bio-oil and bio-chemicals. *Renew Sust Energ Rev.* 70: 945-967.

- Knothe, G. (2015). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86: 1059-1070.
- Lee, X.J., Lee, L.Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S. and Kiat-Ng, H. (2017). Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Bioresource Technology* 236: 155-163.
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B. and Zhang, Q. (2015). Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. *Energy Convers Manage.* 89: 251-259.
- Manya, J.J., Velo, E. and Puigjaner, L. (2003). Kinetics of Biomass Pyrolysis: A reformulated three- parallel- reactions model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42: 434-441.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 83: 37-46.
- Nyakuma, B. B., Ahmada, A., Joharia, A., Abdullaha, T. T. A., Oladokuna, O. and Aminub, D.Y. (2015). Non-Isothermal Kinetic Analysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch Pellets by Thermogravimetric Analysis. *Chemical Engineering Transactions* 45: 1327-1332.
- Onsreea, T., Tippayawonga, N., Zhengb, A. and Lib, H. (2018). Pyrolysis behavior and kinetics of corn residue pellets and eucalyptus wood chips in a macro thermogravimetric analyzer. *Case studies in thermal engineering* 12: 546-556.
- Papari, S. and Hawboldt, K. (2015). A Review on the Pyrolysis of Woody Biomass to Bio-Oil: Focus on Kinetic Models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52: 1580-1595.
- Pattiya, A. (2018). 1 - Fast pyrolysis. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications* 3-28.
- Senabut, J., Pinchaimoon, a. and Srithiang, K. (2017). The Improvement in quality of fuel oil by pyrolysis of polypropylene using of an amorphous silica catalyst made from rice husk. *Industrial Technology Lampang Rajabhat University Journal* 10(2): 12-23. (in Thai)
- Sokhansanj, S. (2011). Oak Ridge National Laboratory. *Biomass Energy Data Book*.
- Somporn Pleanjai, S. and Gheewala, S.H. (2009). Full chain energy analysis of biodiesel production from palm oil in Thailand. *Applied Energy* 86: 209-214.
- Somporn Pleanjai, S. and Gheewala, S.H. (2009). Full chain energy analysis of biodiesel production from palm oil in Thailand. *Appl Energy*. 86: 209-214.
- Sulaiman, F. and Abdullah, N. (2011). Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches. *Energy* 36: 2352-2359.
- Xiong, Z., Wang, Y., Syed-Hassan, S., Hu, X., Han, H., Su, S., Xu, K., Jiang, Long., Guo, J., Berthold, E., Hu, S. and Xiang, J. (2018). Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis. *Energy Convers Manag.* 163: 420-442.
- Yu, j., Paterson, n., Blamey, j. and Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel* 191: 140-149.
- Yeo, J.Y., Chin, B.L.F., Tan, J.K. and Loh, Y.S. (2019). Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. *J Energy Inst.* 92: 27-37.
- Yildiz, G., Ronssea, F., Venderbosch, R., Duren, R.V., Kersten, S.R.A. and Prinsa, W. (2015). Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood *Appl Catal B-Environ.* 168-169: 203-211.
- Yoo, H.M., Seo, Y.C., Park, S.W., Kang, J.J., Choi, H.S. and Oh, C.H. (2018). Removal Effect of Ash and Metallic Species by Washing from Empty Fruit Bunch Byproducts in Palm Mills on Pyrolytic Characteristics to Produce Bio-Crude Oil. *Waste and Biomass Valorization* 9: 491-502.

