

จลนพลศาสตร์ของการทอริแฟคชันชีวมวลเปลือกแข็ง

Torrefaction Kinetics for Solid Shell Biomass

สุภาภรณ์ กลิ่นเกษร และ คณิต มานะทุระ *

Supaporn Klinkeson and Kanit Manatura *

Received: 11 February 2021, Revised: 29 April 2021, Accepted: 14 May 2021

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการจำลองจลนพลศาสตร์สองชั้นของเปลือกแมคคาเดเมียจากการปรับสภาพทางความร้อน ด้วยกระบวนการทอริแฟคชัน โดยใช้การวิเคราะห์ทางเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน โดยใช้ผงเปลือกแมคคาเดเมีย ทำการทอริแฟคชันที่ 3 อุณหภูมิ ได้แก่ 280, 290 และ 300 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 60 นาที ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ผลวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าเปลือกแมคคาเดเมียมีการสลายตัวทางความร้อนอยู่ 4 ช่วง ช่วงแรกเกี่ยวกับการไล่ความชื้นของชีวมวล ช่วงที่สองเกี่ยวกับการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส ช่วงที่สามและช่วงที่สี่เกี่ยวกับการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนิน ตามลำดับ ผลผลิตเชิงมวลของเปลือกแมคคาเดเมียที่ผ่านการปรับสภาพมีค่าร้อยละ 57.23 ถึง 72.74 อัตราส่วนโดยอะตอมของ H/C และ O/C มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิทอริแฟคชันสูงขึ้นซึ่งส่งผลให้ค่าความร้อนสูงขึ้น แบบจำลองจลนพลศาสตร์สองชั้นของเปลือกแมคคาเดเมียแสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ระหว่าง 31.72 ถึง 78.73 กิโลจูลต่อโมล โดยมีค่า R^2 อยู่ในช่วง 0.74 ถึง 0.98 แบบจำลองจลนพลศาสตร์นี้สามารถช่วยในการทำนายการสลายตัวสำหรับชีวมวลเปลือกแข็งในช่วงทอริแฟคชันได้

คำสำคัญ: จลนพลศาสตร์, เปลือกแมคคาเดเมีย, ทอริแฟคชัน, เทอร์โมกราวิเมตริก, พลังงานชีวมวล

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ กำแพงแสน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน จังหวัดนครปฐม 73140

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering at Kamphaeng Saen, Kasetsart University, Kamphaeng Saen Campus, Nakhon Pathom 73140, Thailand.

* ผู้รับผิดชอบประสานงาน ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (Corresponding author, e-mail): kanitmana@gmail.com Tel: 06 2638 8729

ABSTRACT

This research aims to study two-consecutive kinetics model for torrefaction process of macadamia shell which was conducted by thermogravimetric analysis using the thermal analyzer, at temperature of 280, 290 and 300° C for 60 minutes, the heating rate 20°C/min under nitrogen environment. Results showed four steps of thermal degradation of the torrefied macadamia shell. The first step involved moisture evaporation of the biomass, the second step related to thermal degradation of hemicellulose. The third and the final step were thermal degradation of cellulose and lignin. The mass yield of torrefied macadamia shell was 57.23% to 72.74%. The atomic H/C and O/C ratios decreased when the torrefaction temperature increased. This affected increasing of heating value. The two-consecutive kinetics model showed that the activation energy was between 31.72 and 78.73 kJ/mol with R^2 in the range of 0.74-0.98. It can be proposed that the model is fit to predict the decomposition of solid biomass shell from torrefaction.

Key words: kinetic, macadamia shell, torrefaction, thermogravimetric, biomass energy

บทนำ

ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานชีวภาพที่มีปริมาณมาก (Chen *et al.*, 2015) โดยถ่านชีวภาพเป็นทางเลือกที่มีแนวโน้มทดแทนถ่านซาร์ที่มีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่สูงในช่วงการเผาไหม้เมื่อเทียบกับน้ำมันและก๊าซธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม เชื้อเพลิงชีวมวลที่เป็นของแข็งส่วนมากมักไม่ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเนื่องจากลักษณะทางธรรมชาติของเชื้อเพลิงเอง เช่น มีการดูดความชื้นและมีความชื้นสูง ความหนาแน่นโดยรวมต่ำ ค่าความร้อนต่ำ ความสามารถในการบดไม่ดี มีลักษณะความเป็นเนื้อเดียวกันและความต้านทานต่อการย่อยสลายทางชีวภาพต่ำ (Peduzzi *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015; Isemin *et al.*, 2017) ชีวมวลประเภทถั่วเปลือกแข็งเป็นชีวมวลประเภทหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเป็นอย่างยิ่งเนื่องจากในปัจจุบันผู้บริโภคนิยมรับประทานถั่วเปลือกแข็งมากขึ้นซึ่งเป็นแหล่งโปรตีนและไขมันที่ดีต่อสุขภาพ การบริโภคถั่วเปลือกแข็งวันละ 28 กรัม เป็นประจำทุก

วันจะช่วยลดความเสี่ยงโรคหัวใจและลดระดับคอเลสเตอรอลได้มากกว่าร้อยละ 30 จึงส่งผลให้ปริมาณความต้องการการบริโภคถั่วเปลือกแข็งเพิ่มขึ้น (Ros, 2010) สำหรับประเทศไทยโดยเฉพาะทางภาคเหนือ ชีวมวลประเภทถั่วเปลือกแข็งถือเป็นพืชเศรษฐกิจทางเลือกใหม่และมีการปลูกจำนวนมาก เช่น ถั่วแมคคาเดเมีย ถั่วเม็ดมะม่วงหิมพานต์ ถั่วพิชตาชิโอ และ ถั่ววอลนัท เป็นต้น

แมคคาเดเมีย (Macadamia) เป็นไม้ยืนต้นจำพวกหนึ่งที่อยู่ในวงศ์ Protaceae มีชื่อวิทยาศาสตร์คือ *Macadamia Integrifolia* แมคคาเดเมียเป็นถั่วเปลือกแข็ง เนื้อในแมคคาเดเมียสามารถนำมารับประทานหรือแปรรูปเป็นน้ำมันแมคคาเดเมียและโลชั่นแมคคาเดเมียได้ ปัจจุบันพื้นที่ปลูกแมคคาเดเมียในประเทศไทยมีกว่า 10,000 ไร่ และให้ผลผลิตเฉลี่ย 300-700 กิโลกรัม/ไร่ ทำให้เกิดวัสดุเหลือทิ้งจากการผลิตแมคคาเดเมียเป็นจำนวนมาก (Wanitadisak, 2005) และยากต่อการสลายตัวตามธรรมชาติเนื่องจากลักษณะของแมคคาเดเมียมีเปลือก

ที่แข็งและหนาส่งผลให้ยากต่อการจัดการของเสียดังกล่าว

ดังนั้น ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการต่อยอดเปลือกแมคคาเดเมียมาใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิงแข็งด้วยวิธีการแปรรูปให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงอัดเม็ดและทำการปรับปรุงสภาพโดยกระบวนการทอริแฟคชัน ซึ่งกระบวนการทอริแฟคชันเป็นกระบวนการหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากเนื่องจากสามารถปรับสภาพชีวมวลเพื่อผลิตเชื้อเพลิงคล้ายถ่านชาร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Chen *et al.*, 2021)

การทอริแฟคชัน (Torrefaction) คือ การแปลงสภาพชีวมวลเชิงเคมี - ความร้อน ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนที่ความดันบรรยากาศ โดยมีจุดประสงค์หลักคือ กำจัดความชื้นและสารระเหยง่ายบางส่วนออกจากชีวมวล (Coubert *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2021) ระหว่างการทอริแฟคชันจะเกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลสบางส่วน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้แบ่งเป็น 3 กลุ่ม คือ ของแข็งของเหลว และก๊าซ โดยของแข็งจะมีมวลเหลือหลังจากกระบวนการประมาณร้อยละ 70 ของมวลเริ่มต้น โดยมวลที่หายไปร้อยละ 30 จะอยู่ในรูปของก๊าซและสารระเหย (Bergman, 2005) ชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันนั้นมีความร้อนสูงขึ้นเมื่อเทียบกับชีวมวลที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ ผลผลิตเชิงมวลโดยทั่วไปอยู่ระหว่างร้อยละ 60 ถึง 90 (Bach and Skreiberg, 2016)

ในการออกแบบและควบคุมการทอริแฟคชันจำเป็นต้องทราบถึงลักษณะของตัวแปรสำคัญต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ระยะเวลา อัตราการให้ความร้อน ชนิดของแก๊สที่ใช้และอัตราการไหลของแก๊ส (Eseyin *et al.*, 2015) ตัวแปรดังกล่าวจะมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ เพื่อประหยัดเวลาและต้นทุนในการสร้างอุปกรณ์ในการปรับสภาพ การจำลอง

ลักษณะการสลายตัวทางความร้อนหรือจลนพลศาสตร์จึงมีความสำคัญ ในการศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวของเชื้อเพลิงที่ต้องการปรับสภาพ โดยทั่วไปมักใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์สำหรับการสลายตัวของชีวมวลซึ่งเป็นการศึกษาบนพื้นฐานการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยานิยามจากลำดับของการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยกลไกนี้มีบทบาทสำคัญสำหรับการทำนายการสูญเสียมวลของชีวมวลตามปฏิกิริยาการสลายตัวประกอบด้วย 1) แบบจำลองหนึ่งขั้น (One-step model) แสดงดังภาพที่ 1ก) เป็นแบบจำลองอย่างง่ายที่มีการสลายตัวของชีวมวลเป็นถ่านชาร์ (Char) และสารระเหย (Volatiles) จากงานวิจัยต่างๆ (Guo and Lua, 2001; Yu *et al.*, 2008) ซึ่งให้เห็นว่าการทำนายการสลายตัวของแบบจำลองนี้จะคลาดเคลื่อนจากข้อมูลการทดลองจริงโดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากไม่ได้พิจารณาการเกิดสารตัวกลาง (Intermediates) ซึ่งสารตัวกลางคือชีวมวลแห้งที่หลงเหลือจากการไล่ความชื้น 2) แบบจำลองสองขั้นตอน (Two-step consecutive-reaction model) แสดงดังภาพที่ 1ข) กลไกสองขั้นตอนนี้จะเริ่มจากชีวมวลดิบ สลายตัวเป็นสารตัวกลาง และสารระเหยเบื้องต้น (Volatiles 1) ได้แก่ ความชื้น ส่วนสารตัวกลางก็จะสลายตัวเป็นถ่านชาร์ และสารระเหยขั้นที่สอง (Volatiles 2) ในช่วงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส (Bui *et al.*, 2015)

Saeun (2014) ศึกษาเกี่ยวกับการสลายตัวของซังข้าวโพด ใบและยอดอ้อย ทางปาล์มและฟางข้าว โดยใช้แบบจำลองหนึ่งและสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 250, 260, 270, 280 และ 290 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที พบว่าแบบจำลองสองขั้นตอนให้ผลสอดคล้องกับข้อมูลจากการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) มากกว่าแบบจำลองหนึ่งขั้นตอน โดยแบบจำลองนี้

สามารถใช้ทำนายพฤติกรรมของการสลายตัวด้วยกระบวนการทอริแฟกชันได้ Nguyen *et al.* (2020) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการทอริแฟกชันจากกากตะกอนน้ำเสียโดยวิเคราะห์ TGA สร้างแบบจำลองสองขั้นตอนและแสดงผลการทำนายการกระจายตัวของของแข็ง พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส กากตะกอนน้ำเสียได้เปลี่ยนสถานะเป็นถ่านอย่างสมบูรณ์ Knapczyk *et al.* (2021) พัฒนาแบบจำลองการสลายตัวสองขั้นตอนของการทอริแฟกชันในเตาปฏิกรณ์ของซังข้าวโพดอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 220, 260 และ 300 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 120 นาที พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส เกิดการไล่ความชื้นที่พื้นผิวของชีวมวล ขณะที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200 องศาเซลเซียสขึ้นไปเป็นการทอริแฟกชันซึ่งเกิดการลดลงของมวลชีวมวลอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดจากการสลายตัวของเอมิเซลลูโลสเป็นส่วนใหญ่

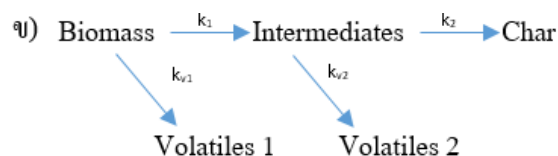
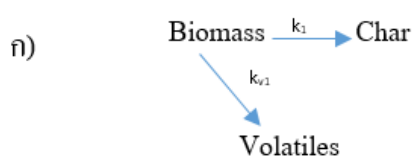
จากการทบทวนวรรณกรรมข้างต้นพบว่า มีการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการทอริแฟกชันเกี่ยวกับชีวมวลทั่วไปอยู่จำนวนหนึ่ง อย่างไรก็ตาม การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการทอริแฟกชันชีวมวลเปลือกแข็งยังมีค่อนข้างจำกัด ซึ่งพฤติกรรมของการสลายในช่วงทอริแฟกชันระหว่างชีวมวลทั่วไปและชีวมวลเปลือกแข็งย่อมมีความแตกต่างกันรวมถึงวัสดุเหลือทิ้งจากชีวมวลเปลือกแข็ง ซึ่งมีปริมาณมากมีความเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกหนึ่งสำหรับประเทศไทยในการเพิ่มความมั่นคงทางด้านพลังงาน ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสลายตัวของเปลือกแมคคาเดเมียภายใต้กระบวนการทอริแฟกชันโดยอาศัยแบบจำลองจลนพลศาสตร์สอง

ขั้นตอนเพื่อทำนายการสูญเสียมวลจากการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก ที่อุณหภูมิ 280, 290 และ 300 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 60 นาที ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งผลจากการศึกษาคาดว่าจะจะเป็นประโยชน์ในการออกแบบและควบคุมกระบวนการทอริแฟกชันสำหรับชีวมวลเปลือกแข็ง

วิธีดำเนินการวิจัย

1. แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการทอริแฟกชัน

การทอริแฟกชันเกิดขึ้นระหว่าง 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส โดยที่เอมิเซลลูโลสเป็นส่วนที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในช่วงการทำปฏิกิริยา ดังนั้น การศึกษาจำนวนมากจึงใช้การสลายตัวของเอมิเซลลูโลสเพื่อสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา จากงานวิจัย Varhegyi *et al.* (1997) และ Prins *et al.* (2006) อธิบายการสลายตัวของพอลิแซ็กคาไรด์ที่พบอยู่ในผนังเซลล์ของพืชซึ่งเรียกว่า ไซแลน (Xylan) โดยพบว่าแบบจำลองมีความสอดคล้องกับข้อมูลการทดลองมากกว่าแบบจำลองอื่นๆ โดยแบบจำลองนี้สามารถคาดการณ์สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เงื่อนไขปฏิกิริยาต่างๆ ได้ (Chiou *et al.*, 2018) ในงานวิจัยนี้ กำหนดให้ A คือ ชีวมวลเริ่มต้น (Biomass), B คือ ผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาระดับกลาง (Intermediate) และ C คือ ถ่าน (Char) ในส่วนของ V1 คือ ผลิตภัณฑ์สารระเหยจากปฏิกิริยาแรก และ V2 คือ ผลิตภัณฑ์สารระเหยจากปฏิกิริยาที่สอง แสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแบบจำลอง ก) หนึ่งขั้น และ ข) สองขั้น

จากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของของแข็งสามารถหาได้จากสมการ (1) ถึง (3)

$$r_A = \frac{dm_A}{dt} = -m_A \cdot (k_1 + k_{v1}) \quad (1)$$

$$r_B = \frac{dm_B}{dt} = k_1 \cdot m_A - m_B \cdot (k_2 + k_{v2}) \quad (2)$$

$$r_C = \frac{dm_C}{dt} = k_2 \cdot m_B \quad (3)$$

กำหนดให้ปฏิกิริยาที่ศึกษานี้เป็นอันดับที่ 1 ทำให้ $n_A = 1$, $n_B = 1$ โดย r_A คือ อัตราการสลายตัวของ A ที่สลายตัวไปในช่วงเวลาต่างๆ, r_B คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาและการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ B ที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงเวลาต่างๆ, r_C คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ C ที่เปลี่ยนแปลงไปใน

ช่วงเวลาต่างๆ, k_1 คือ ค่าคงที่อัตราของของแข็งในปฏิกิริยาที่ 1 และ k_2 คือ ค่าคงที่อัตราของของแข็งในปฏิกิริยาที่ 2

เมื่อพิจารณาจากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของของสารระเหยสามารถหาได้สมการที่ (4) และ (5)

$$r_{v1} = \frac{dm_{v1}}{dt} = k_{v1} \cdot m_A \quad (4)$$

$$r_{v2} = \frac{dm_{v2}}{dt} = k_{v2} \cdot m_B \quad (5)$$

โดย r_{v1} คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารระเหยในปฏิกิริยาที่ 1, r_{v1} คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารระเหยในปฏิกิริยาที่ 2, k_{v1} คือ ค่าคงที่อัตราของสารที่ระเหยได้ในปฏิกิริยาที่ 1 และ k_{v2} คือ ค่าคงที่อัตราของสารที่ระเหยได้ในปฏิกิริยาที่ 2

เมื่อนำมวลของ A, B และ C มารวมกันจะได้มวลทั้งหมดดังสมการที่ (7) โดยสามารถหามวลของ A, B และ C ได้จากการอินทิเกรตสมการอัตรา

การเกิดปฏิกิริยาของ A, B และ C เทียบกับเวลา จะเห็นว่าแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ขึ้นอยู่กับค่าคงที่อัตรา ซึ่งเป็นตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่สำคัญสามารถหาได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ซึ่งเป็นตัวแปรจากวิธีของ Di Blasi and Lanzetta (1997) โดยคิดที่อุณหภูมิคงที่ในสมการที่ (6)

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตรา (rate constant) (วินาที)⁻¹, A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) หรือ pre-exponential factor (วินาที)⁻¹, E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์

(activation energy) ของปฏิกิริยา (กิโลจูล/โมล), R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (universal gas constant), 8.314 จูล/(โมล.เคลวิน) และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

$$M = [A] + [B] + [C] \quad (7)$$

Nainggolan *et al.* (2019) ได้เสนอการประเมินค่าความคลาดเคลื่อน โดยพิจารณาจากมวลของชีวมวลที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงเวลาต่างๆ เทียบกับมวลของชีวมวลเริ่มต้นและนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

โดยใช้ผลบวกกำลังสองของผลต่างที่น้อยที่สุดระหว่างการทดลองกับแบบจำลอง แสดงดังค่าผลรวมกำลังสองของความคลาดเคลื่อน (sum of square error : SSE) แสดงในสมการที่ (8)

$$SSE = \sum_i^N \left(\left(\frac{M_t}{M_0} \right)_{\text{exp},i} - \left(\frac{M_t}{M_0} \right)_{\text{model},i} \right)^2 \quad (8)$$

เมื่อ M_t คือ มวลของชีวมวลที่เปลี่ยนแปลงในระหว่างกระบวนการทอริแฟคชันที่เวลาใดๆ (กรัม), M_0 คือ มวลของชีวมวลเริ่มต้น (กรัม), exp คือ ค่าที่ได้จากการทดลอง, model คือ ค่าที่ได้จากแบบจำลอง, N คือ จำนวนข้อมูลทั้งหมด และ i คือ ข้อมูลที่เวลาใดๆ

2. การจำลองการทอริแฟคชันด้วยวิธีทางเทอร์โมกราวิเมตริก

เปลือกแมคคาเดเมียที่ใช้ในการทดลองนำมาจากเปลือกที่เหลือทิ้งจากกลุ่มวิสาหกิจชุมชน จังหวัดเชียงราย โดยเปลือกแมคคาเดเมียถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องอบลมร้อนที่อุณหภูมิเฉลี่ย 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาบดละเอียดและกรองผ่านตะแกรง (sieve) ขนาด 300 ไมโครเมตร จากนั้นนำผงเปลือกแมคคาเดเมียปริมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในถ้วยอะลูมินาเพื่อวิเคราะห์ทางเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA) โดยแสดงผลการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อน้ำหนัก และอัตราการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (Derivative Thermogravimetry, DTG) ด้วย

เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนรุ่น SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA มีค่าความคลาดเคลื่อนของมวลและอุณหภูมิอยู่ที่ร้อยละ ± 0.5 โดยมวล และ ± 1 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 100 มิลลิตรต่อนาที การวิเคราะห์การสลายตัวจะแบ่งเป็น 2 โหมดการให้ความร้อน คือ 1) โหมดอัตราความร้อนคงที่ (Constant heating rate) ใช้สำหรับวิเคราะห์การสลายตัวของเปลือกแมคคาเดเมียดิบ และ 2) โหมดทอริแฟคชันแบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal torrefaction) ใช้จำลองการสลายตัวของเปลือกแมคคาเดเมียภายใต้กระบวนการทอริแฟคชัน การเลือกอุณหภูมิในการทดลองที่อุณหภูมิสูงและช่วงแคบ (280, 290, 300 องศาเซลเซียส) เนื่องจากชีวมวลเปลือกแข็งเกิดการสลายตัวอย่างชัดเจน เมื่อเทียบกับการใช้อุณหภูมิทอริแฟคชันที่ต่ำกว่า โดยการทดลองได้ทำ 2 ซ้ำ เพื่อให้ได้ค่าที่น่าเชื่อถือที่สุด การทำงานการของการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริกแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การทำงานของการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก

โหมค	กระบวนการให้ความร้อน
1. อัตราความร้อนคงที่	อุณหภูมิห้อง $\rightarrow$ 105 องศาเซลเซียส (อัตราให้ความร้อน = 20 องศาเซลเซียสต่อนาที) $\rightarrow$ คงที่ 105 องศาเซลเซียส 5 นาที $\rightarrow$ 800 องศาเซลเซียส (อัตราให้ความร้อน = 20 องศาเซลเซียสต่อนาที)
2. ทอริแฟกชัน	อุณหภูมิห้อง $\rightarrow$ (อัตราให้ความร้อน = 20 องศาเซลเซียสต่อนาที) $\rightarrow$ คงที่ 105 องศาเซลเซียส 5 นาที $\rightarrow$ 280, 290, 300 องศาเซลเซียส 60 นาที $\rightarrow$ 800 องศาเซลเซียส (อัตราให้ความร้อน = 20 องศาเซลเซียสต่อนาที)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

1. การสลายตัวทางความร้อนของเปลือกแมคคาเดเมีย

ภาพที่ 2 แสดงผลการสลายตัวของเปลือกแมคคาเดเมียด้วยการวิเคราะห์ทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของเปลือกแมคคาเดเมีย สามารถแบ่งการพิจารณาได้ทั้งหมด 4 โซน

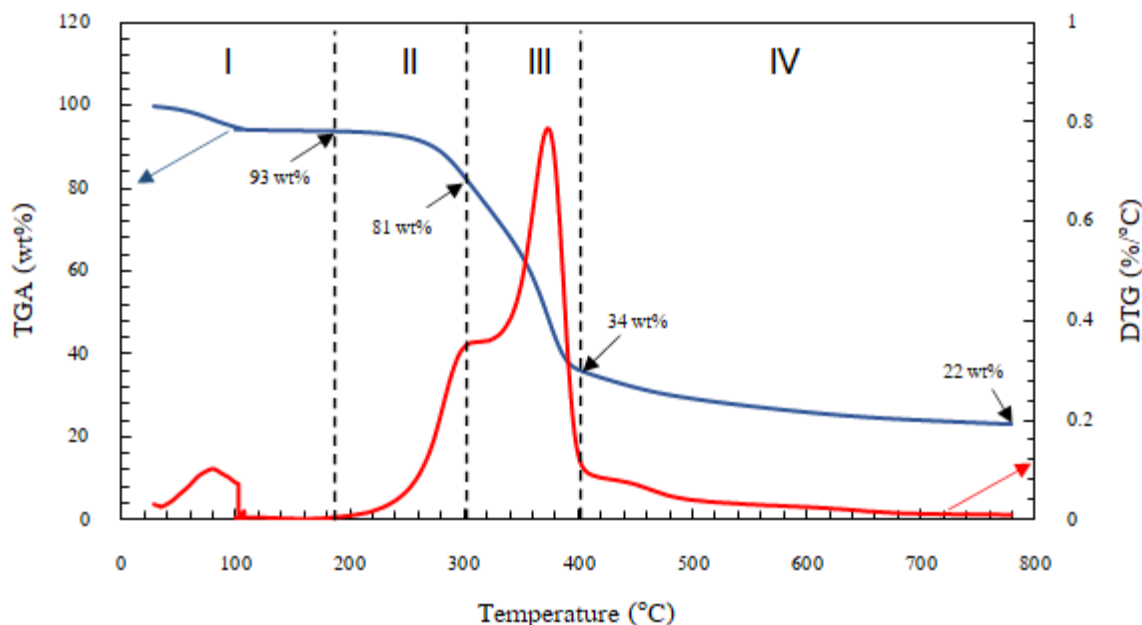
โซนที่ 1 (I) อุณหภูมิระหว่าง 25 ถึง 200 องศาเซลเซียส ชีวมวลมีมวลลดลงร้อยละ 7 เหลือมวลร้อยละ 93 แสดงถึงการสูญเสียไอน้ำจากผิวและเนื้อของชีวมวล

โซนที่ 2 (II) เมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วง 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ (ทอริแฟกชัน) ชีวมวลสูญเสียมวลไปร้อยละ 22 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส สังเกตได้จากโค้ง DTG เกิดการสลายตัวที่ 300 องศา

เซลเซียส (Mahantadsanapong and Ngernyen, 2020) และอัตราการสลายตัวเท่ากับร้อยละ 0.38 ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสเกิดในช่วงอุณหภูมิ 220 ถึง 350 องศาเซลเซียส (Pattiya, 2018)

โซนที่ 3 (III) อุณหภูมิอยู่ในระหว่าง 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส เป็นกระบวนการไพโรไลซิสอย่างรุนแรง เนื่องจากเกิดการสลายตัวของเซลลูโลสเป็นส่วนใหญ่ (Pattiya, 2018) โดยสูญเสียมวลร้อยละ 47 และมีอัตราการสลายตัวที่สูงที่สุดในกระบวนการที่ร้อยละ 0.8 ต่อองศาเซลเซียส

โซนที่ 4 (IV) เมื่ออุณหภูมิอยู่ในระหว่าง 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส เป็นกระบวนการคาร์บอนในเซชันซึ่งมวลสูญเสียร้อยละ 13 โดยมวล จะสังเกตเห็นการสลายตัวที่ต่อเนื่องอย่างช้าๆ เนื่องจากการสลายตัวของลิกนิน (Jeguirim *et al.*, 2010) ในโซนนี้จะเหลือเพียงองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอนและขี้เถ้า



ภาพที่ 2 TGA และ DTG ของเปลือกแมกคาเดเมียดิบภายใต้แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที

2. การทอริแฟกชันของเปลือกแมกคาเดเมีย

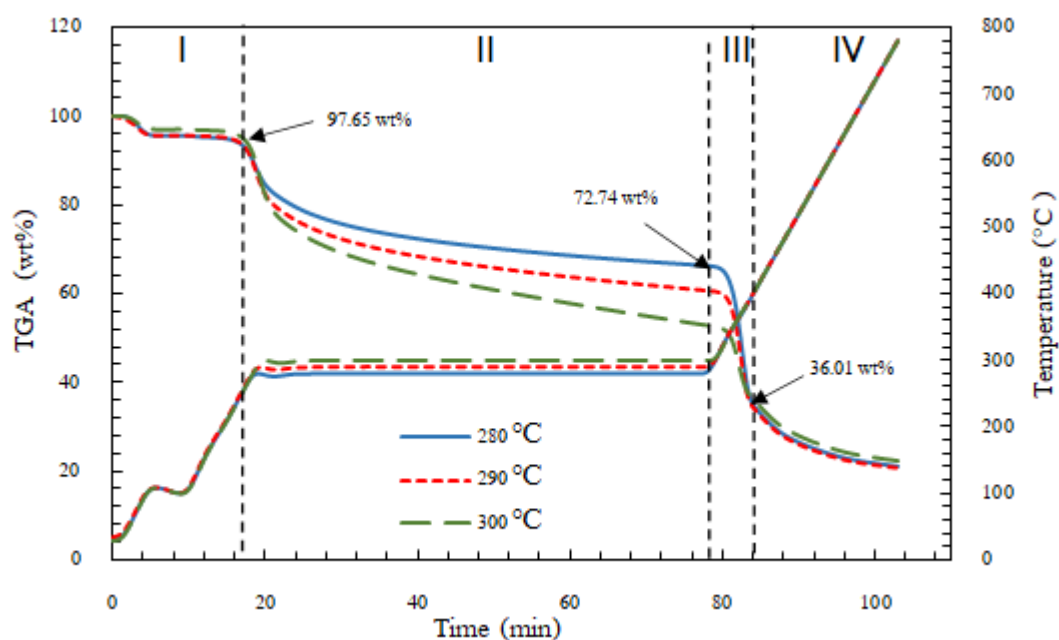
การสลายตัวทางความร้อนของเปลือกแมกคาเดเมียที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนแสดงดังเส้น TGA และ DTG ดังภาพที่ 3 และ 4 ตามลำดับ ซึ่งสามารถแบ่งการพิจารณาการสลายตัวเป็น 4 โซน ดังนี้

โซนที่ 1 (I) แสดงการสูญเสียความชื้นจากผิวและเนื้อของชีวมวลซึ่งคล้ายกับการสลายตัวในโซนที่ 1 ดังภาพที่ 1 ซึ่งมีปริมาณประมาณร้อยละ 4

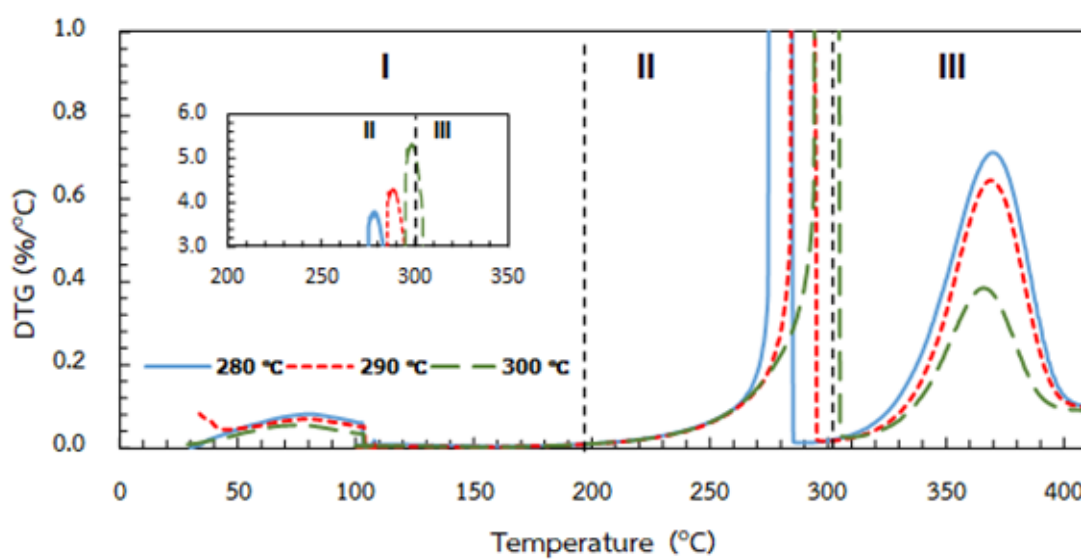
โซนที่ 2 (II) เริ่มตั้งแต่วันที่ 17 ถึง 77 นาที ระหว่างอุณหภูมิ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส ในโซนนี้แสดงถึงการสลายตัวอย่างรุนแรงจากการทอริแฟกชัน สังเกตได้จากเส้น TGA (ภาพที่ 3) ที่ร้อยละ 24.91, 30.25 และ 30.34 และอัตราการสลายตัวจากเส้น DTG (ภาพที่ 4) เท่ากับร้อยละ 3.68, 4.29 และ

5.21 ต่อองศาเซลเซียส (ตารางที่ 2) เมื่ออุณหภูมิทอริแฟกชันเท่ากับ 280 290 และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การสลายตัวจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิทอริแฟกชันสูงขึ้น การสลายตัวสูงที่สุดเกิดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส การสลายตัวในช่วงนี้แสดงถึงการสูญเสียของไฮโดรคาร์บอนโดยเฉพาะเฮมิเซลลูโลสจำนวนมากซึ่งถูกกำจัดออกจนกระทั่งเซลลูโลสบางส่วน (Knapczyk *et al.*, 2021)

โซนที่ 3 (III) ตั้งแต่เวลา 77 ถึง 84 นาที อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยการสลายตัวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิทอริแฟกชันสูงขึ้นซึ่งมีแนวโน้มตรงข้ามกับโซนที่ 2 เนื่องจากปริมาณเซลลูโลสที่หลงเหลือจากโซนที่ 2 มีปริมาณน้อย ซึ่งมีอัตราการสลายตัวเท่ากับร้อยละ 0.38 ถึง 0.71 ต่อองศาเซลเซียส



ภาพที่ 3 เส้น TGA และอุณหภูมิของการสลายตัวจากการทอริแฟคชั่น



ภาพที่ 4 เส้น DTG ของการสลายตัวจากการทอริแฟคชั่น

ตารางที่ 2 มวลที่สูญเสียของเปลือกแมคคาเดเมียจากการทอริแฟคชั่นระยะเวลา 60 นาที (โซนที่ 2)

อุณหภูมิทอริแฟคชั่น (°C)	มวลที่สูญเสีย (wt.%)	ผลผลิตเชิงมวล (%)	การสลายตัวสูงสุดในช่วง ทอริแฟคชั่น (% / °C)
280	24.91	72.74	3.68
290	30.25	66.77	4.29
300	30.34	57.23	5.21

3. องค์ประกอบของเปลือกแมคคาเดเมีย

องค์ประกอบของเปลือกแมคคาเดเมียถูกวิเคราะห์ตามมาตรฐาน European Committee for Standardization โดยการวิเคราะห์เชิงประมาณ (Proximate analysis) ประกอบด้วย ความชื้น (EN 15414-3, 2011) สารระเหย (EN 15402, 2011) เถ้า (EN 15403, 2011) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) ค่าความร้อนสามารถหาได้โดยเครื่อง Bomb Calorimeter (LEC รุ่น AC-500) จากการศึกษาชีวมวลหลังการทอริแฟกชันพบว่า มีปริมาณความชื้นและปริมาณสารระเหยลดลงภายในเฮมิเซลลูโลส ส่งผลให้ค่าความร้อนหลังการ

ทอริแฟกชันเพิ่มสูงขึ้น ในส่วนของปริมาณเถ้าของชีวมวลหลังทอริแฟกชันพบว่า มีเถ้าสูงกว่าชีวมวลดิบ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย Larsson *et al.* (2013) ศึกษาเกี่ยวกับการทอริแฟกชันของไม้สนชนิดหนึ่ง (Norway Spruce) ที่อุณหภูมิ 270 และ 300 องศาเซลเซียส ได้ค่าความร้อน 21,100 และ 22,500 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ โดยการอุณหภูมิทอริแฟกชันที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากสัดส่วนระหว่างคาร์บอนที่ต่อสารระเหยที่เพิ่มขึ้น แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 การวิเคราะห์โดยประมาณของเปลือกแมคคาเดเมีย

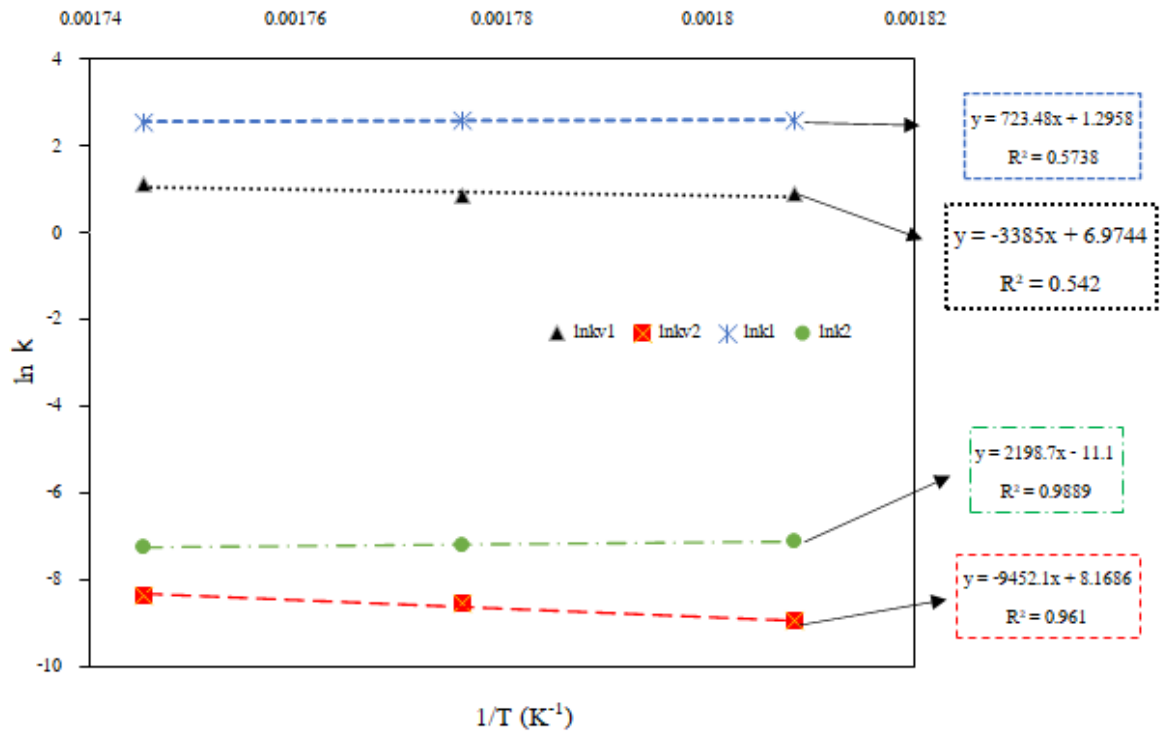
อุณหภูมิ	การวิเคราะห์แบบประมาณ (wt%)				ค่าความร้อน (kJ/kg)
	ความชื้น	สารระเหย	คาร์บอนคงที่	เถ้า	
ชีวมวลดิบ	6.50	78.45	14.83	0.21	19,372
280	0.32	46.61	52.23	0.83	24,107
290	0.30	42.34	56.47	0.89	25,153
300	0.03	41.70	57.23	1.04	27,319

4. จลนพลศาสตร์ของกระบวนการทอริแฟกชัน

แบบจำลองสองขั้นตอนต่อเนื่อง (Two-step consecutive-reaction model) ในงานวิจัยนี้แสดงกลไกการสลายตัวของชีวมวลสองขั้นโดยเริ่มจากชีวมวลดิบ (A) สลายตัวเป็นสารตัวกลาง (B) และสารระเหยเบื้องต้น (V_1) ซึ่งสารตัวกลางจะสลายตัวเป็นถ่านชาร์ (C) และสารระเหยขั้นที่สอง (V_2) ตัวแปรเหล่านี้จะถูกนำไปใช้เพื่อคำนวณหาค่าคงที่การ

เกิดปฏิกิริยาทอริแฟกชันในช่วงเวลาต่างๆ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) และค่าปัจจัยความถี่ (Pre-exponential factor, A) คำนวณได้สมการที่ 9 ซึ่งเกิดได้จากการอินทิเกรตของสมการที่ 6 และทำวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น (linear regression) โดยทำการพล็อต $\ln k$ กับ $1/T$ จากความชัน (slope) และจุดตัด (intercept)

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (9)$$



ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ และ $1/T$

ผลลัพธ์ของตัวแปรทางจลนพลศาสตร์จากการทอริแฟกชั่นแสดงดังตารางที่ 4 โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์เปลือกแมคคาเดเมียที่มีค่าอยู่ระหว่าง 31.72 ถึง 78.73 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงใกล้เคียงกับผลการวิเคราะห์ของ Chio *et al.* (2018) โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของเปลือกอัลมอนต์อยู่ระหว่าง 18.13 ถึง 88.78 กิโลจูลต่อโมล จากตารางที่

4 พบว่า ค่าพลังงานในการก่อตัวของของแข็ง (E_1 และ E_2) ต่ำกว่าค่าการผลัดสารระเหย (E_{v1} และ E_{v2}) เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงของของแข็งในขั้นตอนแรก (การย่อยชีวมวลดิบเพื่อสร้างชีวมวลแห้ง) มากกว่าขั้นตอนที่สอง (การสลายตัวของชีวมวลแห้งเพื่อผลิตเป็นถ่าน) (Bach *et al.*, 2016)

ตารางที่ 4 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์จากการทอริแฟกชั่น

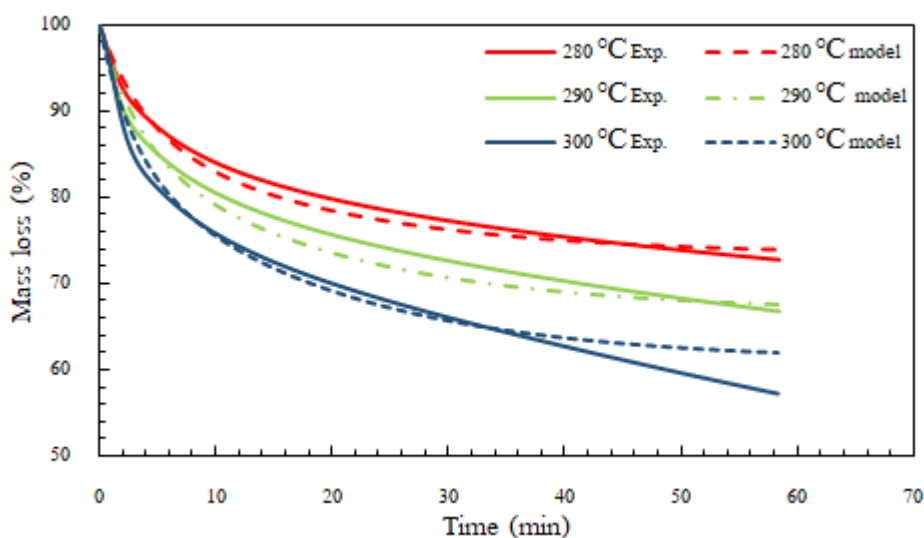
พารามิเตอร์	A (sec ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	R ² (-)
k ₁	3.65	31.72	0.79
k _{v1}	1.07 × 10 ³	65.88	0.74
k ₂	1.51 × 10 ⁻⁵	18.13	0.99
k _{v2}	3.53 × 10 ³	78.73	0.96

มวลที่สูญเสียจากแบบจำลองและการทดสอบ TGA แสดงดังภาพที่ 6 พบว่า ข้อมูลจาก

แบบจำลองกับข้อมูล TGA โดยในช่วงอุณหภูมิ 280 ถึง 290 องศาเซลเซียส มีค่าความคลาดเคลื่อนเพียง

เล็กน้อย แต่ในช่วงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะช่วง 40 ถึง 60 นาที มีแนวโน้มความคลาดเคลื่อนมากขึ้นอาจเป็นผลจากผลของอุณหภูมิทอริแฟกซ์ที่สูงขึ้นส่งผลให้เกิดการสลายตัวเกิดเป็นสารระเหยเร็วขึ้นและองค์ประกอบที่ซับซ้อนภายใน

ชีวมวลโดยเฉพาะองค์ประกอบอนินทรีย์ เช่น โพแทสเซียม และโซเดียม (Chiou *et al.*, 2018) จากตารางที่ 5 พบว่าค่า SSE มีค่าน้อยและ R^2 มีค่าใกล้เคียง 1 ใกล้เคียงกับการทดลองของ Bach *et al.* (2016)



ภาพที่ 6 มวลที่สูญเสียของการทดลองจาก TGA (เส้นทึบ) และจากแบบจำลอง (เส้นปะ) สำหรับการทำทอริแฟกซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 5 SSE และ R^2 ของเปลือกแมคคาเดเมียที่ทอริไฟด์

อุณหภูมิ (°C)	SSE	R^2 (-)
280	0.18	0.98
290	0.45	0.97
300	0.69	0.96

5. ผลการกระจายตัวของของแข็งจากการทอริแฟกซ์

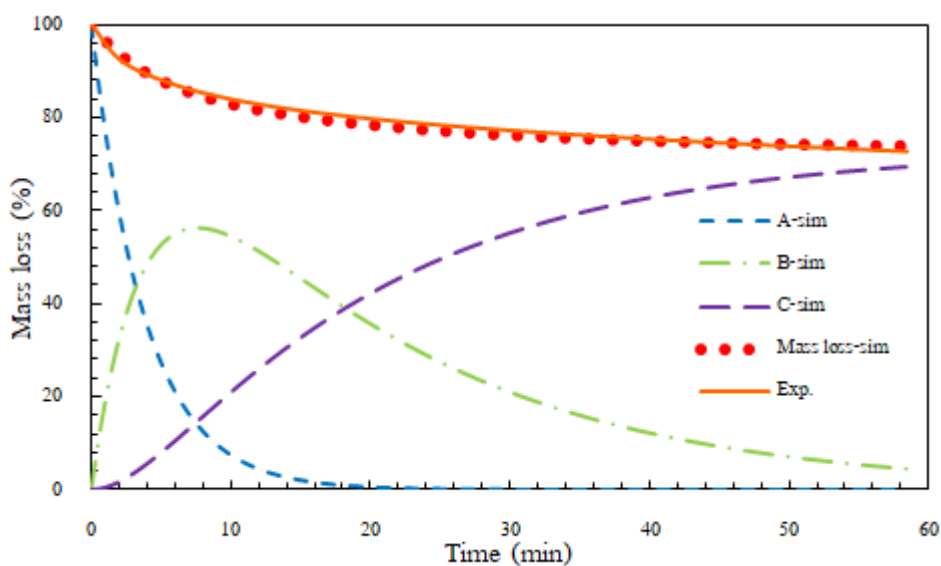
การกระจายตัวของของแข็ง ได้แก่ ชีวมวลดิบ (A), สารตัวกลาง (B) และถ่าน (C) ในการทอริแฟกซ์ที่อุณหภูมิ 280, 290 และ 300 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 7 (ก)-(ค) ตามลำดับ โดยอัตราการสลายตัวของชีวมวลเริ่มต้น (A) สูงที่อุณหภูมิของทอริแฟกซ์สูง ตัวอย่างเช่น ที่ 280 องศาเซลเซียส ใช้

เวลาประมาณ 20 นาที เพื่อย่อยสลายเปลือกแมคคาเดเมียดิบอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทอริแฟกซ์ที่ 290 และ 300 องศาเซลเซียส เวลาในการสลายตัวจะลดลงเหลือเพียง 18 และ 14 นาที ตามลำดับ ส่วนของการสลายสารตัวกลาง (B) ยังคงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิทอริแฟกซ์เช่นกัน เมื่อตัวกลางถูกการสลายตัวมากขึ้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ถ่าน (C) มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในตารางที่ 4

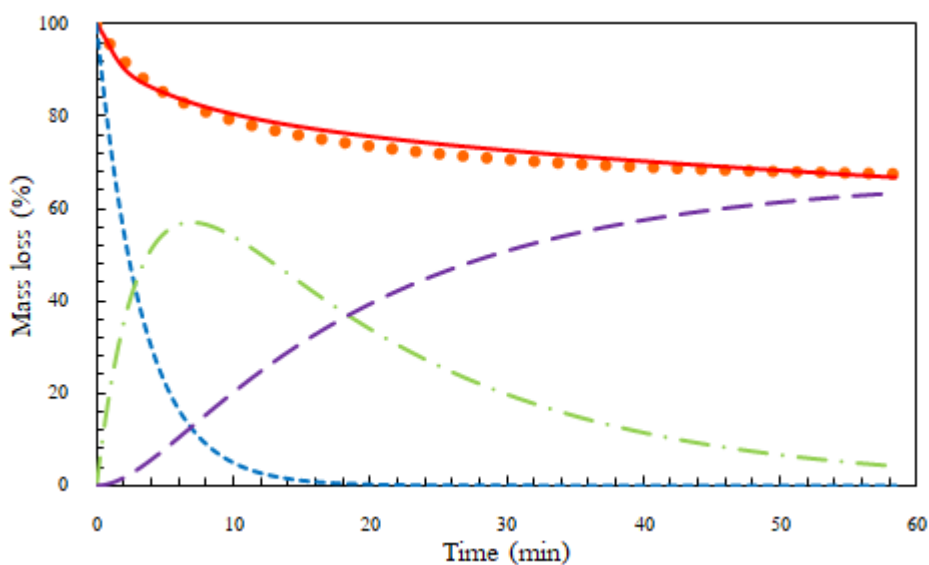
โดยขั้นตอนแรกน้อยกว่าขั้นตอนที่สอง แสดงให้เห็นถึงความลาดชันที่สารตัวกลางเพิ่มขึ้นส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการทอรีแฟลชัน จากงานวิจัย Felfli *et al.* (2005) พบว่า การสลายชีวมวลด้วยความร้อนเกิดขึ้นในระยะเวลาที่น้อยกว่า 1 ชั่วโมง และมีแนวโน้มที่จะสลายตัวน้อยมากเมื่อ

ระยะเวลาเกิน 1 ชั่วโมงขึ้นไป จากกราฟการสลายตัวของ A, B และ C แสดงให้เห็นว่าการทดลองทอรีแฟลชันเปลือกแมคคาเดเมียควรใช้อุณหภูมิที่มากกว่า 300 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการทอรีแฟลชันอย่างสมบูรณ์

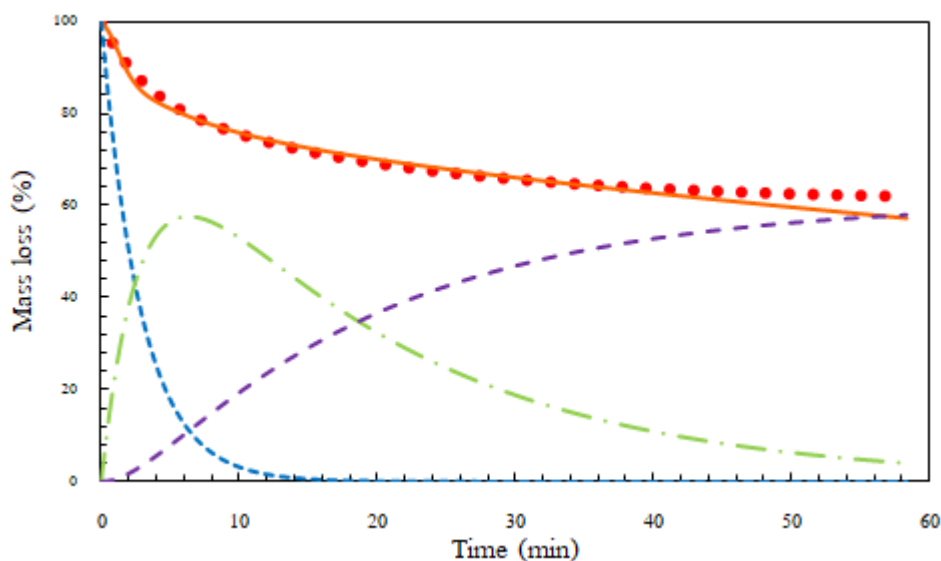
ก) 280 องศาเซลเซียส



ข) 290 องศาเซลเซียส



ค) 300 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 7 การกระจายขององค์ประกอบระหว่างการทอริแฟคชันที่ (ก) 280 (ข) 290 และ (ค) 300 องศาเซลเซียส

สรุป

ผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของเปลือกแมคคาเดเมียที่ผ่านกระบวนการทอริแฟคชันสามารถแบ่งออกเป็น 4 ช่วง คือ การสูญเสียความชื้นที่ผิว การสลายตัวไฮโดรเซลลูโลส การสลายตัวเซลลูโลส และคาร์บอนในเซชัน ผลผลิตเชิงมวลของเปลือกแมคคาเดเมียที่ผ่านการปรับสภาพมีค่าร้อยละ 57.23 ถึง 72.74 ขณะที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ H/C และ O/C มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิทอริแฟคชันสูงขึ้นจาก 280 ถึง 300 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 19,372 เป็น 24,107-27,319 กิโลจูลต่อกิโลกรัม แบบจำลองจลนพลศาสตร์สองขั้นตอนแสดงการสลายตัวของชีวมวลดิบสลายตัวเป็นสารตัวกลางก่อนสลายตัวกลายเป็นถ่าน จากการวิเคราะห์แบบจำลอง พบว่า ค่าพลังงานก่อกัมมันตอยู่ระหว่าง 31.72 ถึง 78.73 กิโลจูลต่อโมล ค่าดังกล่าวสามารถนำไปใช้ในการออกแบบระบบทอริแฟคชันเบื้องต้นในการปรับสภาพชีวมวลเปลือกแข็งได้ ในอนาคตควรมีการศึกษาการใช้ประสิทธิภาพเชิงพลังงานจากการใช้ TGA สำหรับกระบวนการทอริแฟคชัน โดย

เปรียบเทียบค่าสัดส่วนระหว่างพลังงานที่ได้จากทอริแฟคชันต่อพลังงานที่ใส่ไปในระบบ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้ทุนสนับสนุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ กำแพงแสน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

เอกสารอ้างอิง

- Bach, Q.V. and Skreiberg, Ø. 2016. Upgrading Biomass Fuels via Wet Torrefaction: A review and Comparison with Dry Torrefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 54: 665-677.
- Bach, Q.V., Chen, W.H., Chu, Y.S. and Skreiberg, Ø. 2016. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. **Bioresource technology** 215: 239-246.

- Bergman, P.C.A. 2005. **Combined torrefaction and pelletisation, The TOP process.** Document Publish, Netherlands.
- Bui, H.H, Tran, K.Q. and Chen, W.H. 2015. Pyrolysis of microalgae residues - A Kinetic study. **Bioresource Technology** 199: 362-366.
- Chen, W.H., Lin, B.J., Lin, Y.Y., Chu, Y.S., Ubando, A.T., Show, P.L. and Pétrissans, M. 2021. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Progress in Energy and Combustion Science** 82: 100887.
- Chen, W.H., Peng, J. and Bi, X. T. 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Review** 44: 847-866.
- Chiou, B.S., Cao, T., Valenzuela-Medina, D., Bilbao-Sainz, C., Avena-Bustillos, R.J., Milczarek, R.R. and Orts, W.J. 2018. Torrefaction kinetics of almond and walnut shells. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 131(3): 3065-3075.
- Couhert, C., Salvador, S. and Commandré, J.M. 2009. Impact of Torrefaction on Syngas Production from Wood. **Fuel** 88(11): 2286-2290.
- Di Blasi, C. and Lanzetta, M. 1997. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert Atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 40: 287-303.
- EN 15402. 2011. Solid Recovered Fuels-Determination of the Content of Volatile Matter. European Committee for Standardization.
- EN 15403. 2011. Solid Recovered Fuels-Determination of Ash Content. European Committee for Standardization.
- EN 15414-3. 2011. Solid Recovered Fuels-Determination of Moisture Content Using the Oven Dry Method-Part 3: Moisture in General Analysis Sample. European Committee for Standardization.
- Eseyin, A.E., Steele, P.H. and Pittman Jr, C.U. 2015. Current trends in the production and applications of torrefied wood/biomass-A review. **Bioresources** 10(4): 8812-8858.
- Felfli, F.F., Luengo, C.A., Suárez, J.A. and Beatón, P.A. 2005. Wood briquette torrefaction. **Energy for Sustainable Development** 10: 20-23.
- Guo, J. and Lua, A.C. 2001. Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model. **Biomass and Bioenergy** 20: 223-233.
- Isemin, R., Mikhalev, A., Klimov, D., Grammelis, P., Margaritis, N., Kourkoumpas, D.S. and Zaichenko, V. 2017. Torrefaction and Combustion of Pellets Made of A Mixture of Coal Sludge And Straw. **Fuel** 210: 859-865.
- Jeguirim, M., Dorge, S., Loth, A. and Trouvé, G. 2010. Devolatilization kinetics of miscanthus straw from Thermogravimetric analysis. **International Journal of Green Energy** 7(2): 164-173.
- Knapczyk, A., Francik, S., Jewiarz, M., Zawiślak, A. and Francik, R. 2021. Thermal Treatment of Biomass: A Bibliometric Analysis - The Torrefaction Case. **Energies** 14(1): 162.

- Larsson, S.H., Rudolfsson, M., Nordwaeger, M., Olofsson, I. and Samuelsson, R. 2013. Effects of moisture content, torrefaction temperature, and die temperature in pilot scale pelletizing of torrefied Norway spruce. **Applied Energy** 102: 827-832.
- Mahantadsanapong, N. and Ngernyen, Y. 2020. Torrefaction of Pelletizing Fuel from Solid Waste of Sugar Industry. **Khon Kaen University Research Journal** 20(1): 65-75. (in Thai)
- Nainggolan, R., Perangin-angin, R., Simarmata, E. and Tarigan, A.F. 2019. Improved the Performance of the K-Means Cluster Using the Sum of Squared Error (SSE) optimized by using the Elbow Method. **Journal of Physics: Conference Series** 1361(1): 012015.
- Nguyen, Q., Nguyen, D.D., Vothi, H., He, C., Goodarzi, M. and Bach, Q.V. 2020. Isothermal torrefaction kinetics for sewage sludge pretreatment. **Fuel** 277: 118103.
- Pattiya, A. 2018. Fast pyrolysis, pp. 3-28. *In* United States, Lasse Rosendahl. **Direct thermochemical liquefaction for energy applications**. Woodhead Publishing, Sawston.
- Peduzzi, E., Boissonnet, G., Haarlemmer, G., Dupont, C. and Marechal, F. 2014. Torrefaction modelling for lignocellulosic biomass conversion processes. **Energy** 70: 58-67.
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J. and Janssen, F.J. 2006. Torrefaction of wood: Part 2 Analysis of Products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 77(1): 35-40.
- Ros, E. 2010. Health benefits of nut consumption. **Nutrients** 2(7): 652-682.
- Saeun, A. 2014. Kinetics of Biomass in Torrefaction Process. Master of Engineering (Mechanical Engineering), Silpakorn University. (in Thai)
- Varhegyi, G., Antal Jr, M.J., Jakab, E. and Szabó, P. 1997. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 42(1): 73-87.
- Wanitadisak, A. 2005. Energy management in Macadamia Nut process. Master of Engineering (Energy Management Technology), King Mongkut's University of Technology Thonburi. (in Thai)
- Yu, F., Ruan, R. and Steele, P. 2008. Consecutive reaction model for the pyrolysis of corn cob. **American Society of Agricultural and Biological Engineer** 51(3): 1023-1028.