



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจาก
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
ไทเทเนียมไดออกไซด์

โดย ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม และคณะ

ธันวาคม 2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำ
เสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
ไทเทเนียมไดออกไซด์

คณะผู้วิจัย

- ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม
- ดร.ตฤณ เจตสุคนธร
- นางสาวพิมพ์สุดา ภารสังัด
- นายพชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์

สังกัด

- จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยการสนับสนุนทุนวิจัยจากฝ่ายวิชาการ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ซึ่งผู้วิจัยและคณะขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ผู้วิจัยและคณะขอขอบคุณ ภาควิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวิเคราะห์ค่าการเปล่งแสง ขอขอบคุณบริษัทบางจากปิโตรเลียมจำกัด (มหาชน) ที่เอื้อเฟื้อตัวอย่างน้ำเสียในการทำวิจัย และขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้สถานที่ในการทำวิจัยและอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ จนงานวิจัยสำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่คอยเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RSA5980015

ชื่อโครงการ : การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน :

1. ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ดร.ตฤณ เจตสุคนธร	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. นางสาวพิมพ์สุดา ภารสงค์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. นายพชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : mali.h@chula.ac.th; Trinatabo_jed@hotmail.com;

pimsuda.pansangat@yahoo.com; crystal_film43@hotmail.co.th

ระยะเวลาโครงการ : วันที่ 16 มิถุนายน 2559 ถึงวันที่ 15 ธันวาคม 2561

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษา คือ วัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดของโลหะเจือบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (นิกเกิล ทอง แพลเลเดียม แพลทินัม) ปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม (ร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก) และภาวะในการทำปฏิกิริยา พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ เจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสามารถลดซีโอดี บีโอดี และไขมัน/น้ำมันได้ร้อยละ 19.83 83.13 และ 84.13 ตามลำดับ และสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 67.40 ไมโครโมลต่อชั่วโมง การเจือโลหะบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (T_{400}) ให้กัมมันตภาพในการสลายสารอินทรีย์ไม่แตกต่างกัน แต่ให้กัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/T_{400} ให้กัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/T_{400} เล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลเลเดียมร้อยละ 3 โดยน้ำหนักจะมีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงสุดคือ 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง

คำหลัก: ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ไฮโดรเจน การสลายสารอินทรีย์
น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

Abstract

Project Code : RSA5980015

Project Title : Simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via TiO_2 -based photocatalysts

Investigator :

1. Prof.Mali Hunsom, Ph.D	Chulalongkorn University
2. Dr.Trin	Chulalongkorn University
3. Miss Pimsuda Pansa-Ngat	Chulalongkorn University
4. Mr. Patsakol Prayoonpunratn	Chulalongkorn University

E-mail Address : mali.h@chula.ac.th; Trinatabo_jed@hotmail.com;
Pimsuda.pansangat@yahoo.com; crystal_film43@hotmail.co.th

Project Period : 16 June 2016 to 15 December 2018

This work studied the simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via TiO_2 -based photocatalysts. The investigated parameters were phase of TiO_2 , types of decorated metal (Ni, Au, Pd, Pt) loading of decorated Pd on TiO_2 (1 – 4 wt.%) and operating conditions. It was found that the optimum phase of TiO_2 was obtained after calcined at 400 °C (T_{400}). The optimum condition for simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via T_{400} photocatalyst was found with wastewater at dilution of 3.3-fold, photocatalyst loading of 4.0 g/L, light intensity of 4.79 mW/cm², which could reduce the COD, BOD and oil & grease of 19.83, 83.13 and 84.13%, respectively, with the hydrogen production rate of 67.40 $\mu\text{mol/h}$. Decoration of metals improved insignificantly the photocatalytic activity of T_{400} for organic pollutants degradation but improved importantly the hydrogen production. The Pt_1/T_{400} photocatalyst provided slightly higher photocatalytic activity than the Pd_1/T_{400} photocatalyst. In summary, the Pd_3/T_{400} photocatalyst provided the highest photocatalytic activity for hydrogen production at 135 mmol/h.

Keywords : Photocatalyst; Hydrogen; Pollutant degradation; Biodiesel wastewater

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RSA5980015

ชื่อโครงการ : การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน :

1. ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ดร.ตฤณ เจตสุคนธร	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. นางสาวพิมพ์สุดา ภารสังัด	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. นายพชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : mali.h@chula.ac.th; Trinatabo_jed@hotmail.com;

pimsuda.pansangat@yahoo.com; crystal_film43@hotmail.co.th

ระยะเวลาโครงการ : วันที่ 16 มิถุนายน 2559 ถึงวันที่ 15 ธันวาคม 2561

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษา คือ วัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดของโลหะเจือบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (นิกเกิล ทอง แพลเลเดียม แพลทินัม) ปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม (ร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก) และภาวะในการทำปฏิกิริยา พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ เจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสามารถลดซีโอดี บีโอดี และไขมัน/น้ำมันได้ร้อยละ 19.83 83.13 และ 84.13 ตามลำดับ และสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 67.40 ไมโครโมลต่อชั่วโมง การเจือโลหะบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (T_{400}) ให้กัมมันตภาพในการสลายสารอินทรีย์ไม่แตกต่างกัน แต่ให้กัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/T_{400} ให้กัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/T_{400} เล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลเลเดียมร้อยละ 3 โดยน้ำหนักจะมีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงสุดคือ 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง

คำหลัก: ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ไฮโดรเจน การสลายสารอินทรีย์
น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

Abstract

Project Code : RSA5980015

Project Title : Simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via TiO_2 -based photocatalysts

Investigator :

1. Prof.Mali Hunsom, Ph.D	Chulalongkorn University
2. Dr.Trin	Chulalongkorn University
3. Miss Pimsuda Pansa-Ngat	Chulalongkorn University
4. Mr. Patsakol Prayoonpunratn	Chulalongkorn University

E-mail Address : mali.h@chula.ac.th; Trinatabo_jed@hotmail.com;
Pimsuda.pansangat@yahoo.com; crystal_film43@hotmail.co.th

Project Period : 16 June 2016 to 15 December 2018

This work studied the simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via TiO_2 -based photocatalysts. The investigated parameters were phase of TiO_2 , types of decorated metal (Ni, Au, Pd, Pt) loading of decorated Pd on TiO_2 (1 – 4 wt.%) and operating conditions. It was found that the optimum phase of TiO_2 was obtained after calcined at 400 °C (T_{400}). The optimum condition for simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via T_{400} photocatalyst was found with wastewater at dilution of 3.3-fold, photocatalyst loading of 4.0 g/L, light intensity of 4.79 mW/cm², which could reduce the COD, BOD and oil & grease of 19.83, 83.13 and 84.13%, respectively, with the hydrogen production rate of 67.40 $\mu\text{mol/h}$. Decoration of metals improved insignificantly the photocatalytic activity of T_{400} for organic pollutants degradation but improved importantly the hydrogen production. The Pt_1/T_{400} photocatalyst provided slightly higher photocatalytic activity than the Pd_1/T_{400} photocatalyst. In summary, the Pd_3/T_{400} photocatalyst provided the highest photocatalytic activity for hydrogen production at 135 mmol/h.

Keywords : Photocatalyst; Hydrogen; Pollutant degradation; Biodiesel wastewater

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์	1
1.2 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.3 ระเบียบวิธีวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	4
2.1 สารเคมี	4
2.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย	6
2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	6
2.4 เครื่องมือวิเคราะห์	7
2.5 วิธีดำเนินงานวิจัย	8
บทที่ 3 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	11
3.1 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลและน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น	11
3.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์	12
3.2.1 ผลของสัดส่วนการเจือจางน้ำเสีย	12
3.2.2 ผลของมวลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์	14
3.2.3 ผลปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	22
3.2.4 ผลของความเข้มแสงยูวี	22
3.2.5 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสีย	25
3.2.6 ผลของเวลา	26

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	
ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ใน	
น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	30
4.1 การปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์.....	30
4.2 ผลของชนิดโลหะเจือ.....	31
4.2.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
4.2.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	42
4.3 ผลของปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม.....	44
4.3.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
4.3.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	48
4.4 ผลของเวลา.....	49
บทที่ 5 บทสรุป.....	52
เอกสารอ้างอิง.....	54
ภาคผนวก.....	57
ภาคผนวก ก: การวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียไบโอดีเซลเบื้องต้น.....	57
ภาคผนวก ข : การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
ภาคผนวก ค : การคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้.....	68
ผลผลิตจากโครงการวิจัย (Output).....	69

บทที่ 1

บทนำ

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือ สหรัย ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือกนอกเหนือจากน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียม โดยมีสมบัติการเผาไหม้คล้ายกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมจนสามารถใช้แทนกันได้ ข้อดีของการใช้ไบโอดีเซลในเครื่องยนต์คือประสิทธิภาพในการเผาไหม้และดัชนีการหล่อลื่นสูง นอกจากนี้ยังสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติจึงไม่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิต ในการผลิตไบโอดีเซล 100 ลิตร จะเกิดน้ำเสียประมาณ 20-120 ลิตร ในปี 2558 ประเทศไทยมีกำลังการผลิตไบโอดีเซลประมาณ 4.9 ล้านลิตรต่อวัน แสดงว่าจะมีน้ำเสียเกิดขึ้นอย่างน้อย 0.98-24 ล้านลิตรต่อวัน โดยน้ำเสียดังกล่าวจะมีการปนเปื้อนของกลีเซอรอล สบู่ เมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและเมทิลเอสเตอร์บางส่วน ทำให้น้ำที่เกิดขึ้นมีคุณภาพต่ำกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งและไม่สามารถปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมได้หากไม่ผ่านการบำบัดก่อน กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการทางกายภาพ กระบวนการทางเคมี กระบวนการเคมีไฟฟ้า กระบวนการทางเคมีร่วมกับเคมีไฟฟ้า การออกซิเดชันขั้นสูง และกระบวนการทางชีวภาพ เป็นต้น ซึ่งระบบบำบัดน้ำเสียดังกล่าวทำให้ต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้น เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล พบว่ามีกลีเซอรอล เมทานอล และเมทิลเอสเตอร์เป็นส่วนประกอบ ซึ่งสารดังกล่าวมีอะตอมของไฮโดรเจนอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งสามารถสลายตัวเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นผลให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนและสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้โดยพร้อมกัน

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ ด้วยการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส และเตรียมโลหะแทรนซิชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ในวัฏภาคที่เหมาะสม วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย รวมถึงศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

1.1 วัตถุประสงค์

1.1.1 ศึกษาผลของวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊ส

ไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.1.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจาก

กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.2 ขอบเขตงานวิจัย

จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งที่เตรียมได้ ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.3 ระเบียบวิธีวิจัย

1.3.1 ค้นหาข้อมูล ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ

1.3.2 จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1.3.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ

ตัวแปรต้น คือ - อุณหภูมิการแคลไซต์ในช่วง 400 – 900 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

- วัฏภาคและขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์
- พื้นที่ผิว BET
- ความกว้างแถบพลังงาน
- ความเป็นกรด-เบสที่ประจุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเป็นศูนย์ (Point of zero charge, PZC)

1.3.4 ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

- ตัวแปรต้น คือ
- สัดส่วนการเจือจางน้ำเสีย
 - วัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์
 - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
 - ความเข้มแสงยูวี
 - ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสีย
 - เวลา

- ตัวแปรตาม คือ
- การลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมันไขมัน
 - ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

1.3.5 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะด้วยวิธีโซลเจล

- ตัวแปรต้น คือ
- ชนิดของโลหะเจือ ได้แก่ นิกเกิล ทอง แพลเลเดียม และแพลทินัม
 - ปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

- วัฏภาคและขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์
- ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือ
- พื้นที่ผิว BET

- ขนาดอนุภาคโลหะเจือ
- ความกว้างแถบพลังงาน
- สเปกตรัมการเปล่งแสง
- สถานะออกซิเดชันของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

1.3.6 ศึกษาสมบัติภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะ

ตัวแปรต้น คือ

- ชนิดของโลหะเจือ ได้แก่ นิกเกิล ทอง แพลเลเดียม และแพลทินัม
- ปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
- เวลา

ตัวแปรตาม คือ

- การลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน
- ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

1.3.7 ศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.3.8 สรุปผลการทดลอง เขียนบทความวิชาการและรายงาน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4.2 องค์ความรู้พื้นฐานในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงทดลองในห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์เพื่อนำผลการทดลองที่ได้ไปใช้เป็นข้อมูลในระดับขยายส่วนหรือใช้เพื่อประโยชน์ทางการศึกษา ขั้นตอนการทดลองมีดังนี้

2.1 สารเคมี

2.1.1 การวิเคราะห์ซีโอดี

1. โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$, AR grade, UNIVAR)
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% H_2SO_4 , Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)
3. เมอร์คิวรี (II) ซัลเฟต ($HgSO_4$, AR grade, QRëC)
4. ซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4 , AR grade, POCH)
5. เฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ ($[Fe(o-phen)_3]SO_4$, AR grade, Merck)
6. แอมโมเนียม (II) ซัลเฟตเฮกซะไฮเดรต ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, AR grade, UNIVAR)

2.1.2 การวิเคราะห์บีโอดี

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$, AR grade, CARLO)
2. โซเดียมไอโอไดด์ (NaI , AR grade, UNILAB)
3. โซเดียมเอไซด์ (NaN_3 , AR grade, LABCHEM)
4. แมงกานีส (II) ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ($MnSO_4 \cdot H_2O$, AR grade, UNIVAR)
5. โซเดียมไธโอซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, ศึกษาภัณฑ์พาณิชย์)
6. แป้งมัน (Tapioca starch)
7. โทลูอิน (99.8% $C_6H_5CH_3$, Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)
8. แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$, AR grade, UNILAB)
9. ไอร์ออน (III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, AR grade, QRëC)
10. แมกนีเซียมซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, AR grade, QRëC)

2.1.3 การวิเคราะห์น้ำมันและไขมันในน้ำ

1. เฮกเซน (C_6H_{14} , AR grade, QRëC)
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% H_2SO_4 , Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)

2.1.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระ

1. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH , AR grade, QRëC)
2. โพรพานอล (C_3H_8O , AR grade, QRëC)
3. โทลูอิน (99.8% $C_6H_5CH_3$, AR grade, Fisher Chemical)

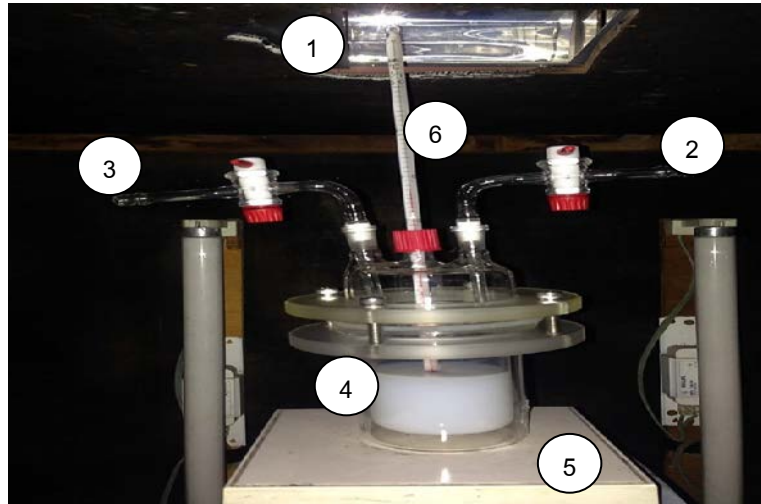
4. ฟีนอลล์ฟทาลีน ($C_{20}H_{14}O_4$, AR grade, LOBAL Chemie)
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (95% C_2H_5OH , AR grade, QRëC)
- 2.1.5 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่
 1. ไอโซโพรพานอล (C_3H_8O , AR grade, QRëC)
 2. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (35.4% HCl , AR grade, RANKEM)
 3. เมทิลลอเรนซ์ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, AR grade, LOBAL Chemie)
- 2.1.6 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล
 1. แอซีโทไนไตรล์ (C_2H_3N , AR grade, MACRON)
 2. กลีเซอรอล (99.5% $C_3H_8O_3$, AR grade, QRëC)
 3. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% H_2SO_4 , Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)
- 2.1.7 การวิเคราะห์ความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์
 1. กรดไนตริก (65% HNO_3 , AR grade, QRëC)
 2. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH , AR grade, QRëC)
 3. โพแทสเซียมไนเตรด (KNO_3 , AR grade, UNIVAR)
 4. สารละลายบัฟเฟอร์สำหรับสอบเทียบค่าความเป็นกรด-เบส ที่ความเป็นกรด-เบส 4 7 และ 10
 5. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% H_2SO_4 , Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)
- 2.1.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและอื่นๆ
 1. แบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$, AR grade, Sigma-Aldrich)
 2. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วิทยาศาสตร์ (P25 TiO_2 , AR grade, Sigma-Aldrich)
 3. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วิทยาศาสตร์ (Rutile TiO_2 , AR grade, Sigma-Aldrich)
 4. แก๊สอาร์กอน (99.999% Ar, Praxair Thailand)
 5. แก๊สผสมมาตรฐาน (Standard gas) ประกอบด้วยแก๊สฮีเทน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน แก๊สเอทิลีน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างละร้อยละ 1 โดยปริมาตรในแก๊สอาร์กอน (Linde)
 6. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ($(C_2H_4O)_x$, Sigma Aldrich)
 7. โกลด์คลอไรด์ ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, Sigma Aldrich)
 8. นิกเกิลคลอไรด์ ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, QRëC)
 9. แพลเลเดียมคลอไรด์ ($PdCl_2$, Sigma Aldrich)
 10. เฮกซะคลอไรด์คลอโรแพลทินิกแอซิก ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich)
 11. ซิลเวอร์คลอไรด์ ($AgSO_2$, Poch)
 12. โซเดียมบอโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$, Loba Chemie)
 13. แก๊สไนโตรเจน (N_2 , 99.99% Linde)
 14. แก๊สไฮโดรเจน (H_2 , 99.99% Praxair)

2.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

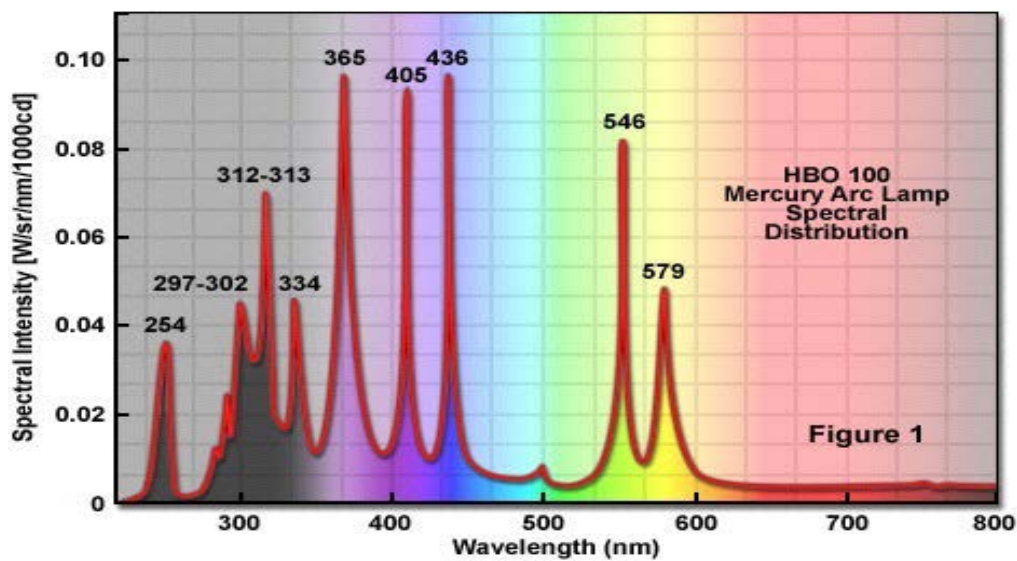
1. กระดาษกรองเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร (Whatman, Thailand)
2. ถุงเก็บแก๊ส (Tedlar[®] Bags Push Lock Valve, SUPELCO)

2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 2.3.1 ชุดทดลองการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแสดงได้ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกที่ทำจากแก้วไพเร็กซ์ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ที่ด้านบนมีช่องเพื่อเสียบเทอร์โมมิเตอร์สำหรับวัดอุณหภูมิ และช่องเพื่อให้แก๊สตัวพา (Carried gas) ไหลเข้าและออก เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวจะวางบนเครื่องกวน (Stirrer) ในกล่องไม้ขนาด 0.68 เมตร × 0.68 เมตร × 0.78 เมตร ที่เพดานกล่องไม้เหนือเครื่องปฏิกรณ์จะติดตั้งหลอดยูวีขนาด 120 วัตต์ (High-pressure mercury lamp, RUV 533 BC, Holland) เพื่อส่องแสงระหว่างการทำปฏิกิริยา โดยสเปกตรัมของหลอดยูวีที่ใช้ในการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.2
- 2.3.2 เครื่องชั่งความละเอียด 2 ตำแหน่ง (GF-2000, A&D Company Limited) และเครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (ME204, Mettler Toledo)
- 2.3.3 เครื่องกวนสารละลาย (Ceramag Midi, IKA[®] Works USA)
- 2.3.4 เครื่องวัดความเข้มแสง (SP-82UV, Lutron)
- 2.3.5 โถดูดความชื้น
- 2.3.6 เทอร์โมมิเตอร์
- 2.3.7 ถ้วยเผา
- 2.3.8 ถ้วยระเหย
- 2.3.9 กรวยแยก
- 2.3.10 เครื่องกรองบุนเนอร์
- 2.3.11 เครื่องดูดสุญญากาศพร้อมขวดดูดสุญญากาศ
- 2.3.12 เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter, RISEPRO)
- 2.3.13 หลอดย้อยสลายขนาด 20 x 150 มิลลิเมตร
- 2.3.14 ขวดบีโอดีขนาด 300 มิลลิลิตร พร้อมจุกแก้ว
- 2.3.15 ตู้อบลมร้อน (FP115, BINDER Thailand)
- 2.3.16 เครื่องเขย่าสารละลายแบบวงกลม (SSeriker II, Vision scientific)
- 2.3.17 เตาเผาอุณหภูมิสูง (Alserteknik, Protherm Furnaces)
- 2.3.18 ตู้เย็นบีโอดี (FOC 255J, VELP scientific)
- 2.3.19 อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra-sonic water bath, CREST)
- 2.3.20 เครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบดิจิทัล (DFC26, AALBORG)
- 2.3.21 เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 2.1 ชุดทดลองการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (1. หลอดยูวี 2. ท่อนำแก๊สขาเข้า 3. ท่อนำแก๊สขาออก 4. เครื่องปฏิกรณ์ 5. เครื่องกวน 6. เทอร์โมมิเตอร์)



รูปที่ 2.2 สเปกตรัมของแสงยูวีที่ใช้ในการทดลอง

2.4 เครื่องมือวิเคราะห์

2.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, D8 ADVANCE, Bruker)

2.4.2 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area and pore size analyzer, Autosorb-1, Quantachrome)

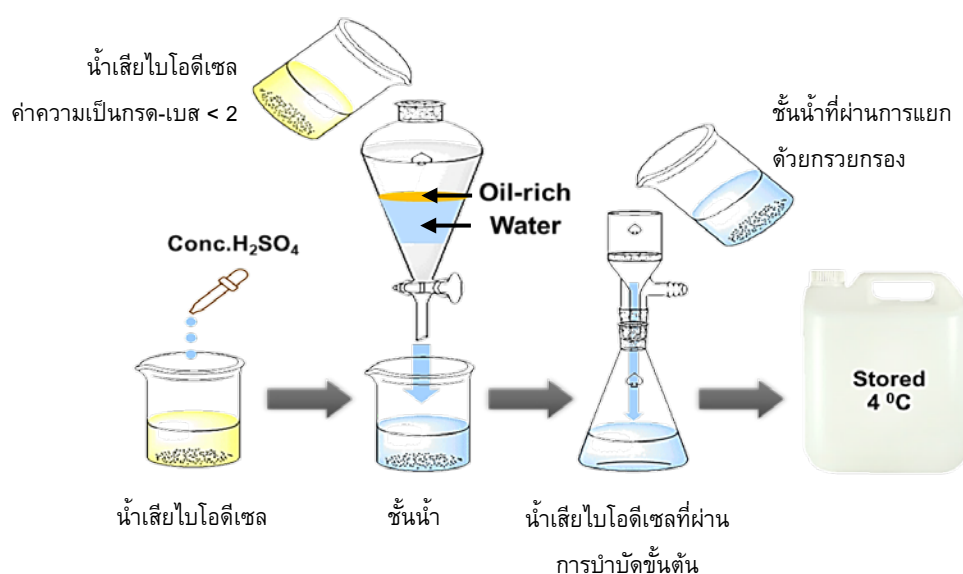
2.4.3 เครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิล (Diffuse reflectance ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-2550, Shimadzu)

- 2.4.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ตัวตรวจวัดชนิดเทอร์มัลคอนดักทีวิตี (Gas chromatography with thermal conductivity detector, GC-2014, Shimadzu) คอลัมน์ประเภท Packed column ชนิด molecular sieve 5A (packed column: molecular sieve 5A, Restek)
- 2.4.5 เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatograph with RID-10A refractive index detector, LC-10ADVP, Shimadzu) คอลัมน์ประเภท แลกเปลี่ยนไอออน ชนิด Aminex HPX-87H (Ion-exclusion: aminex HPX-87H, BIO-RAD)
- 2.4.6 เครื่องวิเคราะห์ค่าการเปล่งแสง (Luminescence Spectrometer) ยี่ห้อ Perkin-Elmer LS-55 วิเคราะห์ในอากาศที่อุณหภูมิห้อง ใช้ Cut-off filter ขนาด 290 นาโนเมตร กระตุ้นสเปกตรัม ที่ความยาวคลื่น 310 นาโนเมตร
- 2.4.7 เครื่องวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของธาตุ (X-ray photoelectron spectroscopy) ยี่ห้อ PHI 5000 VersaProbel โดย ใช้ Monochromatized Al $K\alpha$ source ($h\nu = 1486.6$ eV) ความแม่นยำพลังงาน Binding energies (BE) เท่ากับ ± 0.1 อิเล็กตรอนโวลต์

2.5 วิธีดำเนินงานวิจัย

2.5.1 การบำบัดน้ำเสียไบโอดีเซลขั้นต้น

1. นำน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมาปรับค่าความเป็นกรด-เบส ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จนกระทั่งมีค่าความเป็นกรด-เบสน้อยกว่า 2 (ภาพที่ 2.3)
2. เขย่าน้ำเสียผสมกรดในกรวยแยกและตั้งทิ้งไว้จนชั้นน้ำและชั้นน้ำมันแยกออกจากกัน
3. แยกสารชั้นบนหรือชั้นน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นใส่เกลลอนพลาสติกและเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส (Jaruwat และคณะ 2010) เพื่อรอการใช้งาน
4. วิเคราะห์สมบัติน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นตามภาคผนวก ก



รูปที่ 2.3 การบำบัดน้ำเสียขั้นต้น (Jaruwat และคณะ 2010)

2.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ภาคต่าง ๆ

1. ชั่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (P25) ประมาณ 0.2 กรัม ลงในถ้วยเผา จากนั้นนำไปแคลไซต์ในเตาเผาอุณหภูมิสูงภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. บรรจุตัวอย่างที่ได้ลงในขวดสีชาและเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งาน
3. วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วัฏภาคและขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์ พื้นที่ผิว BET ความกว้างแถบพลังงาน ความเป็นกรด-เบสที่ประจุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเป็นศูนย์ (ภาคผนวก ข)

2.5.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะด้วยวิธีโซลเจล

1. เตรียมสารแขวนลอย TiO_2 (TiO_2 suspension) โดยการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์ซึ่งแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (T_{400}) น้ำหนัก 1.98 กรัม กับน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง
2. เตรียมสารละลายทอง (Au precursor) โดยละลาย $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 0.0399 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นค่อยๆ หยดลงในสารแขวนลอย T_{400} พร้อมปั่นกวนช้าๆ
3. หยดพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) ความเข้มข้นร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 1 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนต่อเป็นเวลา 10 นาที
4. ชั่งโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) 0.15 กรัม ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 10 มิลลิลิตร แล้วหยดลงในสารแขวนลอย TiO_2 ที่มี $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ อย่างช้าๆ
5. กวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. กรองตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการกรองแบบลดความดัน และล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยน้ำปราศจากไอออนจนน้ำสุดท้ายไม่มีคลอไรด์เหลืออยู่ ซึ่งสามารถทดสอบได้โดยการหยด AgSO_2 ไม่เกิดตะกอนสีขาว
7. นำไปอบที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
8. แคลไซต์ในบรรยากาศ N_2 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และในบรรยากาศ H_2 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อีก 3 ชั่วโมง
9. ทิ้งให้เย็นในบรรยากาศ N_2 จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/T_{400} ที่มีโลหะทอง ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เก็บใส่โถดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งาน
10. สำหรับการเตรียม Ni/T_{400} Pd/T_{400} และ Pt/Ti_{400} ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักให้ดำเนินการเตรียมแบบเดียวกัน แต่ใช้สาร $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 0.0835 กรัม สาร PdCl_2 น้ำหนัก 0.0340 กรัม และสาร $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 0.0531 กรัม เป็นสารเคมีเริ่มต้นในการเตรียม

2.5.4 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสีย

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ 0.4 กรัม บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงและใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร
2. นำน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นปริมาตร 100 มิลลิลิตร บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสง
3. นำเครื่องปฏิกรณ์ที่ประกอบสำเร็จแล้ววางบนเครื่องกวนสารละลายภายในตู้ป้องกันรังสียูวีโดยใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนสารละลาย 500 รอบต่อนาที
4. ใส่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้แก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 570 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเริ่มต้นการทดลองด้วยการให้แสงยูวีจากหลอดเมอร์คิวรีความดันสูง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
5. เมื่อสิ้นสุดการทดลอง เก็บแก๊สที่เกิดขึ้นด้วยถุงเก็บแก๊สโดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นตัวพา (Carrier gas) ด้วยอัตราการไหล 570 มิลลิลิตรต่อนาที
6. วิเคราะห์ชนิดและปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีตามภาคผนวก ค
7. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงออกจากน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 และวิเคราะห์ปริมาณซีโอดี บีโอดีและน้ำมันและไขมันตามภาคผนวก ก

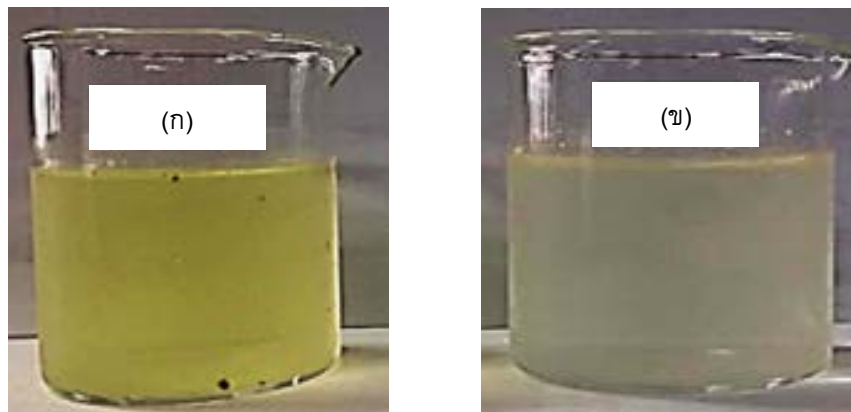
บทที่ 3

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยโพลีเมอร์ชนิดต่างๆ วิเคราะห์สัณฐานวิทยา และศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ ซึ่งผลการวิจัยมีดังนี้

3.1 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลและน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น

น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นวัตถุดิบจะมีสีขาวขุ่นคล้ายสบู่เหลว (รูปที่ 3.1(ก)) มีกลิ่นคล้ายน้ำมัน มีความเป็นกรดอ่อน มีส่วนประกอบเป็นสบู่ร้อยละ 50.68-51.75 กรดไขมันอิสระร้อยละ 1.09 - 1.23 และ กลีเซอรอลร้อยละ 0.85 - 0.86 เมื่อนำมาวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ของน้ำเสียดังแสดงในตารางที่ 3.1 พบว่าน้ำเสียดังกล่าวมีค่าบีโอดีสูงกว่ามาตรฐาน 10 - 15 เท่า ค่าซีโอดีสูงกว่ามาตรฐาน 296 - 367 เท่า ปริมาณน้ำมัน/ไขมันสูงกว่ามาตรฐาน 31 - 36 เท่า ปริมาณของแข็งละลายได้สูงกว่ามาตรฐาน 2.5 - 4.5 เท่า และปริมาณของแข็งแขวนลอยสูงกว่ามาตรฐาน 3.5 - 4.2 เท่า



รูปที่ 3.1 น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (ก) ก่อนการบำบัดขั้นต้น และ (ข) หลังการบำบัดขั้นต้น

เมื่อนำน้ำเสียไปบำบัดขั้นต้นโดยการปรับความเป็นกรด-เบสด้วยกรดซัลฟิวริกตามงานวิจัยที่ผ่านมา (Jaruwat และคณะ 2010) พบว่าน้ำจะแยกเป็น 2 ชั้น ชั้นบนมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาลเข้มซึ่งเป็นชั้นของกรดไขมันที่ละลายอยู่ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ส่วนชั้นล่างจะใสขึ้น (รูปที่ 3.1(ข)) เมื่อนำน้ำเสียชั้นล่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นมาวิเคราะห์องค์ประกอบ พบว่าน้ำเสียชั้นล่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นมีสบู่ลดลง แต่มีกรดไขมันอิสระและกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น เนื่องจากโปรตอน

แตกตัวจากกรดจะเข้าไปแทนที่อะตอมของไฮโดรเจนในโครงสร้างของสบู่และเปลี่ยนสบู่เป็นกรดไขมัน แต่กรดไขมันบางส่วนจะไม่ละลายน้ำจึงแยกชั้นและลอยอยู่บนผิวน้ำของน้ำ และอาจมีบางส่วนตกค้างในน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น เมื่อนำน้ำเสียดังกล่าวมาวิเคราะห์สมบัติต่างๆ พบว่าพารามิเตอร์ส่วนใหญ่ของน้ำเสียมีค่าลดลงแต่ยังไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม (ตารางที่ 3.1) โดยค่าความเป็นกรด-เบสลดลงเหลือประมาณ 1.12 - 1.22 ค่าซีโอดียังสูงกว่ามาตรฐานอยู่ 152 - 242 เท่า ค่าบีโอดีสูงกว่ามาตรฐานอยู่ 3.5 - 7.7 เท่า ปริมาณน้ำมัน/ไขมันสูงกว่ามาตรฐานอยู่ 8 - 23 เท่า ปริมาณของแข็งละลายได้สูงกว่ามาตรฐาน 3.8 - 4.2 เท่า และปริมาณของแข็งแขวนลอยสูงกว่ามาตรฐานประมาณ 0.85 - 2.2 เท่า จึงต้องมีการบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม

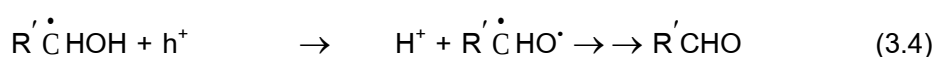
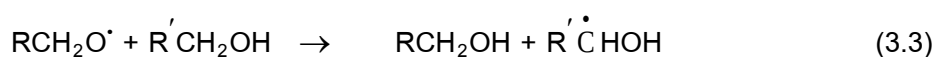
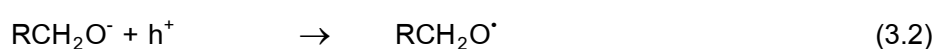
ตารางที่ 3.1 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลก่อนและหลังการบำบัดขั้นต้น

พารามิเตอร์	มาตรฐาน	น้ำเสียก่อน การบำบัดขั้นต้น	น้ำเสียหลัง การบำบัดขั้นต้น
ความเป็นกรด-เบส	5.5-9	4.07 - 4.12	1.12 - 1.22
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		50.68 - 51.75	31.05 - 33.33
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		1.09 - 1.23	7.63 - 7.82
กลีเซอรอล (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		0.80 - 0.86	0.98 - 1.11
ค่าบีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	620 - 910	210 - 460
ค่าซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	118,219 - 146,878	60,815 - 96,600
น้ำมัน/ไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	464 - 540	120 - 348
ของแข็งละลายได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3,000	7,392 - 13,568	11,496 - 12,584
ของแข็งแขวนลอย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	528 - 628	128 - 332

3.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

3.2.1 ผลของสัดส่วนการเจือจางน้ำเสีย

การศึกษาขั้นต้นเกี่ยวกับความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะดำเนินการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (T_{AR} หรือ P25) ที่ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการบำบัดน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแสดงได้ดังปฏิกิริยา (3.1) ถึง (3.6) คือ (Melo และ Silva 2011)



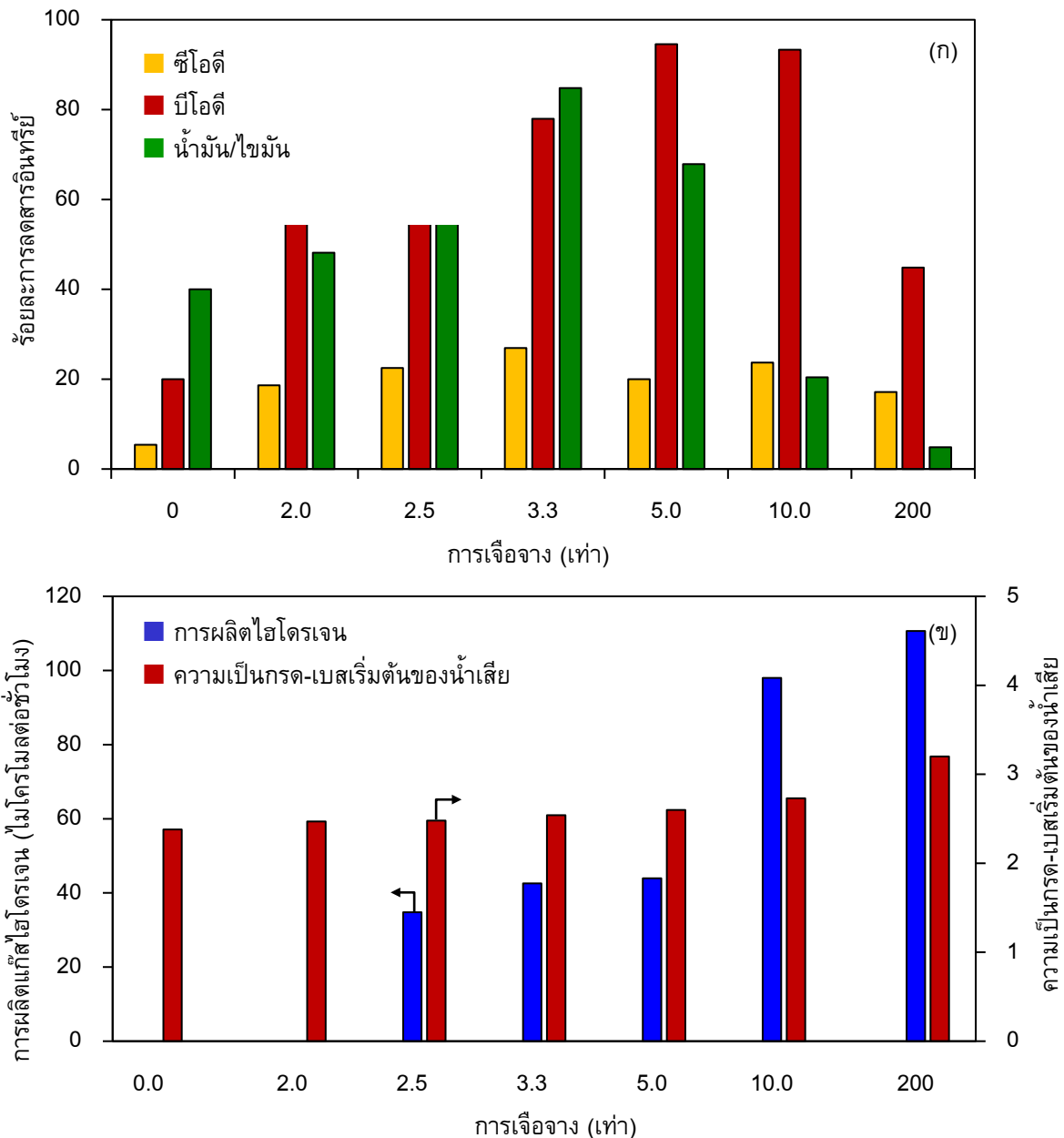


เมื่อ RCH_2OH เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

รูปที่ 3.2(ก) แสดงผลของความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในน้ำเสียซึ่งพิจารณาจากการเจือจางน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยน้ำสะอาดต่อการลดลงของปริมาณซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน พบว่าการลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำเสียผ่านการเจือจางมากขึ้นจนถึงการเจือจางที่ 3.3 เท่า จากนั้นการลดลงของสารอินทรีย์จะลดลง เมื่อพิจารณาผลของการเจือจางต่อปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ดังแสดงในรูปที่ 3.2(ข) พบว่าน้ำเสียที่ไม่ได้ผ่านการเจือจางและน้ำเสียที่ผ่านการเจือจาง 2 เท่า ไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ ระบบจะสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้เมื่อมีการเจือจางน้ำเสียตั้งแต่ 2.5 เท่าขึ้นไป การเจือจางน้ำเสียในช่วง 3.3 - 5.0 เท่าจะสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ใกล้เคียงกันที่ 42.6 - 43.9 มิลลิโมลต่อชั่วโมง และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะสูงขึ้นเมื่อมีการเจือจางน้ำเสียสูงขึ้น

การที่ระบบมีประสิทธิภาพต่ำในการลดค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันและไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้เมื่อน้ำเสียที่ใช้มีความเข้มข้นของสารอินทรีย์สูง (การเจือจางน้อยกว่า 2.0 เท่า) เนื่องจากสารอินทรีย์ในน้ำเสียอาจไปดบังแสงที่ตกกระทบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดกลืนแสงได้น้อยส่งผลให้มีการผลิตหลุมอิเล็กตรอน (Hole) และอิเล็กตรอนเร่ง (Excited electron) ในปริมาณต่ำ ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียจึงต่ำ เมื่อน้ำเสียมีปริมาณสารอินทรีย์ลดลงหรือมีการเจือจางน้ำเสียเพิ่มขึ้น การบดบังแสงด้วยสารอินทรีย์จะลดลงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสูงขึ้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถดำเนินไปได้ถึงปฏิกิริยาที่ (3.6) จึงมีการผลิตไฮโดรเจนขึ้นในระบบ แต่เมื่อใช้น้ำเสียที่มีความเข้มข้นของสารอินทรีย์ต่ำมากๆ พบว่าประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจะต่ำลงอีกครั้งในขณะที่อัตราการผลิตไฮโดรเจนยังเพิ่มขึ้น แสดงว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงยังสามารถดำเนินได้จนถึงปฏิกิริยาที่ (3.6) แต่อาจมีการรวมกันของหลุมอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนเร่ง ($\text{e}^- - \text{h}^+$ recombination) มากขึ้น เนื่องจากมีสารอินทรีย์มาจับหลุมอิเล็กตรอนในระบบลดลง

เมื่อพิจารณาค่าการเจือจางน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสมที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ พบว่าค่าการเจือจางน้ำเสียที่เหมาะสมคือ 3.3 เท่า ซึ่งสามารถลดค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันได้ร้อยละ 35.9 86.2 และ 84.8 ตามลำดับ และสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 42.6 มิลลิโมลต่อชั่วโมง

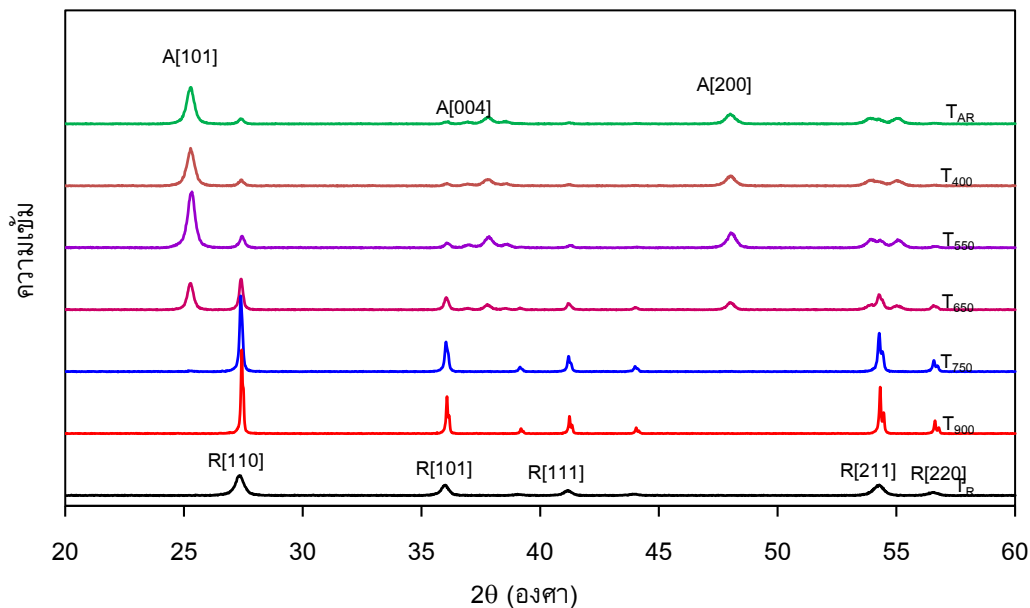


รูปที่ 3.2 ผลของการเจือจางน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} ที่ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

3.2.2 ผลของวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

รูปที่ 3.3 แสดงกราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (T_{AR} และ T_R) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 400 - 900 องศาเซลเซียส (T_{400} ถึง T_{900}) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} แสดงพีคของวัฏภาคอะนาเทส $A[101]$ $A[004]$ และ $A[200]$ ที่ตำแหน่ง 25.33° 37.8° และ 48.14° ตามลำดับ และยังแสดงพีคของวัฏภาครูไทล์ $R[110]$ $R[101]$ และ $R[211]$ ที่ตำแหน่ง 27.42° 36.07° และ 54.30° ตามลำดับ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} เชิงพาณิชย์ประกอบด้วยวัฏภาคผสมคือวัฏภาคอะนาเทสและรูไทล์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ที่แคลไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส (T_{400} และ T_{550}) จะแสดงพีคที่ตำแหน่งเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซด์ (T_{AR}) แต่เมื่อผ่านการแคลไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส พบว่าความสูงของพีค A[101] และ A[200] จะลดลง ในขณะที่ความสูงของพีค R[110] R[101] และ R[211] จะเพิ่มขึ้น แสดงว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์จากวัฏภาคอะนาเทสเป็นวัฏภาครูไทล์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} จะเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และพบว่าความสูงของพีครูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{900} จะสูงกว่าพีครูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_R แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{900} มีความเป็นผลึกมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_R



รูปที่ 3.3 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

สัดส่วนร้อยละของวัฏภาคอะนาเทสในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีครูไทล์และอะนาเทสตามสมการที่ (3.7) (Nolan และคณะ 2009).

$$A = 1 - \left[\frac{1}{1 + 0.8(I_A / I_R)} \right] \quad (3.7)$$

เมื่อ A คือสัดส่วนอะนาเทสในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ I_A คือพื้นที่ใต้พีค A[101] และ I_R คือพื้นที่ใต้พีค R[110]

จากกราฟ XRD และสมการที่ (3.7) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} มีสัดส่วนอะนาเทสร้อยละ 89.94 และมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซด์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์จะประกอบด้วยวัฏภาครูไทล์อย่างสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิแคลไซด์สูงกว่า 750 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถคำนวณได้จากข้อมูลจากกราฟ XRD โดยใช้สมการ Debye-Scherrer (Wang และคณะ 2006) ดังแสดงโดยสมการ (3.8) พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการแคลไซด์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.2

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (3.8)$$

เมื่อ $\beta_{1/2}$ คือความกว้างของพีกที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของพีก (Half of maximum intensity) θ คือมุมของแบรกก และ k คือสัมประสิทธิ์รูปร่าง (Shape factor) และ λ คือความยาวคลื่น

ตารางที่ 3.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ

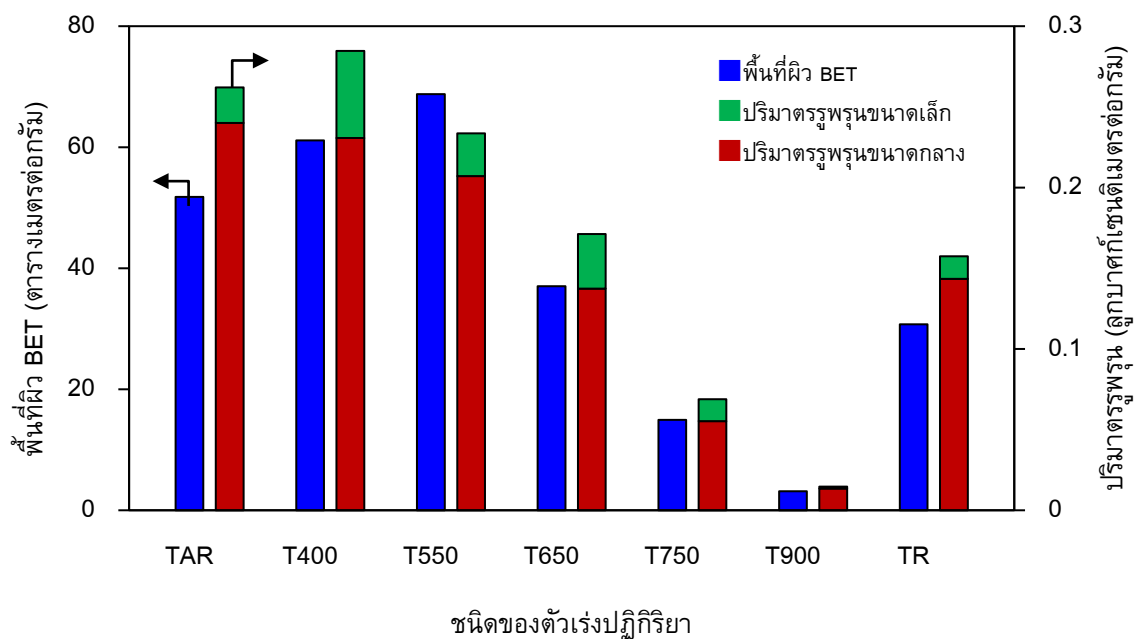
ชนิดของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเชิง แสง	อุณหภูมิเคลือบ ไซด์ (องศา เซลเซียส)	สัญลักษณ์	ร้อยละ อะนา เทส	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ความกว้าง แถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	PZC
TiO ₂ (P25)	--	T _{AR}	89.94	25.2	3.26	5.6
TiO ₂ (P25)	400	T ₄₀₀	87.40	26.4	3.18	6.8
TiO ₂ (P25)	550	T ₅₅₀	85.93	28.8	3.18	6.2
TiO ₂ (P25)	650	T ₆₅₀	52.61	42.7	3.18	6.0
TiO ₂ (P25)	750	T ₇₅₀	0.20	62.9	3.09	6.3
TiO ₂ (P25)	900	T ₉₀₀	0.00	75.5	3.06	6.1
TiO ₂ (Rutile)	--	T _R	0.00	21.9	3.08	6.0

เมื่อพิจารณาสมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} มีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 51.8 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore volume) และปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore volume) เท่ากับ 0.0221 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 0.2400 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ (รูปที่ 3.4) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปเคลือบที่พบว่าพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (T₄₀₀) เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้จัดสิ่งสกปรกที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเคลือบที่อุณหภูมิในช่วง 550-900 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนจะลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้เกิดการขยายตัวของรูพรุนจนผนังฉีกขาดและรวมตัวกับรูพรุนที่อยู่ใกล้กัน หรืออาจเกิดการสลายตัวของรูพรุน (Pore collapse) ส่งผลให้พื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนลดลง (Kitiphatpiboon และ Hunsom 2016)

รูปที่ 3.5 แสดงผลของอุณหภูมิต่อโครงสร้างรูพรุน (Porous structure) และการแจกตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวแสดงไอโซเทอมแบบ IV ที่มีรูปร่างของลูปแบบ H4 (H4-shaped hysteresis loops) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Wang และคณะ 2015) และยังมีการแจกตัวของขนาดรูพรุนในช่วงแคบๆ ที่ใกล้เคียงกัน แสดงว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนและการแจกตัวของขนาดรูพรุน

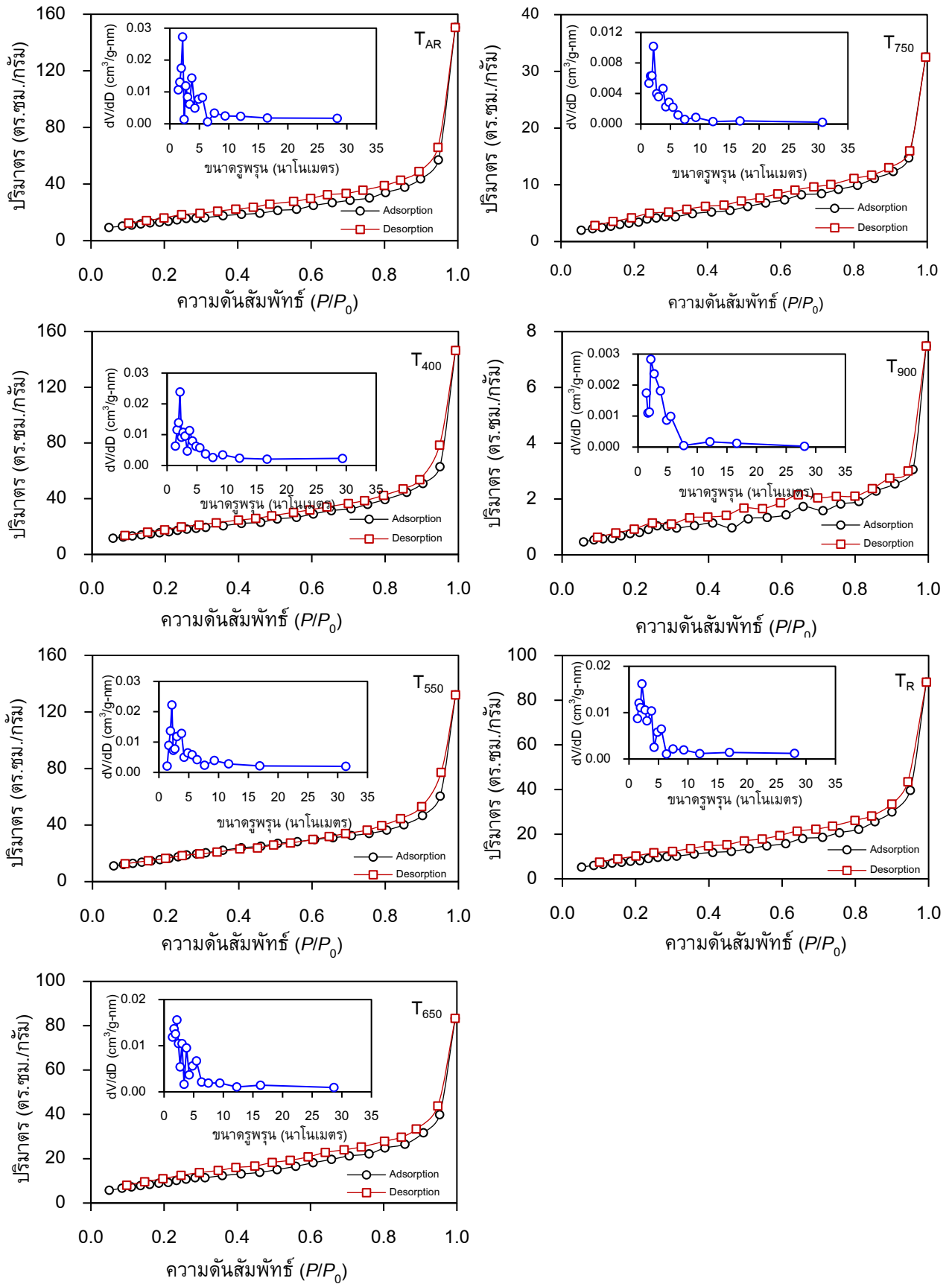
รูปที่ 3.6(ก) แสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วงความยาวคลื่น 300 - 800 นาโนเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ทุก

ตัวจะดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถดูดกลืนได้เฉพาะแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) หรือแสงยูวีเท่านั้น เมื่อนำข้อมูลในช่วงที่มีการดูดกลืนแสงมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/n}$ และ $h\nu$ หรือ Tauc plot (รูปที่ 3.6(ข)) โดยใช้ฟังก์ชันของ Kubelka-Munk function เมื่อ $h\nu$ คือพลังงานโฟตอน และ n คือค่า Electronic transition ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1/2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมอะนาเทสและรูไทล์จะสามารถประมาณค่าความกว้างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ พบว่าความกว้างแถบพลังงานจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเคลือบสูงขึ้น (ตารางที่ 3.2) หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือความกว้างแถบพลังงานจะลดลงเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีสัดส่วนวัฏภาครูไทล์เพิ่มขึ้น

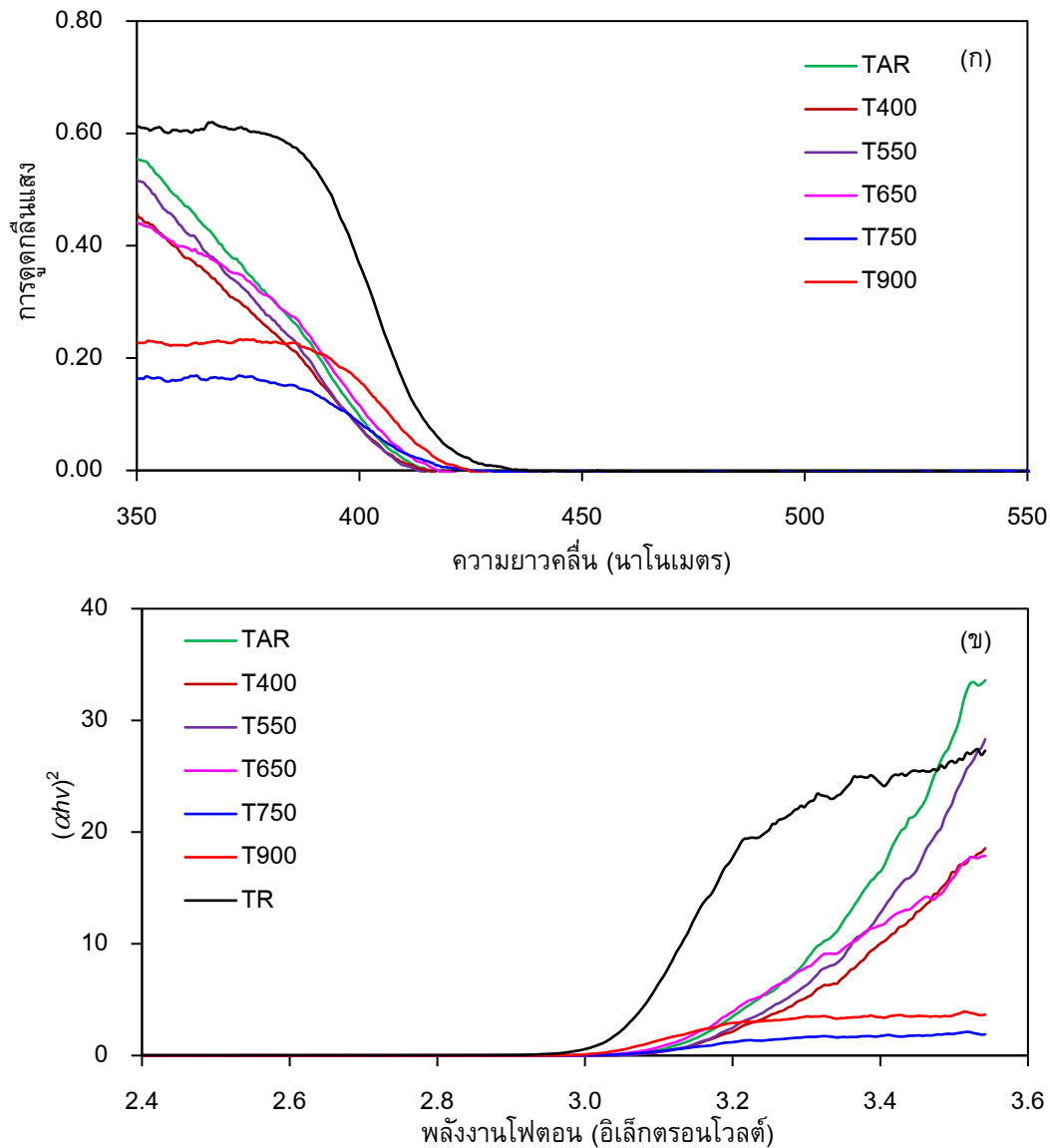


รูปที่ 3.4 สมบัติเชิงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 3.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นและความเป็นกรด-เบสสุดท้ายของ KNO_3 เพื่อใช้หาค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่ทำให้ประจุบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีค่าเป็นศูนย์ (Point of zero charge, PZC) จากกราฟ ค่า PZC สามารถประมาณได้จากการลากเส้นตรงขนานกับแกน x จากบริเวณที่ความเป็นกรด-เบสสุดท้ายมีค่าคงที่หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมากไปตัดแกน y จากตารางที่ 3.2 พบว่าค่า PZC ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเชิงพาณิชย์ คือ T_{AR} และ T_R มีค่าเท่ากับ 5.6 และ 6.0 ตามลำดับ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} ในช่วง 400 - 900 องศาเซลเซียสทำให้ค่า PZC เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วง 6.1 ถึง 6.8 ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เช่น โครงสร้างรูพรุน พื้นที่ผิว ขนาดผลึก และสัดส่วนวัฏภาค



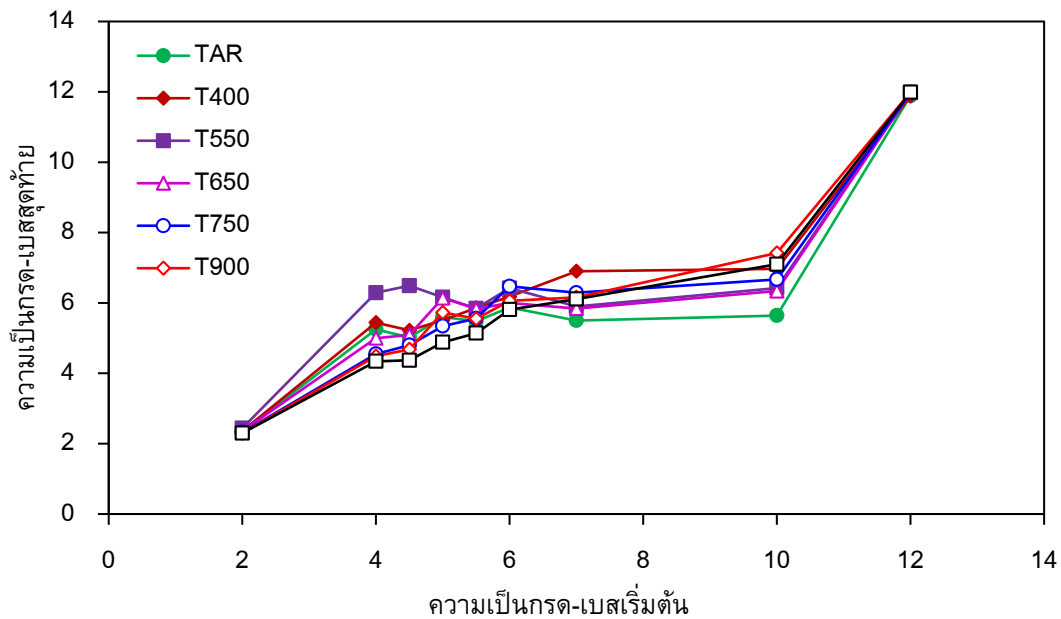
รูปที่ 3.5 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับของไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
เชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยอนุภาคต่างๆ



รูปที่ 3.6 (ก) การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยอนุภาคต่าง ๆ และ(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\eta_{int})^2$ และพลังงานโฟตอน

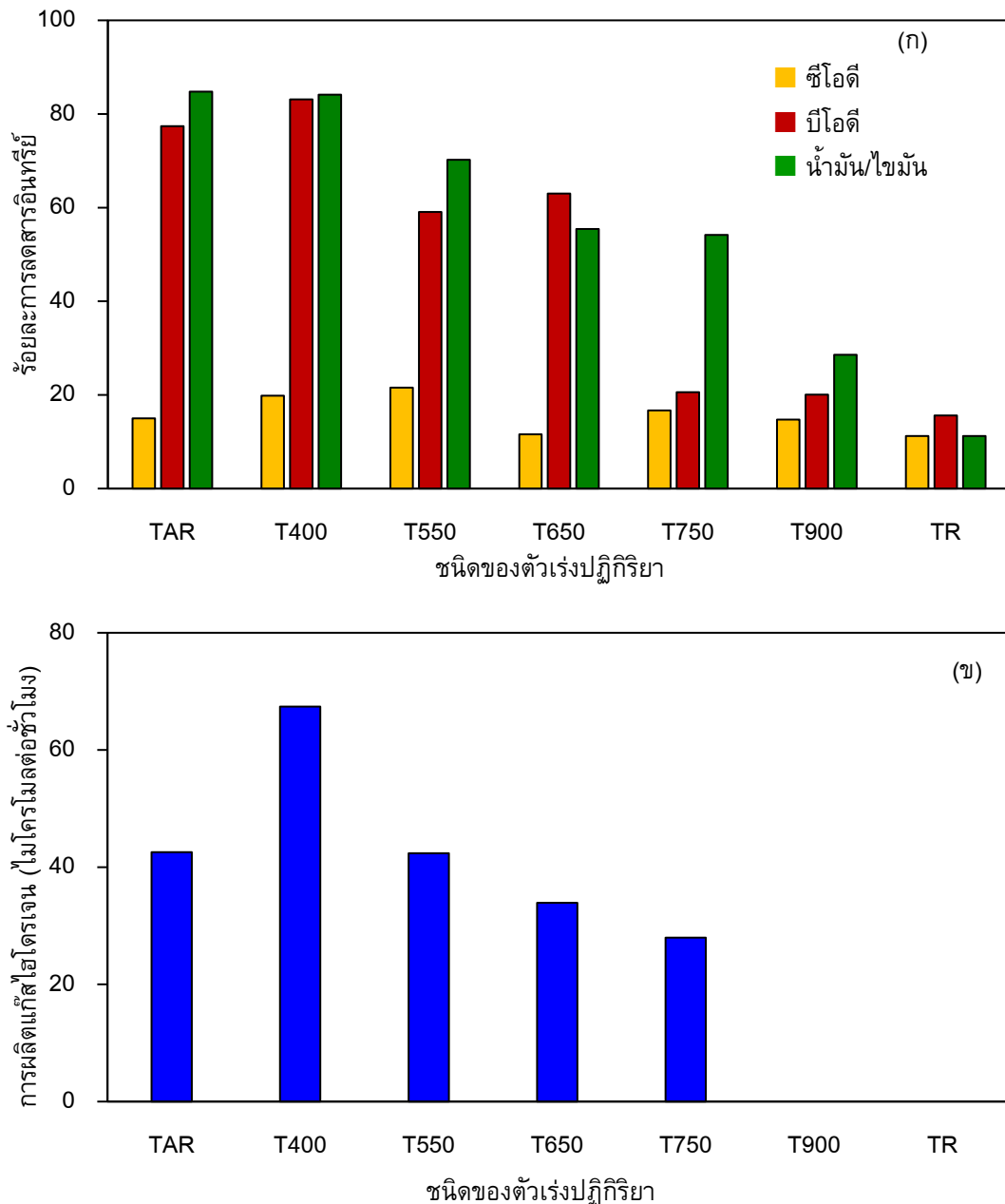
รูปที่ 3.8 แสดงผลของวิฤภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร การเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาคผสม คือ T_{AR} , T_{400} , T_{550} และ T_{650} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาคบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว (T_{750} , T_{900} และ T_R) ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการทำงานร่วมกัน (Synergetic effect) ระหว่างวิฤภาคอะนาเทสและรูไทล์ซึ่งยอมให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแถบพลังงานนำ (Conduction band) ของวิฤภาครูไทล์ไปแถบพลังงานนำของวิฤภาคอะนาเทสดังแสดงในรูปที่ 3.9 ส่งผลให้การรวมตัวกันอีกของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนลดลง (Wang และคณะ 2015) นอกจากนี้ยังพบว่าไทเทเนียมออกไซด์วิฤภาครูไทล์มีสมบัติของแถบพลังงานแบบตรง (Direct band gap energy) ทำ

ให้การรวมตัวกันอีกของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนเกิดได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามี
กัมมันตภาพลดลง (Chen และคณะ 2015)



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความป็นกรด-เบสเริ่มต้นและความป็นกรด-เบสสุดท้ายของ KNO_3 เพื่อ
ใช้หาค่า PZC

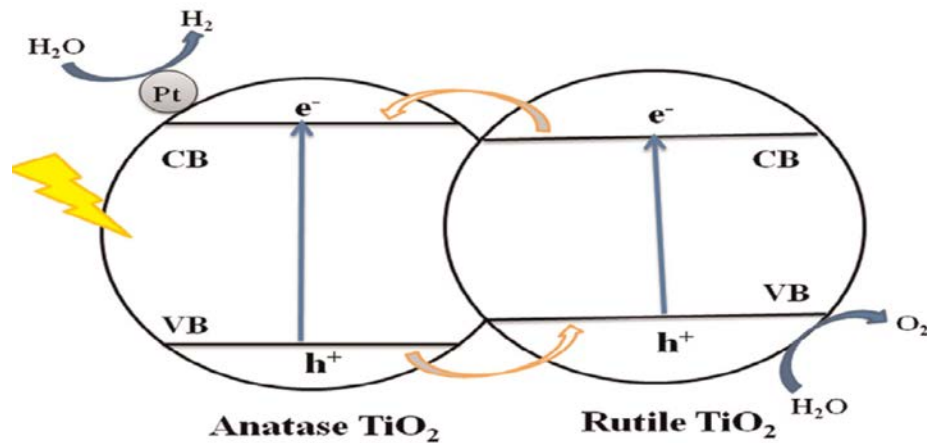
เมื่อพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ที่เตรียมได้ (T_{750} T_{900} และ T_R) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้กัมมันตภาพที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกันและความกว้างแถบพลังงานใกล้เคียงกัน (ตารางที่ 3.2) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T_R ให้กัมมันตภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} และ T_{900} แม้ว่าจะมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวและปริมาตรช่องว่างสูงกว่า กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา T_R สามารถลดค่าซีโอดี บีโอดี และไขมัน/น้ำมันได้ร้อยละ 11.24 15.63 และ 11.22 ตามลำดับ แต่ไม่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} ลดค่าซีโอดี บีโอดี และไขมัน/น้ำมันได้ร้อยละ 16.67 20.59 และ 54.17 ตามลำดับ และสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 28.0 ไมโครโมลต่อชั่วโมง อาจเนื่องจากความเป็นผลึกที่ต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยา T_R เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} และ T_{900} ทำให้ความสามารถในการแพร่ของประจุ (Charge diffusion) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การรวมตัวกันอีกของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนจึงสูงขึ้น (Xing และ 2013) นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_R มีค่า PZC น้อยกว่าค่า PZC ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} และ T_{900} ส่งผลให้ความถี่ในการชนกันระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นและอาจทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้น กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง สำหรับกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} และ T_{900} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} มีปริมาตรรูพรุนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{900} ซึ่งสามารถรับแสงที่ตกกระทบได้มากกว่าทำให้เกิดการเคลื่อนไหวของประจุ (Charge mobility) ได้มากกว่า และมีขนาดผลึกเล็กกว่าทำให้ระยะทางในการเดินทางของอิเล็กตรอนเพื่อไปเกิดปฏิกิริยาสั้นกว่า รวมถึงมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่าส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{900}



รูปที่ 3.8 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร การเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และเวลา 4.0 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมที่เตรียมได้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} T_{400} T_{550} และ T_{650} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} และ T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารอินทรีย์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{550} แม้ว่าจะมีพื้นที่ผิว BET ต่ำกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} และ T_{400} มีขนาดผลึกที่เล็กกว่าทำให้ระยะทางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนสั้นกว่า และมีปริมาตรรูพรุนที่สูงกว่าจึงสามารถรับแสงตกกระทบได้มากกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารอินทรีย์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{AR} แม้ว่าจะมีขนาดผลึกใกล้เคียงกัน อาจเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนสูงกว่าทำให้มีพื้นที่ใน

การรับแสงเพื่อเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ยังมีค่า PZC สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ทำให้มีชั้นประจุคู่ (Electrical double layer) บางกว่าและมีแรงต้านไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsive force) ต่ำกว่า การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ในน้ำเสียจึงเกิดขึ้นได้ดี ส่งผลให้การดูดซับสารอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้อย่างทั่วถึง กัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น



รูปที่ 3.9 การถ่ายโอนประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสม (Wang และคณะ 2015)

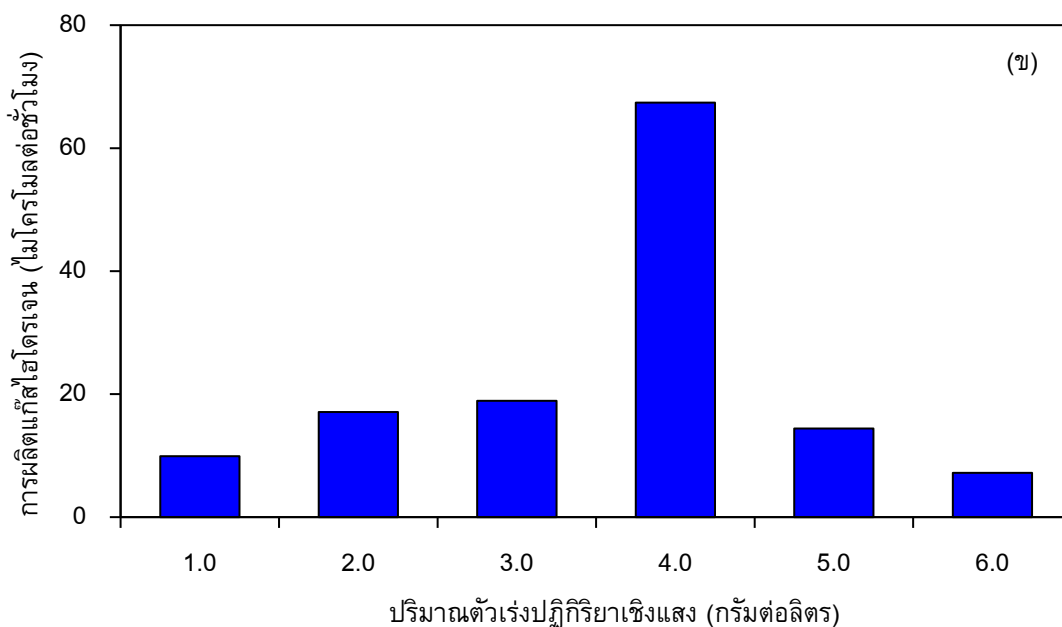
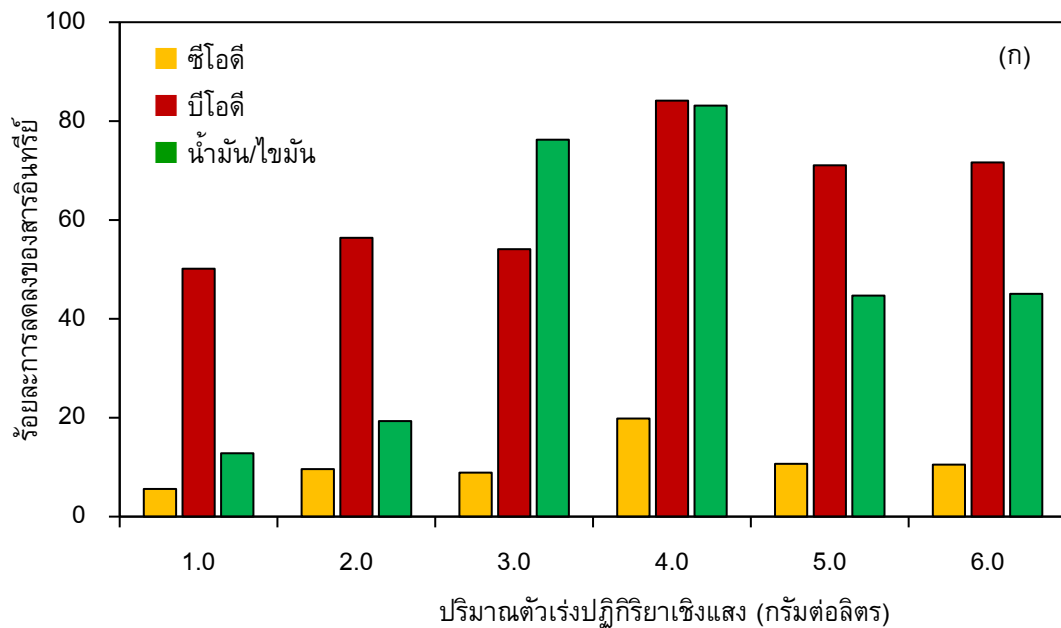
3.2.3 ผลปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

รูปที่ 3.10 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ต่อร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร การเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพในการลดสารอินทรีย์และการผลิตไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 1.0 กรัมต่อลิตร เป็น 4.0 กรัมต่อลิตร เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับสารอินทรีย์ในน้ำเสีย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 4.0 กรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพในการลดสารอินทรีย์และการผลิตไฮโดรเจนจะลดลง เนื่องจากปริมาณตัวเร่งที่มากเกินไปอาจเกาะกลุ่มกัน ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับสารอินทรีย์ลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง

3.2.4 ผลของความเข้มแสงยูวี

รูปที่ 3.11 แสดงผลของแสงยูวีในช่วง 3.52 ถึง 6.64 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ต่อร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียและปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าการเพิ่มความเข้มแสงยูวีจาก 3.52 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็น 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร สามารถเพิ่มร้อยละการลดลงของซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน (รูปที่ 3.11(ก)) รวมถึงสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 42.3 ไมโครโมลต่อชั่วโมง เป็น 67.4 ไมโครโมลต่อชั่วโมง (รูปที่ 3.11(ข)) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มแสงให้สูงกว่า 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าร้อยละการลดสารอินทรีย์และการผลิตไฮโดรเจนมี

แนวโน้มคงที่ ร้อยละการลดสารอินทรีย์และการผลิตไฮโดรเจนที่ต่ำเมื่อใช้ความเข้มแสงต่ำเกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณแสงที่ตกกระทบที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยจึงไม่เพียงพอในการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ร้อยละการลดสารมลพิษและการผลิตไฮโดรเจนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้ความเข้มแสงยูวีที่สูงกว่าค่าที่เหมาะสมอาจเกิดจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนอย่างรวดเร็วในกรณีที่มีการผลิตอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนปริมาณมากในระบบ (Tseng และคณะ 2012) หรือตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำกัดเพื่อรับแสงที่ตกกระทบทั้งหมด ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาคงที่

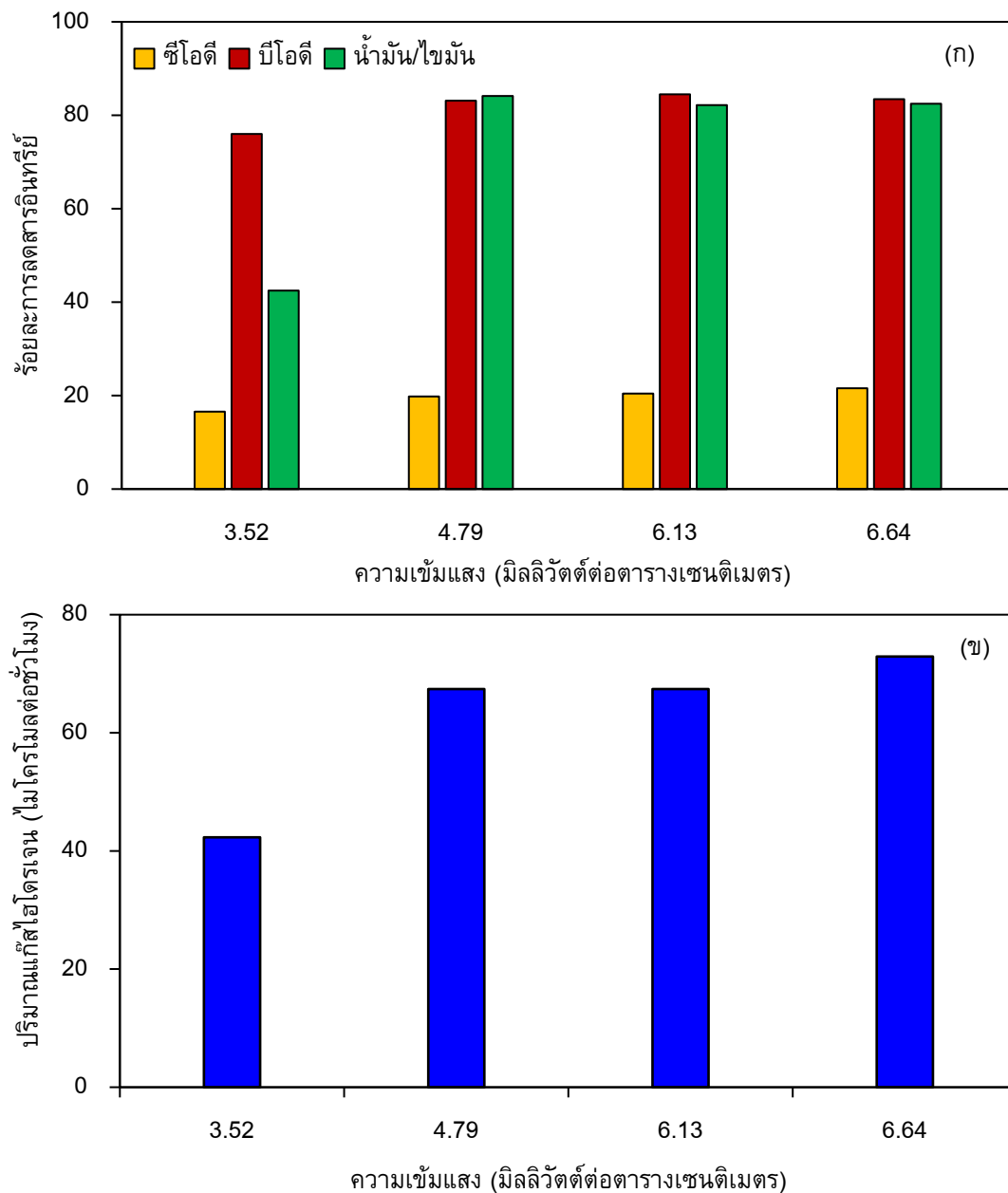


รูปที่ 3.10 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร การเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อคำนวณประสิทธิภาพเชิงแสง (Light conversion efficiency) ตามสมการ (3.9) (Uyar และคณะ 2007) พบว่าประสิทธิภาพเชิงแสงของระบบที่ใช้ความเข้มแสงยูวีในช่วงที่ศึกษามีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย กล่าวคือประสิทธิภาพเชิงแสงของระบบเมื่อใช้ความเข้มแสงยูวีเท่ากับ 3.52 4.79 6.13 และ 6.64 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าเท่ากับร้อยละ 3.43 3.05 2.64 และ 3.13 ตามลำดับ

$$\eta = \frac{33.61 \rho_{H_2} V_{H_2}}{IA t} \times 100 \quad (3.9)$$

เมื่อ V_{H_2} ปริมาตรแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ลิตร) ρ_{H_2} คือความหนาแน่นของแก๊สไฮโดรเจน (กรัมต่อลิตร) / คือความเข้มแสงยูวี (วัตต์ต่อตารางเมตร) A คือพื้นที่ (ตารางเมตร) และ t คือเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)



รูปที่ 3.11 ผลของแสงยูวีต่อ (ก) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ และ (ข) ร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียเมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

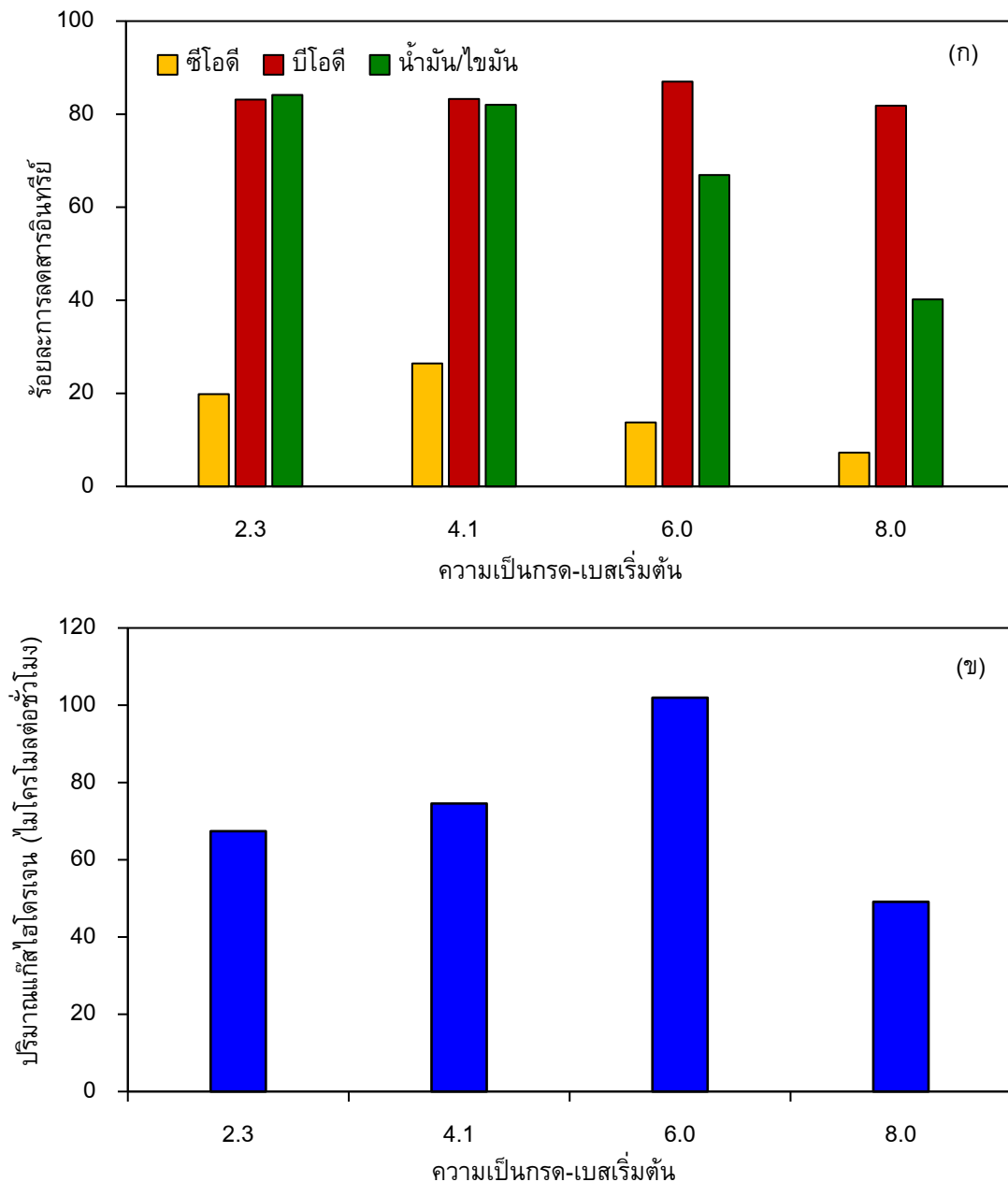
3.2.5 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสีย

รูปที่ 3.12 แสดงผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียในช่วง 2.3 ถึง 8.0 ต่อร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียและปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าการเพิ่มความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียจาก 2.3 เป็น 8.0 ให้ร้อยละการลดค่าบีโอดีใกล้เคียงกัน แต่ทำให้อัตราการลดน้ำมัน/ไขมันลดลงเล็กน้อย ส่วนร้อยละการลดค่าซีโอดีจะสูงสุดที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียเท่ากับ 4.1 (รูปที่ 3.12(ก)) ในขณะที่อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นจาก 67.40 ไมโครโมลต่อชั่วโมง เป็น 101.95 ไมโครโมลต่อชั่วโมง เมื่อเพิ่มความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียจาก 2.3 เป็น 6.0 และลดลงเป็น 49.11 ไมโครโมลต่อชั่วโมง เมื่อความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียเพิ่มเป็น 8.0 โดยประสิทธิภาพเชิงแสงของน้ำเสียที่มีความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียเท่ากับ 2.3 4.1 6.0 และ 8.0 มีค่าเท่ากับร้อยละ 3.56 4.44 6.07 และ 2.92 ตามลำดับ

จากผลการทดลองที่ได้พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียและการผลิตไฮโดรเจนจะแตกต่างกัน กล่าวคือความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียมีค่าเท่ากับ 4.1 ในขณะที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไฮโดรเจนคือ 6.0 เนื่องจากผลของค่า PZC และการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือกรณีที่น้ำเสียมีความเป็นกรด-เบสต่ำกว่าค่า PZC พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประจุบวก (TiOH_2^+) ในขณะที่น้ำเสียมีความเป็นกรด-เบสสูงกว่าค่า PZC พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประจุเป็นลบ (TiO^-) (Shimura และ Yoshida 2011) ดังนั้นในภาวะที่เป็นกรดแรงผลักไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion) ระหว่างประจุบวกบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและ H^+ จะลดลงเมื่อความเป็นกรด-เบสของน้ำเสียเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น อิเล็กตรอนจึงสามารถถ่ายโอนจากอนุภาคหนึ่งไปยังอีกอนุภาคหนึ่งที่อยู่ใกล้เคียงกัน โอกาสการรวมกันของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนจึงลดลง (Lakshminarasimhan และคณะ 2008) การผลิตไฮโดรเจนจึงสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถดูดซับมลพิษเพื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับหลุมอิเล็กตรอนลดลง ส่งผลให้น้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 6.0 มีการลดลงของสารอินทรีย์น้อยกว่าที่น้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 4.1 สำหรับน้ำเสียที่มีความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 8.0 ความสามารถในการลดสารอินทรีย์และการผลิตไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากที่ความเป็นกรด-เบสดังกล่าวแรงผลักไฟฟ้าสถิตระหว่างประจุลบของตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของสารอินทรีย์จะสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงอยู่ห่างกัน การรวมกันของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้ยาก การผลิตไฮโดรเจนจึงต่ำลง นอกจากนี้แรงผลักที่มากจะส่งผลให้การดูดซับของสารอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์จึงลดลง

เมื่อพิจารณาการผลิตไฮโดรเจนร่วมกับสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย แม้ว่าน้ำเสียที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 6.0 จะมีการลดลงของซีโอดีน้อยกว่าน้ำเสียที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 4.1 ประมาณ 1.92 เท่า แต่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่า 1.4 เท่า และน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการที่มีความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 4.1 และ 6.0 มีความเป็นกรด-เบสสุดท้ายเท่ากับ 4.74 และ 8.76 ตามลำดับ ซึ่งตามมาตรฐานน้ำทิ้งของกรมโรงงานอุตสาหกรรม ความเป็นกรด-เบสของน้ำเสียที่สามารถ

ปล่อยทิ้งได้มีค่าระหว่าง 5.5 – 9.0 ดังนั้นค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียที่เหมาะสมในการทดลองคือความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียเท่ากับ 6.0



รูปที่ 3.12 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียต่อ (ก) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ และ (ข) ร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียเมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

3.2.6 ผลของเวลา

รูปที่ 3.13 แสดงผลของเวลาในช่วง 0.5 ถึง 4.0 ชั่วโมง ต่อร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 6.0 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

พบว่าร้อยละการลดสารอินทรีย์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 0.5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยา และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ในขณะที่อัตราการผลิตไฮโดรเจนจะลดลงจาก 226 ไมโครโมลต่อชั่วโมง เป็น 114 ไมโครโมลต่อชั่วโมง เมื่อเพิ่มเวลาจาก 0.5 ชั่วโมง เป็น 2.0 ชั่วโมง และประสิทธิภาพเชิงแสงที่เวลา 0.5 1.0 1.5 2.0 3.0 และ 4.0 มีค่าเท่ากับร้อยละ 13.46 9.71 7.18 6.78 4.94 และ 6.07 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเวลาที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำ พบว่าแม้ที่เวลา 0.5 ชั่วโมง อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและประสิทธิภาพเชิงแสงจะสูงสุด แต่ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีเพียง 113 ไมโครโมล ซึ่งน้อยกว่าที่เวลาอื่น เพื่อให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและประสิทธิภาพเชิงแสงที่สูง เวลาที่เหมาะสมในการทำงานคือ 2.0 ชั่วโมง ซึ่งสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 228 ไมโครโมล และมีประสิทธิภาพเชิงแสงร้อยละ 6.78

เมื่อพิจารณาจลนศาสตร์ของการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย พบว่าความสามารถในการลดปริมาณซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันขึ้นอยู่กับปริมาณหลุมอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในระบบ และความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ดังสมการ (3.10)

$$\frac{dC}{dt} = -k'C[ROS] \quad (3.10)$$

เมื่อ k' คือค่าคงที่ ค่า C ปริมาณซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันในน้ำเสีย และ $[ROS]$ คือความเข้มข้นของหลุมอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นในระบบ

แต่ที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ ปริมาณหลุมอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นในระบบจะคงที่ ดังนั้นสมการ (3.10) สามารถลดรูปเป็นสมการ (3.11)

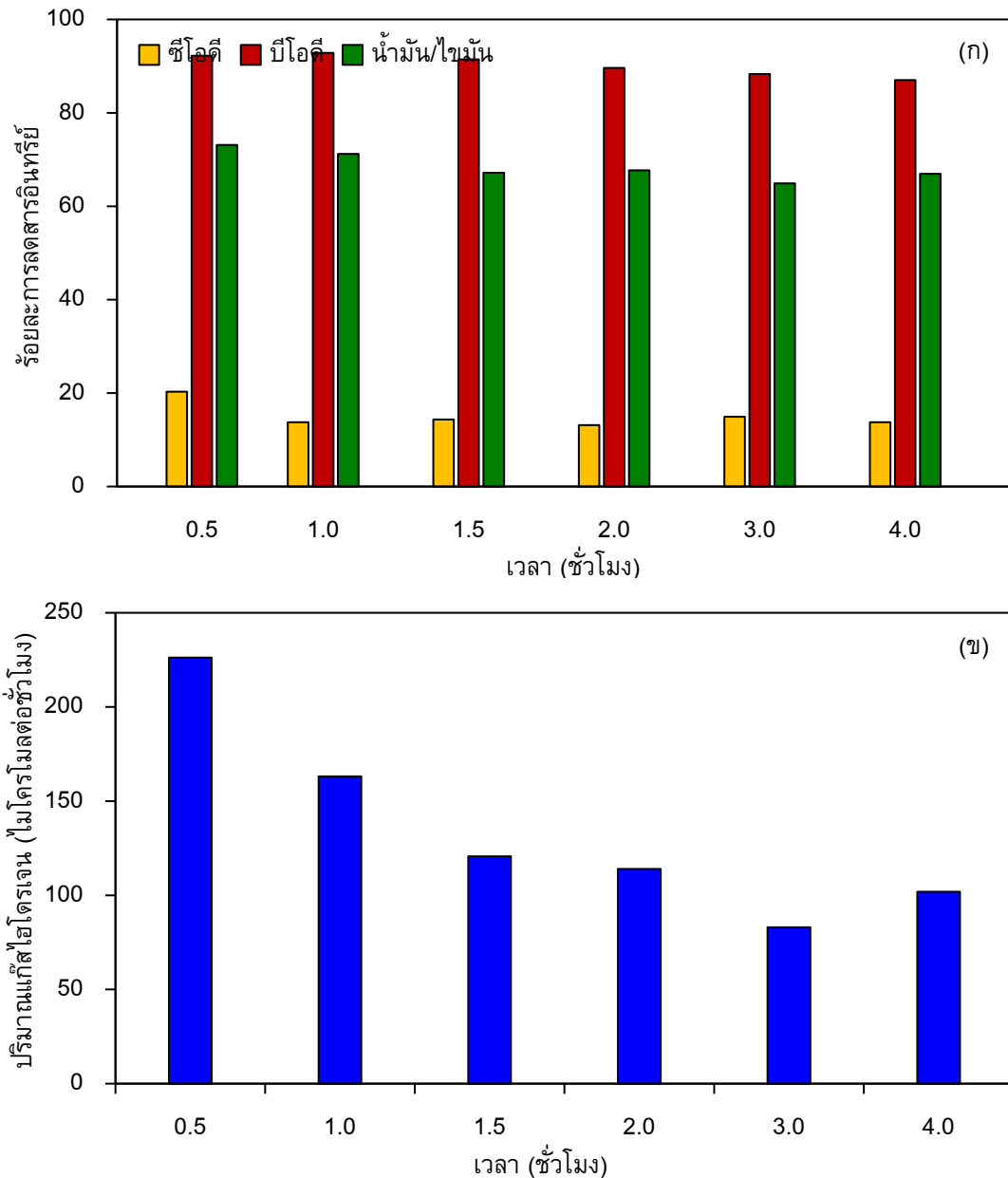
$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3.11)$$

เมื่อ k คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order rate constant)

เมื่ออินทิเกรตสมการ (3.11) เมื่อ $t = 0$ ค่า $C = C_0$ และ $t = t$ ค่า $C = C_t$ และจัดรูปจะได้สมการ (3.12)

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad (3.12)$$

ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมสามารถหาได้จากสมการ (3.12) โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง (C_t/C_0) และ t พบว่าค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมของซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันมีค่าเท่ากับ 0.008 0.085 และ 0.044 ต่อนาที ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมของซีโอดีมีค่าต่ำกว่าค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมของบีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน ถึง 11.25 เท่า และ 5.80 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากน้ำเสียไบโอดีเซลที่ใช้มีสารอินทรีย์ที่แสดงพารามิเตอร์คุณภาพน้ำในรูปของซีโอดีสูง หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์สายโซ่ยาวเป็นสารอินทรีย์สายโซ่สั้นซึ่งยังส่งผลต่อค่าซีโอดีรวมของน้ำเสียหลังการบำบัดด้วยตนเอง



รูปที่ 3.13 ผลของเวลาต่อ (ก) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ และ (ข) ร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียเมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 6.0 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.3 แสดงสมบัติของน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อผลิตไฮโดรเจนร่วมกับการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย พบว่าน้ำเสียดังกล่าวยังมีสบู่และกรดไขมันอิสระร้อยละ 0.09-1.07 และ 0.02-0.04 โดยน้ำหนักตามลำดับ และไม่มีกลีเซอรอล ความเป็นกรด-เบสและค่าบีไอดีของน้ำเสียดังกล่าวมีค่าตามมาตรฐาน แต่ยังมีปริมาณซีไอดี น้ำมัน/ไขมันของแข็งละลายได้ และของแข็งแขวนลอยสูงกว่ามาตรฐานประมาณ 69-77 16-21 2.6-3.0 และ 0.9-1.3 เท่า ตามลำดับ การวิจัยในขั้นต่อไปจึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ตารางที่ 3.3 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลก่อนและหลังการบำบัด

พารามิเตอร์	มาตรฐาน	น้ำเสียก่อน การบำบัดขั้นต้น	น้ำเสียหลัง การบำบัดด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาเชิงแสง ^ก
ความเป็นกรด-เบส	5.5 - 9.0	4.07 - 4.12	8.75-8.78
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่ได้กำหนด	50.68 - 51.75	0.09-1.07
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่ได้กำหนด	1.09 - 1.23	0.02-0.04
กลีเซอรอล (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่ได้กำหนด	0.80 - 0.86	ไม่พบ
ค่าซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	118,219 - 146,878	27,656 - 30,709
ค่าบีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	620-910	9.0-13.6
น้ำมัน/ไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	464 - 540	243 - 311
ของแข็งละลายได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3,000	7,392 - 13,568	7,710-9,100
ของแข็งแขวนลอย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	528 - 628	140-190

^กน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 6.0 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 2.0 ชั่วโมง

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

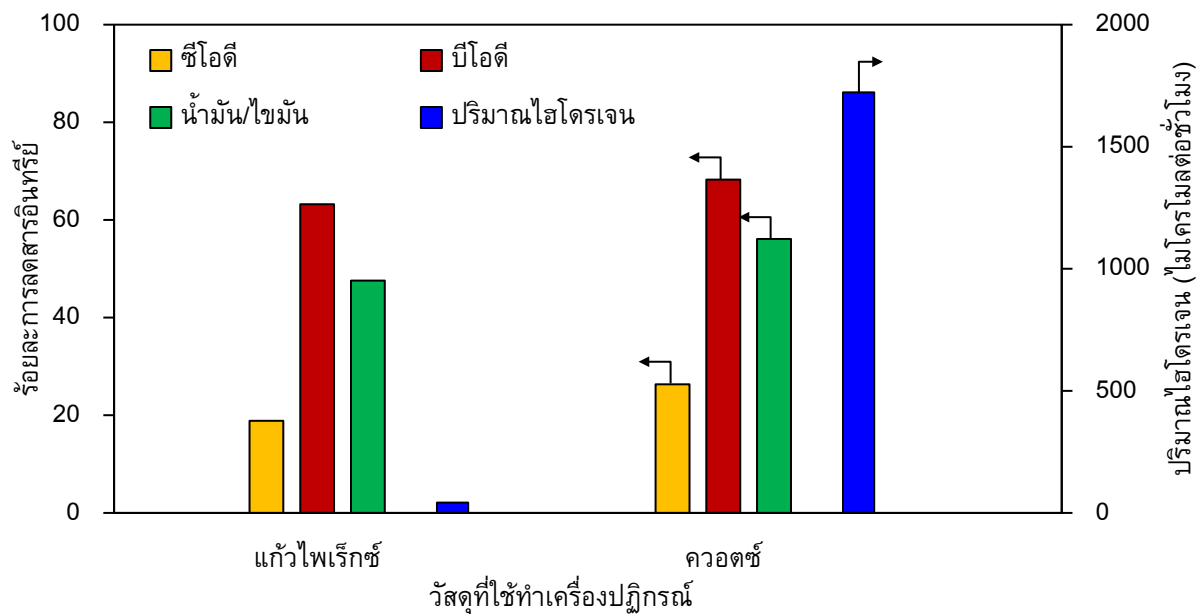
จากการทดลองบทที่ 3 ที่ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีกัมมันตภาพต่ำในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียโดยพร้อมกัน งานวิจัยในส่วนนี้จึงพยายามเพิ่มกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยได้มีการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ใหม่เพื่อความสะดวกและความทนทานในการทำงาน และลดการสูญเสียความเข้มแสงในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้ควอตซ์ (Quartz) แทนแก้วไฟเร็กซ์ และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเจือโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โลหะเจือที่ศึกษามี 4 ชนิด คือ Ni Au Pd และ Pt และศึกษาปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมที่เหมาะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งผลการวิจัยมีดังนี้

4.1 การปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์

จากการทดลองที่ผ่านมาพบว่าระบบที่ใช้ยังมีประสิทธิภาพต่ำในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ทำจากแก้วไฟเร็กซ์ทำให้มีการสูญเสียแสงที่ตกกระทบมาที่เครื่องปฏิกรณ์ นอกจากนี้ยังพบว่าข้อต่อท่อเก็บแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์ข้างต้นจะแตกและชำรุดง่าย ดังนั้นจึงมีการออกแบบท่อแก๊สขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ใหม่เพื่อความสะดวกในการใช้งานและทนทานมากขึ้น นอกจากนี้ยังใช้แก้วควอตซ์แทนแก้วไฟเร็กซ์เพื่อลดการสูญเสียความเข้มแสงในเครื่องปฏิกรณ์

รูปที่ 4.1 แสดงการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไฟเร็กซ์และควอตซ์ โดยใช้ น้ำเสียเจือจาก 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวีประมาณ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากควอตซ์จะมีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไฟเร็กซ์ กล่าวคือเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากควอตซ์จะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 1,722 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และสามารถลดซีโอดี บีโอดีและน้ำมัน/ไขมันได้ร้อยละ 26.3 68.3 และ 56.1 ตามลำดับ ในขณะที่เครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไฟเร็กซ์สามารถผลิตไฮโดรเจนได้เพียง 42.56 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และสามารถลดซีโอดี บีโอดีและน้ำมัน/ไขมันได้ร้อยละ 18.9 63.21 และ 47.59 ตามลำดับ เนื่องจากแก้วควอตซ์จะยอมให้แสงที่ตกกระทบทั้งหมดส่งผ่านมาน้ำเสียและ

เกิดปฏิกิริยา ในขณะที่แก้วไฟเร็กซ์จะยอมให้แสงที่ตกกระทบส่องผ่านน้อยกว่า ประสิทธิภาพในการทำงานจึงต่ำกว่า



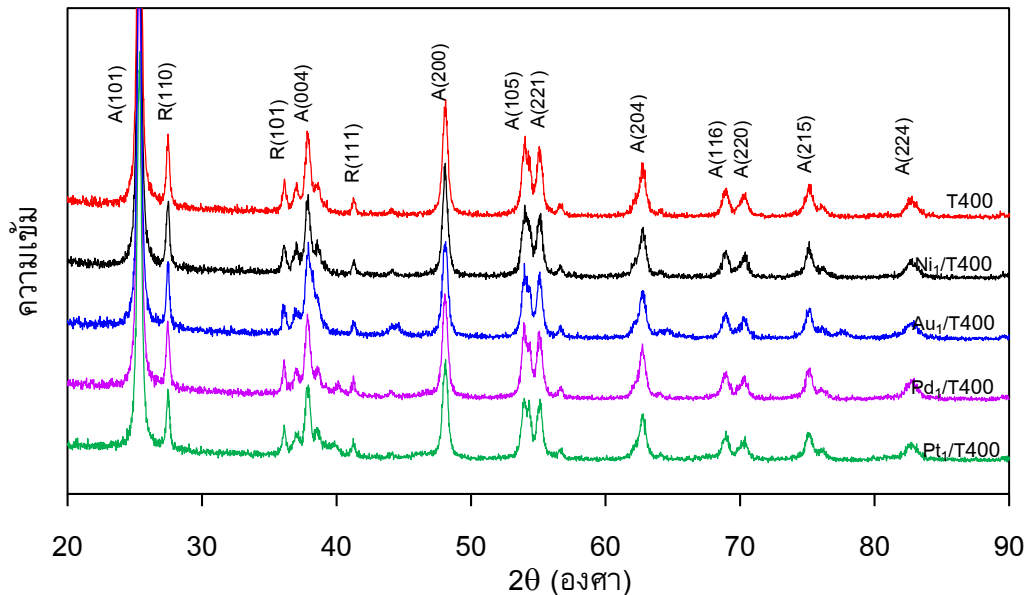
รูปที่ 4.1 เปรียบเทียบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไฟเร็กซ์และควอตซ์ โดยใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นยูวีประมาณ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

4.2 ผลของชนิดโลหะเจือ

4.2.1 สันฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.2 แสดงกราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} แสดงพีคของวัฏภาคอะนาเทสหลักคือ A(101) A(004) และ A(200) ที่ตำแหน่ง 25.33° 37.8° และ 48.14° ตามลำดับ และยังแสดงพีคของวัฏภาครูไทล์หลักคือ R(110) R(101) และ R(111) ที่ตำแหน่ง 27.42° 36.07° และ 41.27° ตามลำดับ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ประกอบด้วยวัฏภาคอะนาเทสและรูไทล์ผสมกัน เมื่อเติมโลหะทั้ง 4 ชนิดลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่าง ๆ ยังแสดงพีคที่ตำแหน่งเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และไม่ปรากฏพีคของโลหะเจือ ซึ่งอาจเกิดจากโลหะเจือที่ใช้มีปริมาณน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสคำนวณตามสมการ (3.8) เท่ากับ 0.8048 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ทุกชนิด (M คือ Ni Au Pd และ Pt ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) มีสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย (ตารางที่ 4.1) เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ซึ่งคำนวณได้จากสมการ Debye-Scherrer (สมการ (3.8)) พบว่าขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} จะมีขนาดใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} (ตารางที่ 4.1) แสดงว่าโลหะเจือไม่ได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} แต่ไปอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} เท่านั้น จึงไม่ส่งผลต่อสัดส่วนวัฏภาคและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

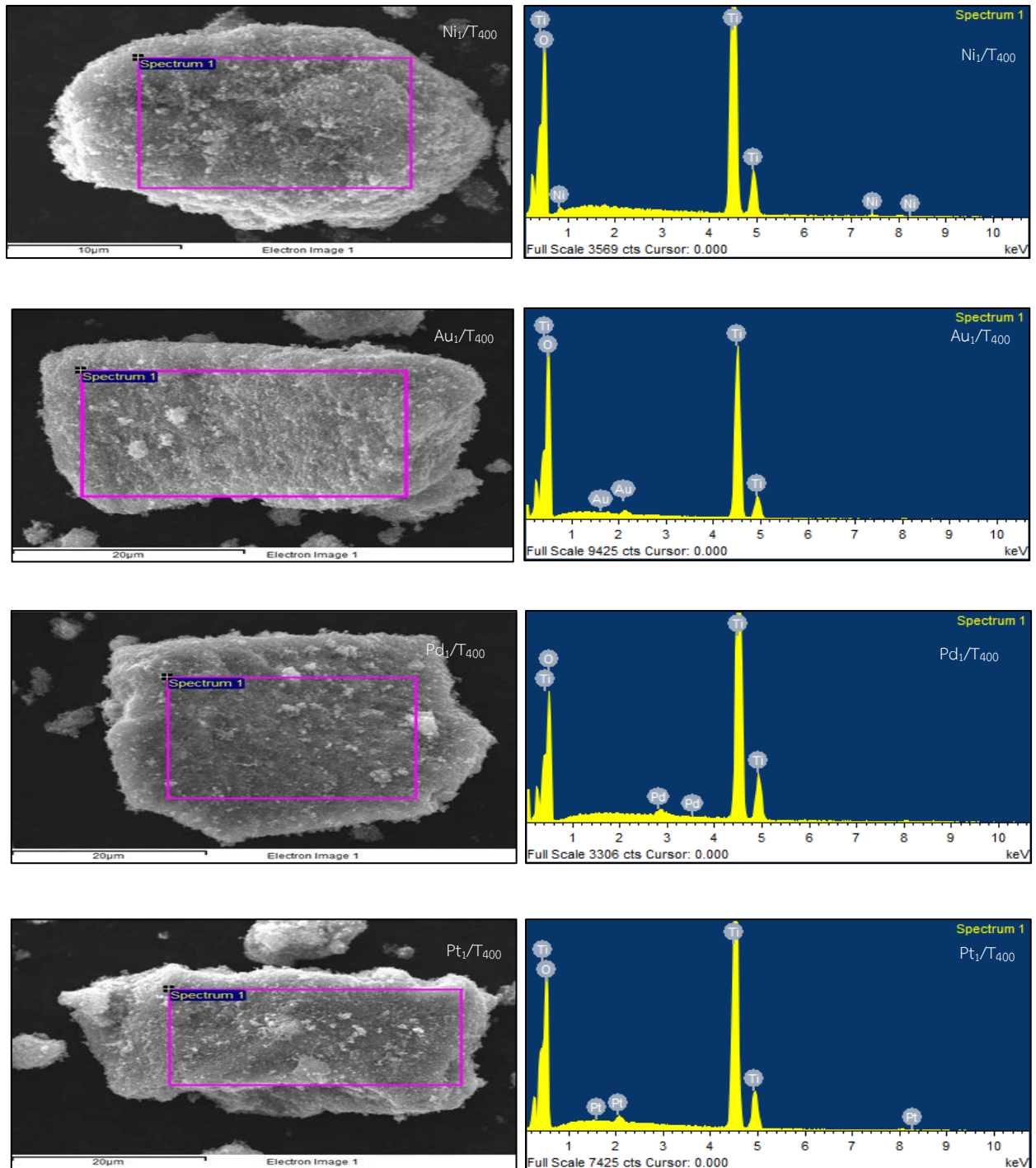
การมีอยู่ของโลหะเจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM-EDX ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีโลหะเจืออยู่จริง โดยร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือประมาณ 1.0 ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณโลหะเจือที่ใส่ลงไป (ตารางที่ 4.1)



รูปที่ 4.2 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

ตารางที่ 4.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

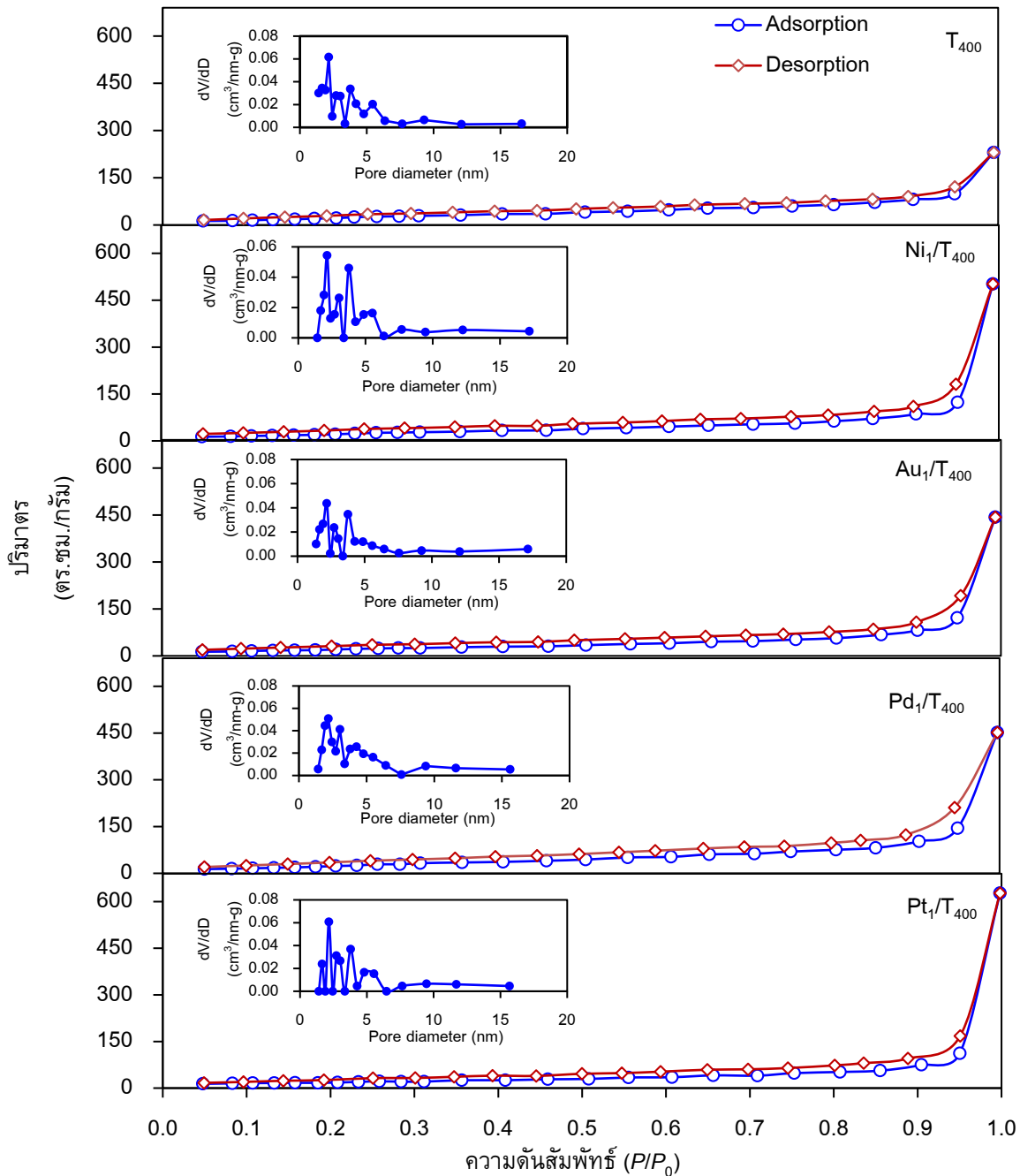
ชนิด ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	สัดส่วน วัสดุภาค อะนาเทส	ขนาดผลึกของ ไทเทเนียมได ออกไซด์ (นาโนเมตร)	ร้อยละโดย น้ำหนักของ โลหะเจือ	พื้นที่ผิว BET (ตารางเมตร ต่อกรัม)	ขนาดอนุภาค โลหะเจือ (นาโนเมตร)	ช่องว่าง แถบพลังงาน (อิเล็กตรอน โวลต์)
T ₄₀₀	0.8048	36.4	-	88.87		3.32
Ni ₁ /T ₄₀₀	0.8352	35.2	0.92 ± 0.07	64.75	15.5 ± 5.87	3.08
Au ₁ /T ₄₀₀	0.8377	37.3	1.16 ± 0.13	75.73	6.52 ± 3.93	3.06
Pd ₁ /T ₄₀₀	0.8371	37.3	0.92 ± 0.07	76.90	12.34 ± 4.91	3.06
Pt ₁ /T ₄₀₀	0.8363	37.1	1.06 ± 0.14	71.17	5.66 ± 2.10	3.08



รูปที่ 4.3 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

รูปที่ 4.4 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับ-คายซับของไนโตรเจนและการแยกตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่เจือโลหะทุกตัวแสดงไอโซเทิร์มแบบ IV ที่มีรูปร่างของฮิสเทอรีซิสแบบ H4 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง และยังมีการแยกตัวของขนาดรูพรุนในช่วงแคบๆ (2 - 7 นาโนเมตร) แสดงว่าการเจือโลหะ Ni Au Pd และ Pt ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนและการแยกตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิว BET ของ

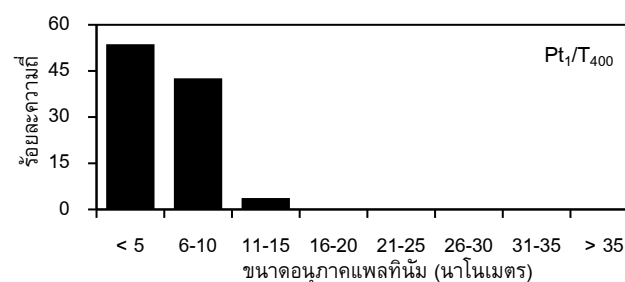
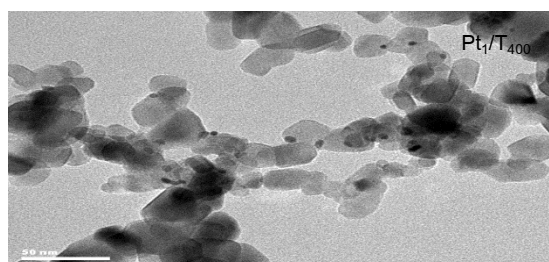
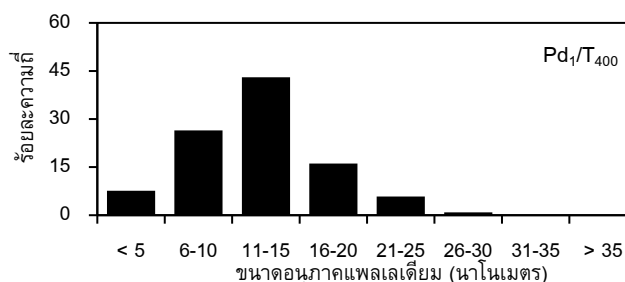
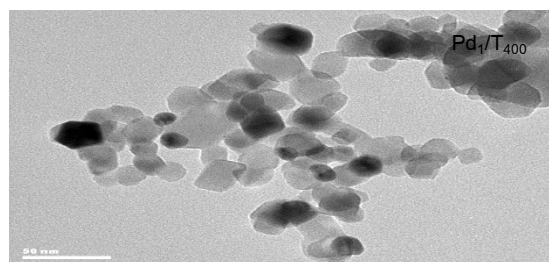
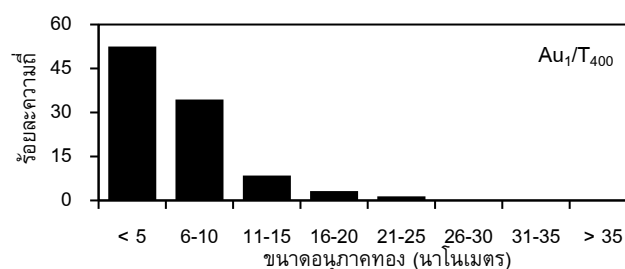
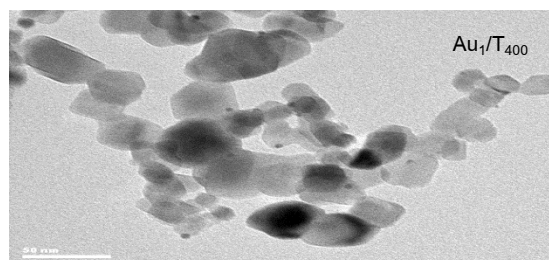
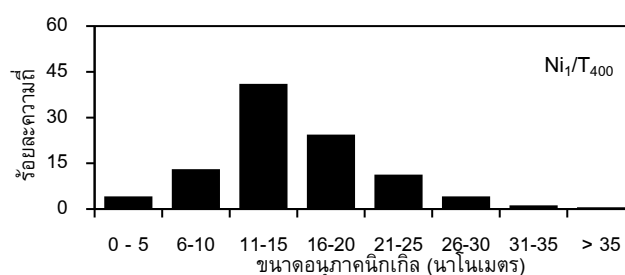
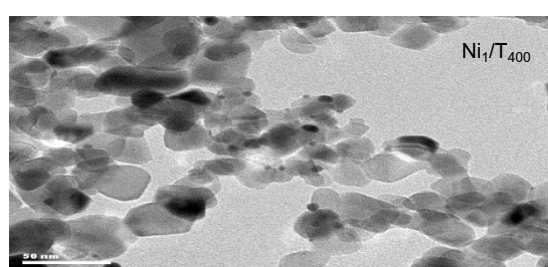
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีโลหะเจือทุกชนิดมีพื้นที่ผิว BET ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ซึ่งมีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 88.87 ตารางเมตรต่อกรัม (ตารางที่ 4.1) เนื่องจากอนุภาคของโลหะเจือที่อยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์อาจไปบดบังพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยพื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $Pd_1/T_{400} > Au_1/T_{400} > Pt_1/T_{400} > Ni_1/T_{400}$ เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดที่อยู่บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์อาจมีขนาดแตกต่างกัน ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 4.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับ-คายซับของไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

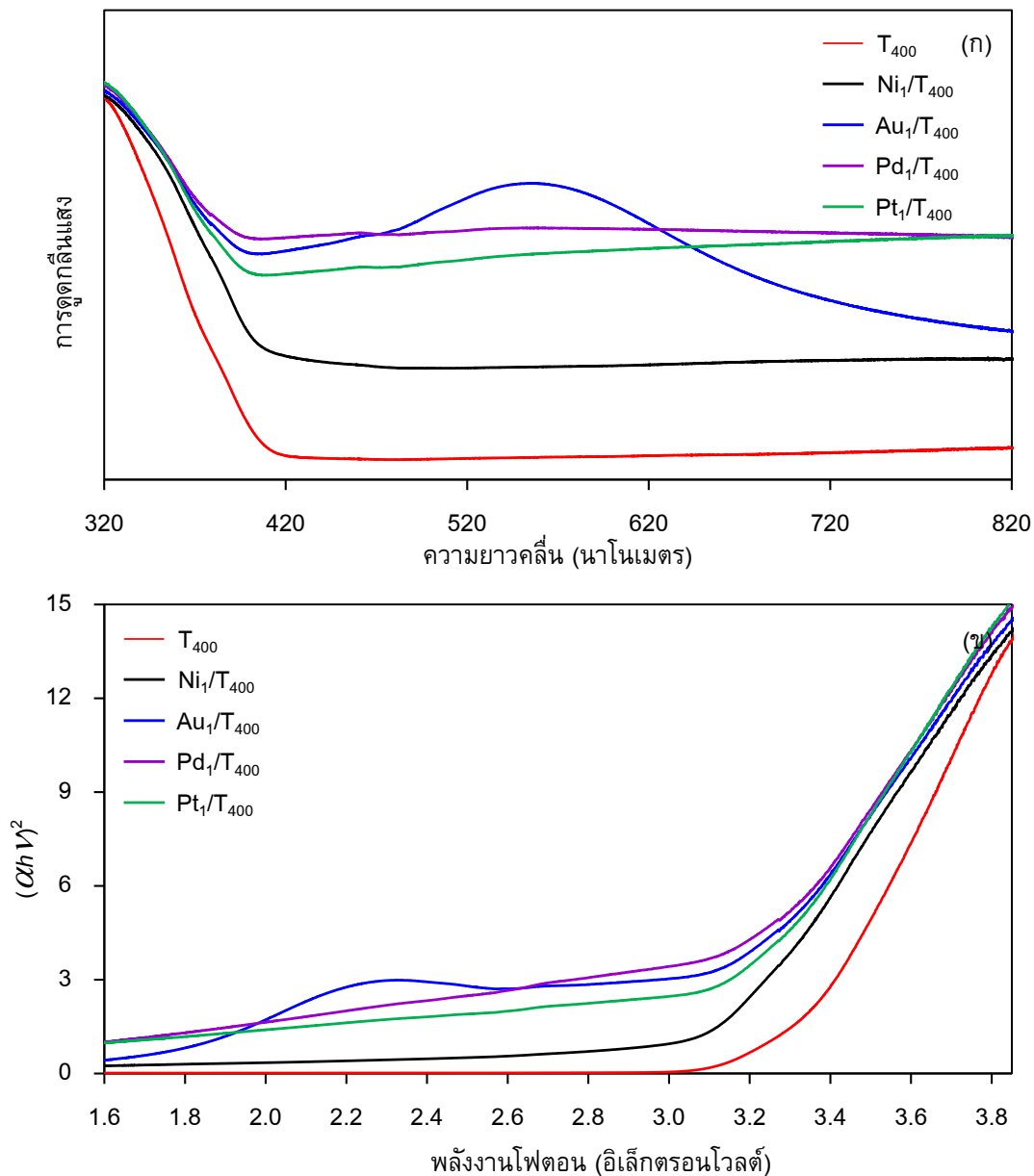
รูปที่ 4.5 แสดงการแจกตัวของขนาดอนุภาคโลหะเจือ พบว่าขนาดอนุภาคโลหะเจือเรียงตามลำดับจากใหญ่ไปเล็ก คือ Ni Pd Au และ Pt ตามลำดับ

รูปที่ 4.6(ก) แสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะในช่วงความยาวคลื่น 320 - 820 นาโนเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} สามารถดูดกลืนแสงได้เฉพาะแสงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร หรือแสงยูวีเท่านั้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะจะสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 400 นาโนเมตร แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้ (Visible light) เมื่อนำข้อมูลในช่วงที่มีการดูดกลืนแสงมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/n}$ และ $h\nu$ หรือ Tauc's plot (รูปที่ 4.6(ข)) โดยใช้ฟังก์ชัน Kubelka-Munk function เมื่อ $h\nu$ คือพลังงานโฟตอน และ n คือค่า Electronic transition ซึ่งมีค่า



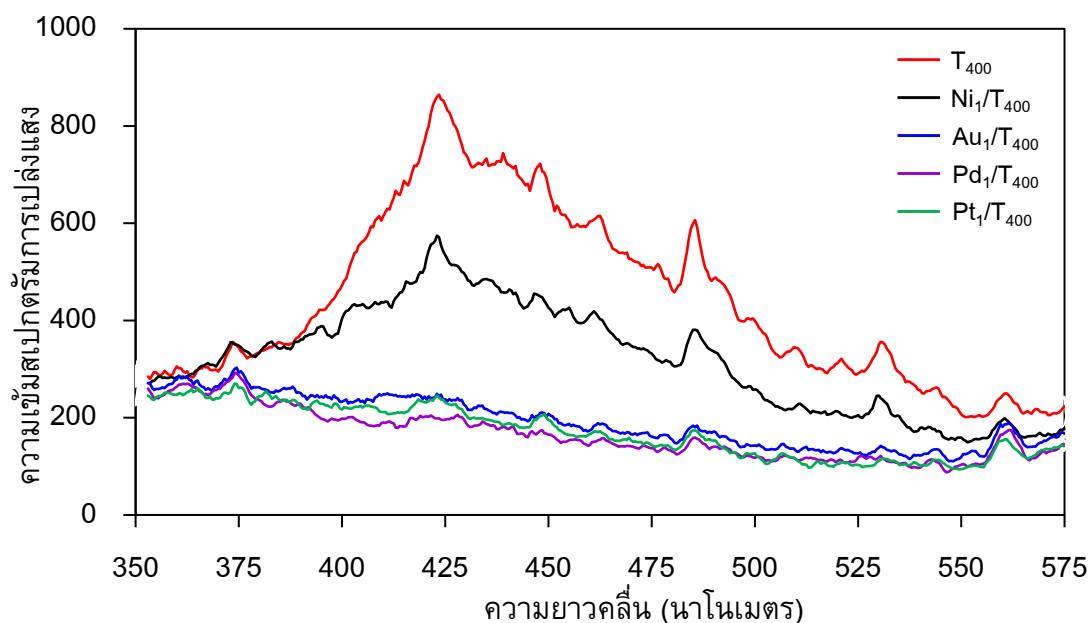
รูปที่ 4.5 การแจกตัวของขนาดอนุภาคโลหะเจือบนตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

เท่ากับ $1/2$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ พบว่าความกว้างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์จะลดลงเมื่อมีการเติมโลหะเจือลงบนพื้นผิว (ตารางที่ 4.1) เนื่องจากโลหะเจือที่เติมลงไปทำให้เกิดการบิดเบี้ยว (Distortion) ของแลตทิซของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Mathpal และคณะ 2014; Alghannam และคณะ 2017; Yang และคณะ 2018) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของแถบพลังงานเวเลนซ์และแถบนำ



รูปที่ 4.6 (ก) การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และพลังงานโฟตอน

รูปที่ 4.7 แสดงสเปกตรัมการเปล่งแสง (Photoluminescence) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะในช่วงความยาวคลื่น 360 - 575 นาโนเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และ Ni_1/T_{400} เปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ศึกษา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Au_1/T_{400} Pd_1/T_{400} และ Pt_1/T_{400} ไม่เปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าว การเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และ Ni_1/T_{400} แสดงถึงการปลดปล่อยพลังงานของอิเล็กตรอนเมื่อเคลื่อนที่จากแถบนำามาแถบเวเลนซ์ โดยที่ความเข้มสเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} จะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_1/T_{400} แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีอัตราการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบนำามาแถบเวเลนซ์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_1/T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีอัตราการรวมตัวกันของหลุมอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_1/T_{400} สำหรับอัตราการรวมตัวกันของหลุมอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะสามารถเรียงตามลำดับได้ดังนี้ $T_{400} > Ni_1/T_{400} > Au_1/T_{400} \geq Pd_1/T_{400} \geq Pt_1/T_{400}$



รูปที่ 4.7 สเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

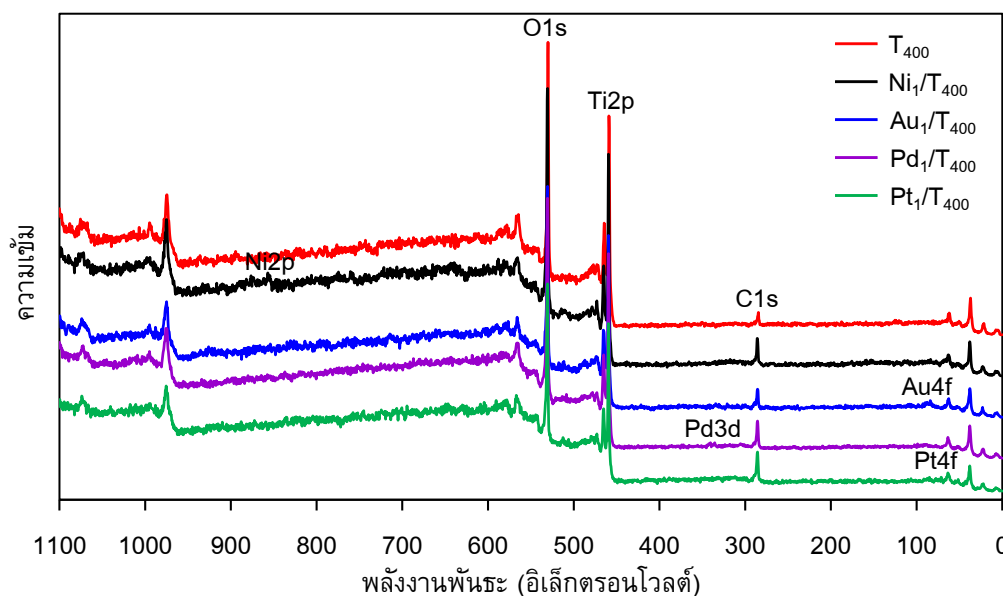
รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมของ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ พบว่าสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงฟีกของ Ti O และ C (ซึ่งเป็นพื้นหลังของเทปคาร์บอนที่ใช้ในการวิเคราะห์) และแสดงฟีกของโลหะเจือไม่ชัดเจน เนื่องจากการทดลองใช้โลหะเจือเพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.9 แสดงสเปกตรัม Ti2p ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} แสดงฟีก $Ti^{4+}2p_{1/2}$ และ $Ti^{4+}2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานพันธะ 464.9 และ 459.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึง Ti^{4+} ในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ และยังคงแสดงฟีก $Ti^{3+}2p_{1/2}$ และ $Ti^{3+}2p_{3/2}$ ค่าพลังงานพันธะ 463.0 และ 457.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึง Ti^{3+} ในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ สเปกตรัม Ti2p ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_1/T_{400} Au_1/T_{400} และ Pt_1/T_{400} ยังแสดงฟีก Ti^{4+} และ Ti^{3+} เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ในขณะที่สเปกตรัม Ti2p ของตัวเร่ง

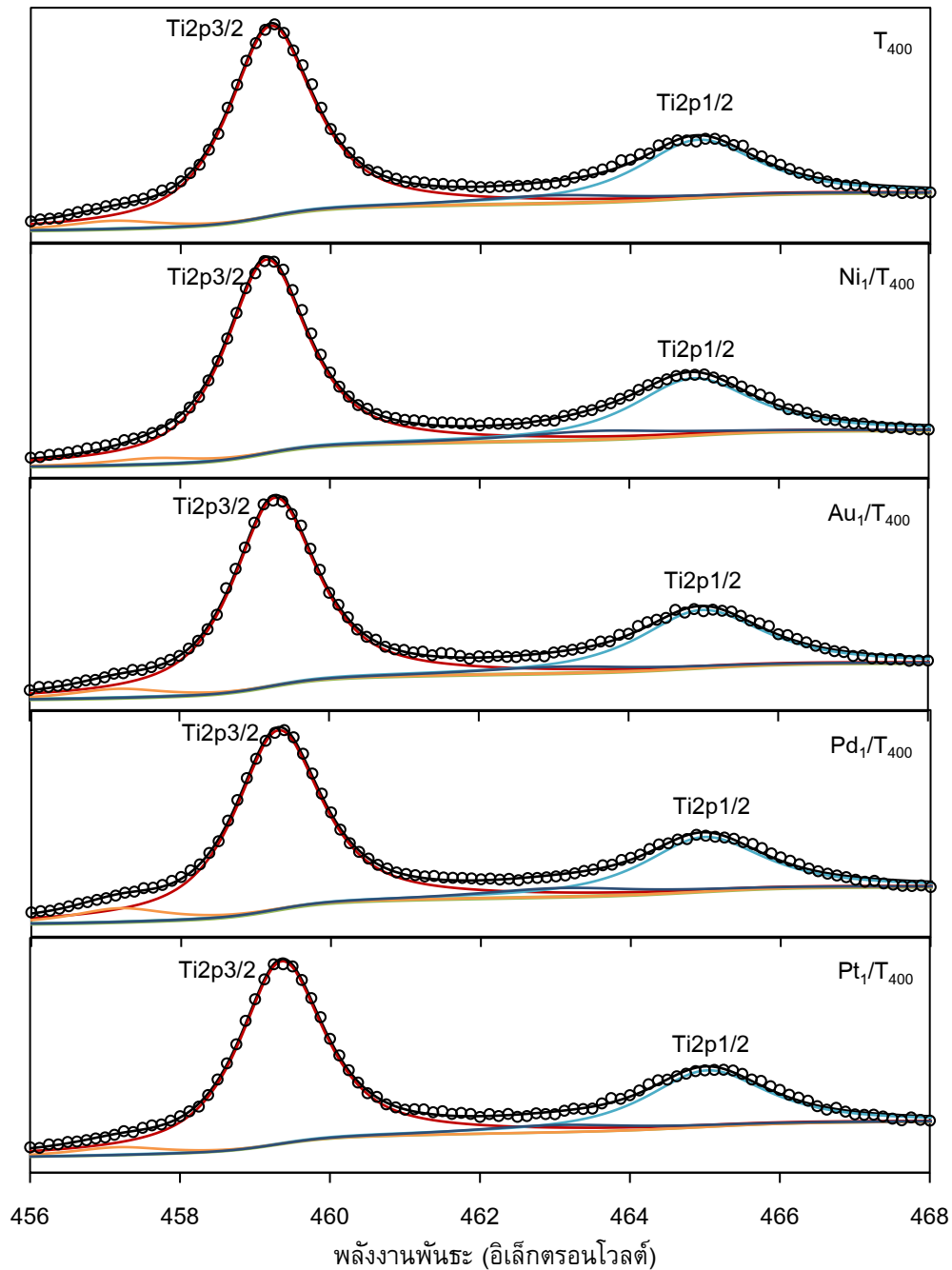
ปฏิกิริยา $\text{Pd}_1/\text{T}_{400}$ มีการขยับไปปรากฏที่ตำแหน่งซึ่งมีพลังงานพันธะต่ำลงเล็กน้อย คือ แสดงพีก $\text{Ti}^{4+}2p_{1/2}$ และ $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานพันธะ 465.0 และ 459.3 อิเล็กตรอนโวลต์ และพีก $\text{Ti}^{3+}2p_{1/2}$ และ $\text{Ti}^{3+}2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานพันธะประมาณ 463.1 และ 457.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แสดงว่าการเจือโลหะ Pd ทำให้เกิดความบกพร่องในโครงสร้าง (Defective structure) ของ T_{400} มากขึ้น ในขณะที่การเจือโลหะ Ni Au และ Pt ไม่ทำให้เกิดความบกพร่องในโครงสร้างของ T_{400}

ความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจะประมาณการจากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของ Ti^{3+} และ Ti^{4+} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีค่า $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ เท่ากับ 0.0919 (ตารางที่ 4.2) เนื่องจากการสูญเสียอะตอมของออกซิเจนระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง การเจือโลหะ Ni Au และ Pt ไม่ส่งผลต่อความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} เนื่องจากค่า $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วง 0.0858 - 0.0904 แต่การเจือ Pd ส่งผลต่อความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} อย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/T_{400} มีค่า $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ เท่ากับ 0.1270 เหตุผลที่การเจือ Pd ส่งผลต่อความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} อย่างมากนั้นยังไม่เป็นที่ทราบกันอย่างแน่ชัด ยังไม่มีงานวิจัยใดอธิบายถึงเหตุผลดังกล่าว ผู้วิจัยเห็นว่าการควรต้องมีการศึกษาด้วยการจำลองเชิงโมเลกุล (Molecular simulation) ต่อไป

รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ พบว่าสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเป็นสเปกตรัมแบบไม่สมมาตร (Asymmetric spectrum) ซึ่งสามารถแยกออกได้เป็น 3 พีกย่อย คือ พีก O^{2-} OH^- และ H_2O ที่ตำแหน่ง 530.5 531.7 และ 533.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ



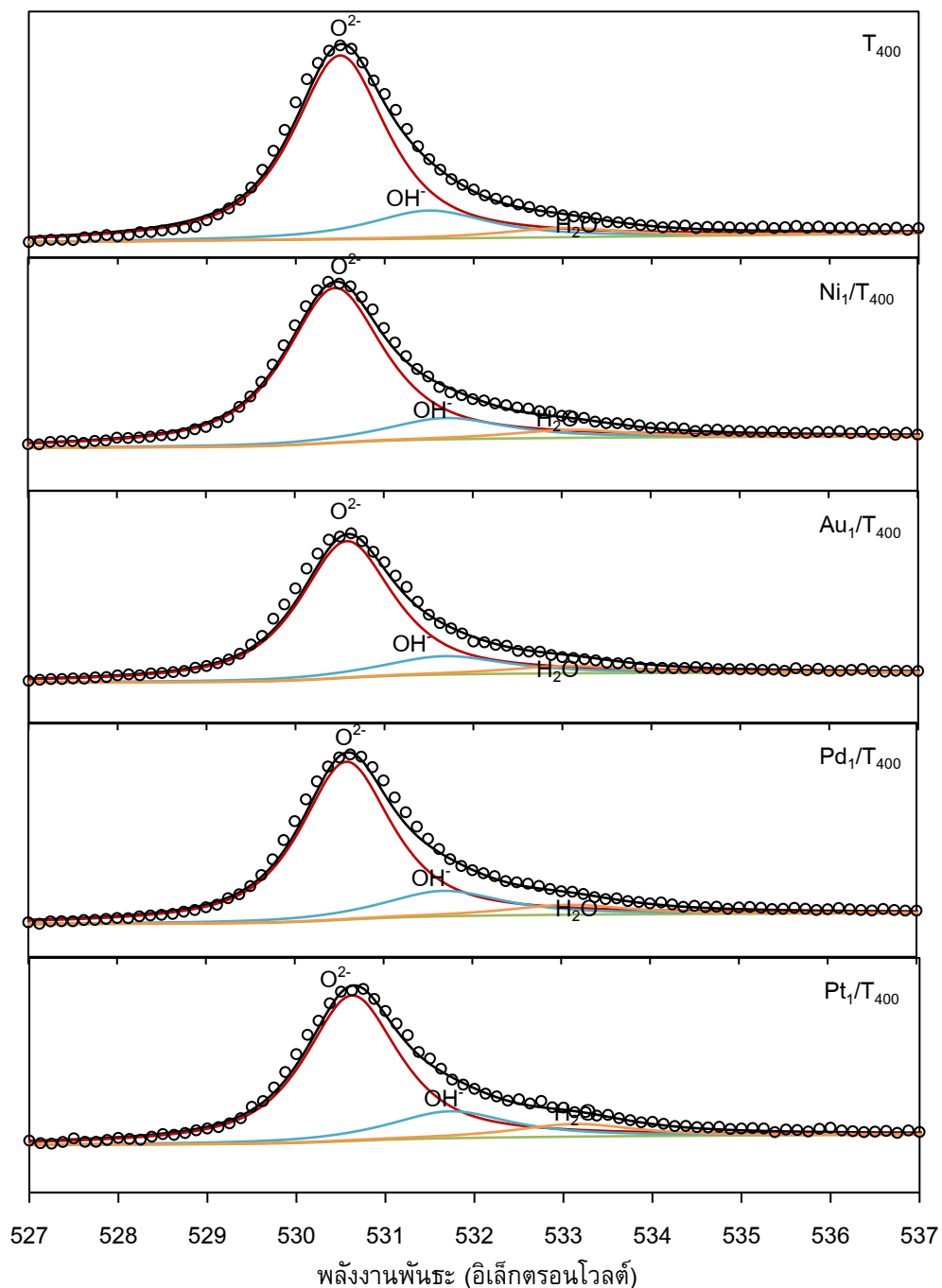
รูปที่ 4.8 สเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ



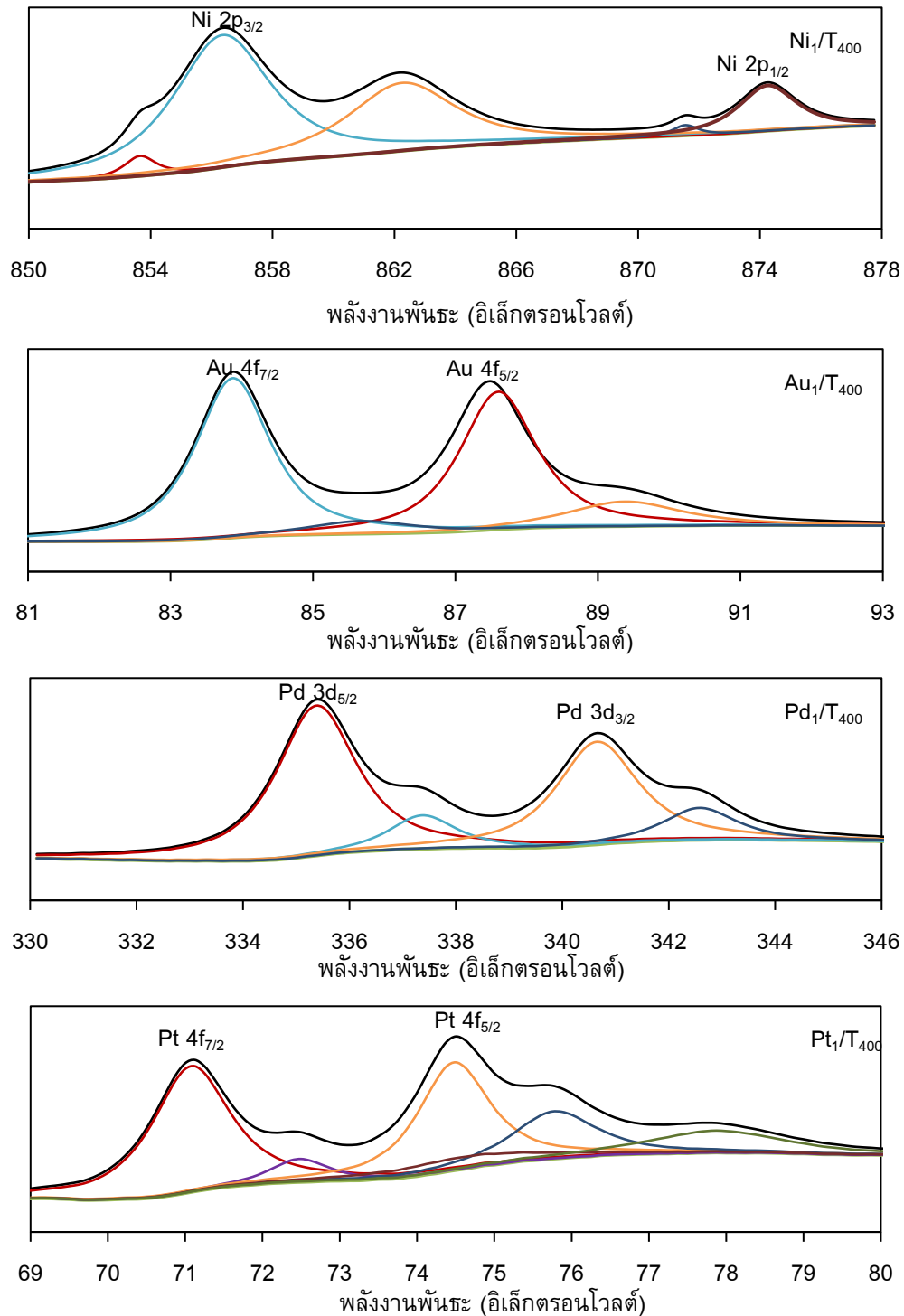
รูปที่ 4.9 สเปกตรัม Ti2p ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

รูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัม Ni2p Au4f Pd3d และ Pt4f ของโลหะ Ni Au Pd และ Pt ที่เจือในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} พบว่า XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_1/T_{400} แสดงพีก Ni^{2+} ที่พลังงานพันธะเท่ากับ 856.4 862.3 และ 874.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้าง Ni^{2+} ในรูป Ni-O และ Ni-(OH)₂ ของ Ni 2p_{3/2} และโครงสร้าง Ni^{2+} ในรูป Ni-O ของ Ni 2p_{1/2} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังแสดงพีกโลหะนิกเกิล (Ni^0) ของ Ni 2p_{3/2} และ Ni 2p_{1/2} ที่ตำแหน่ง 853.7 และ 871.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แสดงว่านิกเกิลที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีทั้ง Ni^0 และ Ni^{2+} ส่วน XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au_1/T_{400} จะแสดงพีกที่พลังงานพันธะเท่ากับ 87.5 และ 83.9 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงโครงสร้าง Au

$4f_{5/2}$ และ $Au\ 4f_{7/2}$ ของ Au^0 ตามลำดับ และแสดงฟีกของ Au^{2+} เล็กน้อย ส่วน XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/TiO_2 จะแสดงสเปกตรัม $Pd\ 3d_{3/2}$ และ $Pd\ 3d_{5/2}$ ของ Pd^0 ที่พลังงานพันธะเท่ากับ 340.7 และ 355.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ และยังแสดงฟีกของ Pd^{2+} ที่พลังงานพันธะเท่ากับ 342.6 และ 337.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ และ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/TiO_2 จะแสดงสเปกตรัม $Pt\ 4d_{5/2}$ และ $Pt\ 4f_{7/2}$ ของ Pt^0 ที่พลังงานพันธะเท่ากับ 74.5 และ 71.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ และยังแสดงฟีก Pt^{2+} ที่พลังงานพันธะ เท่ากับ 75.8 และ 72.5 อิเล็กตรอนโวลต์ รวมถึงฟีก Pt^{4+} ที่พลังงานพันธะเท่ากับ 77.99 และ 74.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ปริมาณโลหะและไอออนของโลหะเจือแต่ละชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ



รูปที่ 4.11 สเปกตรัมของโลหะเจือในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่เจือโลหะ

$\text{M}_1/\text{T}_{400}$ แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{M}_1/\text{T}_{400}$ แต่ละชนิดมีปริมาณโลหะเจือในรูปของโลหะ (M^0) แตกต่างกัน กล่าวคือ โลหะเจือในรูปของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}_1/\text{T}_{400} > \text{Pd}_1/\text{T}_{400} > \text{Pt}_1/\text{T}_{400} > \text{Ni}_1/\text{T}_{400}$ เนื่องจากโลหะเจือแต่ละชนิดมีค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแตกต่างกัน กล่าวคือ ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ $\text{Au} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$ (มีค่า 1.42 0.83 0.73 และ -0.23 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ตามลำดับ)

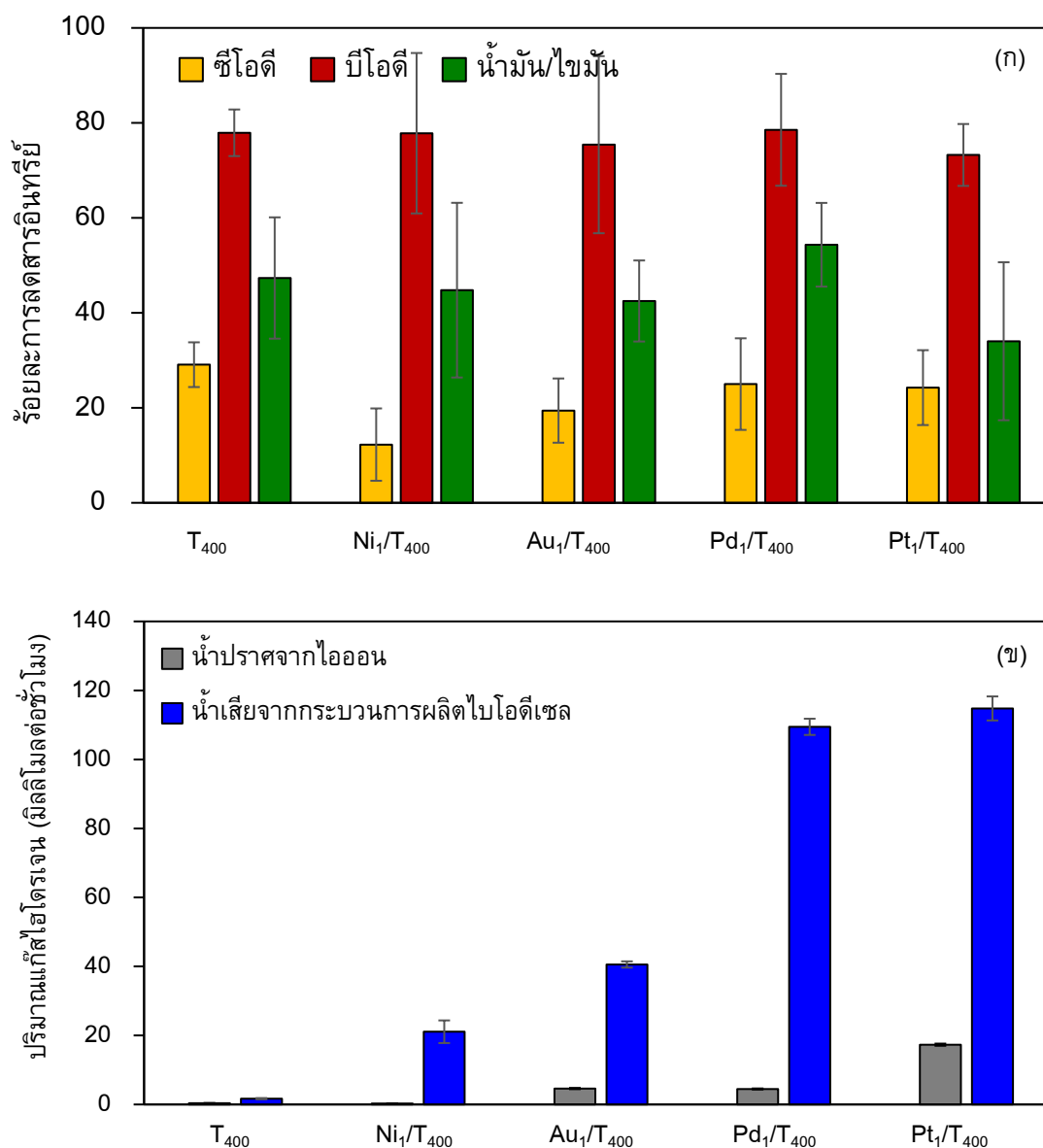
ตารางที่ 4.2 ความบกพร่องในโครงสร้างและร้อยละรูปแบบของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	Ti^{3+}/Ti^{4+}	ร้อยละรูปแบบของโลหะ		
		M^0	M^{2+}	M^{3+}
T_{400}	0.0919	-	-	-
Ni1/ T_{400}	0.0904	5.48	94.52	-
Au1/ T_{400}	0.0858	83.98	16.02	-
Pd1/ T_{400}	0.1270	81.76	18.24	-
Pt1/ T_{400}	0.0872	63.19	19.26	17.55

4.2.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

รูปที่ 4.12 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีกัมมันตภาพในการลดซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันได้ร้อยละ 26.30 81.49 และ 56.18 ตามลำดับ (รูปที่ 4.12(ก)) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} มีกัมมันตภาพในการลดสารอินทรีย์ไม่แตกต่างกันนัก ค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน ลดลงร้อยละ 12.26 – 29.08 73.25 – 78.54 และ 34.02 – 54.34 ตามลำดับ แสดงว่าการเจือโลหะ Ni Au Pd และ Pt บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ไม่ช่วยส่งเสริมกัมมันตภาพในการบำบัดน้ำเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400}

เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (รูปที่ 4.12(ข)) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมากกว่าระบบที่ใช้น้ำปราศจากไออน เนื่องจากสารอินทรีย์ในน้ำเสียจะทำหน้าที่เป็นตัวล่อหลุมอิเล็กตรอนซึ่งจะช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอน และการรวมกันของ H_2 กับ O_2 (Kondarides และคณะ 2008) กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง M_1/T_{400} จะมีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลตามปฏิกิริยา (3.1) ถึง (3.8) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} มีช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} (ตารางที่ 4.1) นอกจากนี้ โลหะเจือที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} จะทำหน้าที่เป็นตัวจับอิเล็กตรอนจึงลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอนได้ อีกทั้งโลหะเจือยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Co-catalyst) ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ H^+ เป็น H_2 (Shimura และ Yoshida 2011)



รูปที่ 4.12 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อ (ก) ร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาก 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง M₁/T₄₀₀ พบว่า ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เรียงตามลำดับดังนี้ Pt₁/T₄₀₀ > Pd₁/T₄₀₀ > Au₁/T₄₀₀ > Ni₁/T₄₀₀ จากผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2 จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่ สัดส่วนอะนาเทส ขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือ พื้นที่ผิว BET ช่องว่างแถบพลังงาน และความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ แสดงว่าสมบัติดังกล่าวไม่ส่งผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ระบุว่าชนิดของโลหะเจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกัน เนื่องจากโลหะเจือแต่ละชนิดมีฟังก์ชันงาน (Work function) แตกต่างกัน ถ้าโลหะเจือใดมีผลต่างของฟังก์ชันงานเมื่อเทียบกับฟังก์ชันงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (4.2 อิเล็กตรอนโวลต์) มาก เกรเดียนต์ของสนามไฟฟ้า (Electric field gradient) จะสูง (Al-Azri และคณะ 2015) การกีดกันแบบ Schottky (Schottky barrier) จะเกิดขึ้นมาก (Nosaka และคณะ 1984) ส่งผลให้การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอนลดลง เมื่อพิจารณาฟังก์ชันงานของโลหะเจือที่ใช้ในงานวิจัยนี้พบว่า Ni Au Pd และ Pt มีค่าฟังก์ชันงาน เท่ากับ 5.0 5.3 5.6 และ 5.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งผลต่างของฟังก์ชันงานระหว่างโลหะเจือกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $Pt > Pd > Au > Ni$ ซึ่งสอดคล้องกับกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน แสดงว่ากัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ขึ้นกับฟังก์ชันงานของโลหะเจือ ไม่ได้ขึ้นอยู่กับสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

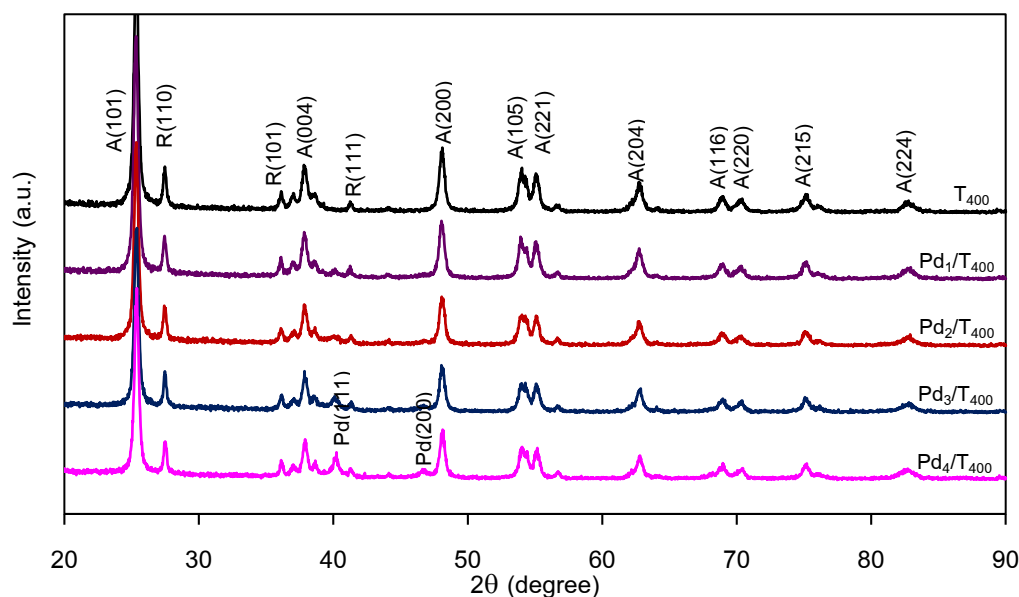
4.3 ผลของปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม

จากผลการทดลองที่ได้ในส่วนต้น แม้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} จะมีกัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/T_{400} คือสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 115 และ 109 มิลลิโมลต่อชั่วโมง ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/T_{400} จะมีราคาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} มาก ดังนั้นการทดลองในส่วนนี้จึงเลือกศึกษาผลของปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมในช่วงร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก ต่อความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

4.3.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.13 แสดงกราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} ทุกตัว (x คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือแพลเลเดียม) แสดงพีก XRD ที่ตำแหน่งอะนาเทสและรูไทล์ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีไทเทเนียมไดออกไซด์ในวัฏภาคผสม การเพิ่มปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมจากร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก ไม่ส่งผลต่อสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสและรูไทล์ และขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.3 นอกจากนี้ยังพบพีกของ Pd(111) และ Pd(200) ที่ตำแหน่ง 40.19° และ 46.76° โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเจือโลหะแพลเลเดียมร้อยละ 4

เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนและการแจกตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pd_x/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงไอโซเทิร์มแบบ IV ที่มีรูปร่างของฮิสเทอรีซิสแบบ H4 และมีการแจกตัวของขนาดรูพรุนในช่วง 2-7 นาโนเมตร โดยพื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจะลดลง เมื่อมีการเจือโลหะแพลเลเดียมสูงขึ้น (ตารางที่ 4.3) ซึ่งอาจเนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของแพลเลเดียมที่มีปริมาณมากขึ้น (รูปที่ 4.14)



รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม

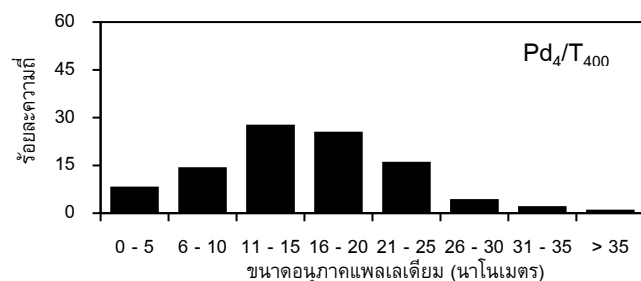
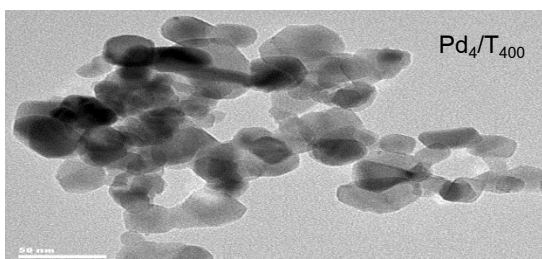
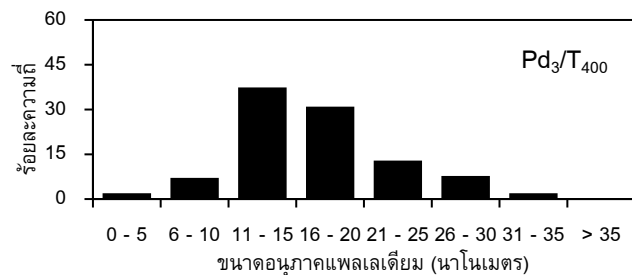
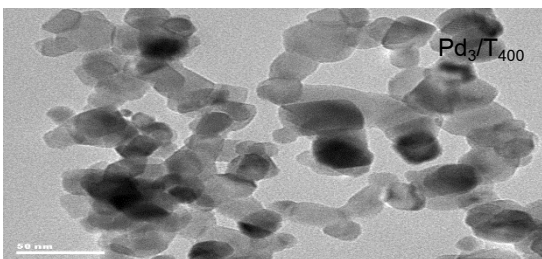
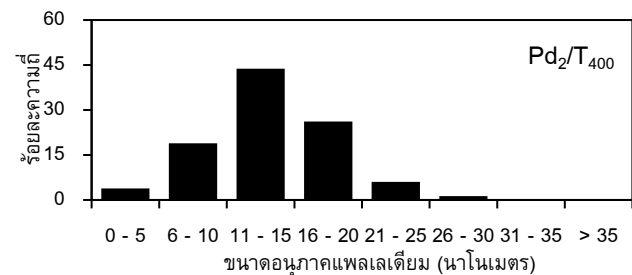
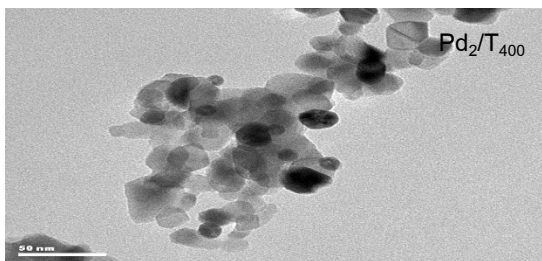
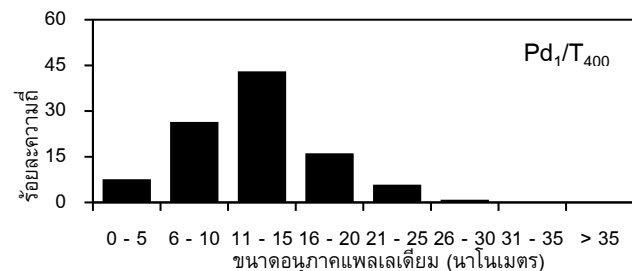
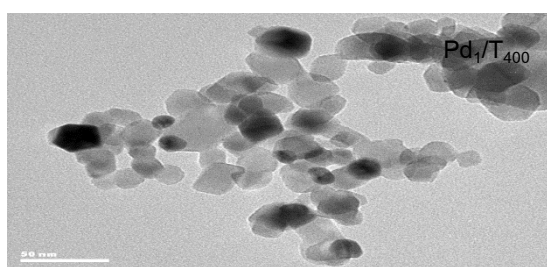
ตารางที่ 4.3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม

ชนิด ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	สัดส่วน วัฏภาค อะนาเทส	ขนาดผลึกของ ไทเทเนียม ไดออกไซด์ (นาโนเมตร)	ร้อยละโดย น้ำหนักของ โลหะเจือ	พื้นที่ผิว BET (ตารางเมตร ต่อกรัม)	ขนาดอนุภาค โลหะเจือ (นาโนเมตร)	ช่องว่าง แถบพลังงาน (อิเล็กตรอน โวลต์)
T ₄₀₀	0.8048	36.4	-	88.87		3.32
Pd ₁ /T ₄₀₀	0.7898	37.2	0.92 ± 0.07	76.90	12.34 ± 4.91	3.06
Pd ₂ /T ₄₀₀	0.8313	37.0	2.09 ± 0.12	70.00	13.79 ± 4.53	3.04
Pd ₃ /T ₄₀₀	0.8282	37.9	2.94 ± 0.15	64.90	15.68 ± 6.93	3.02
Pd ₄ /T ₄₀₀	0.8244	38.7	4.05 ± 0.21	62.73	16.69 ± 5.87	3.01

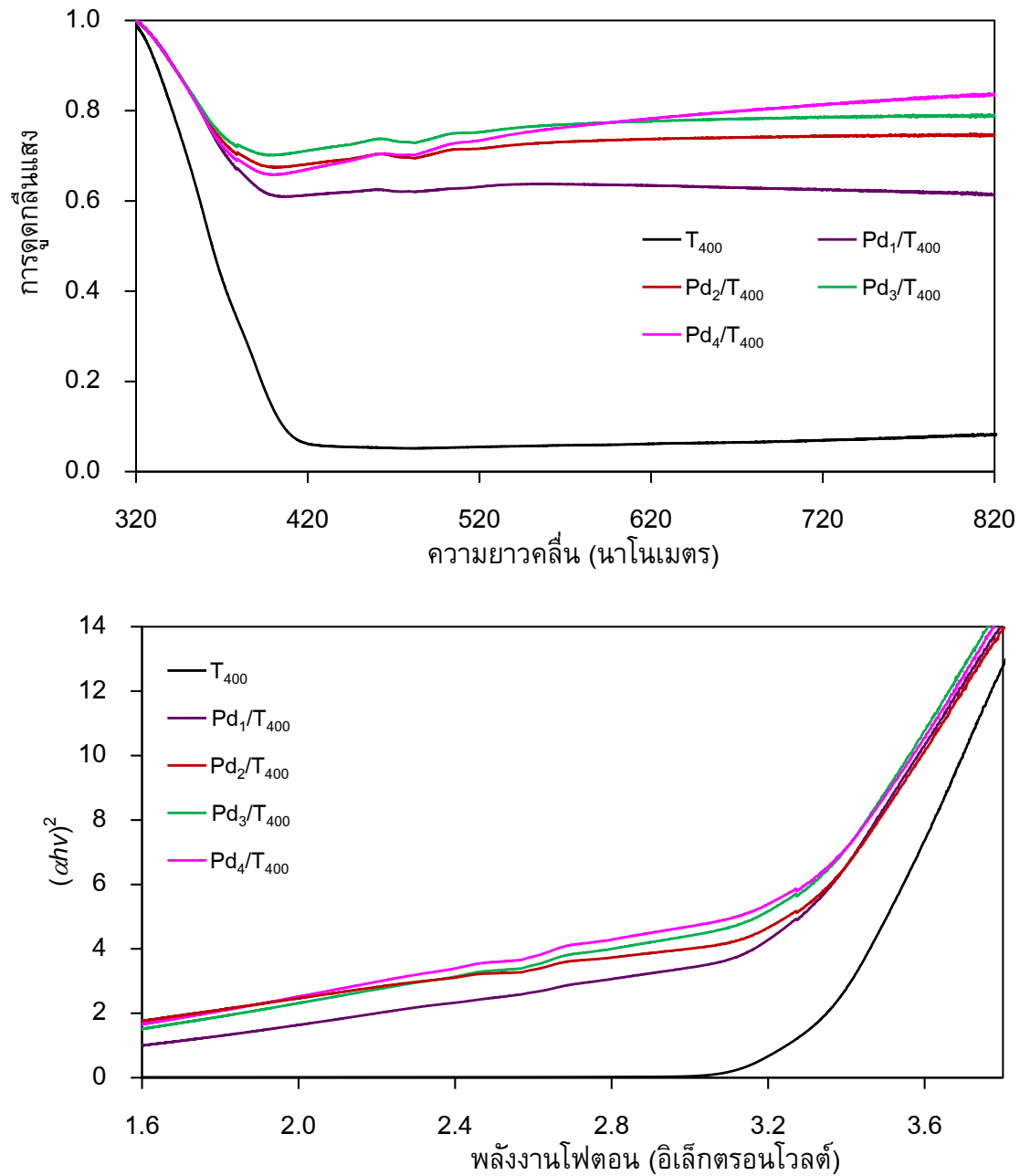
รูปที่ 4.15(ก) แสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T₄₀₀ ทุกตัวแสดงการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นทั้งในช่วงยูวี ($\lambda < 400$ นาโนเมตร) และแสงที่ตามองเห็นได้ ($\lambda > 400$ นาโนเมตร) โดยความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้จะมากขึ้นเมื่อปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมสูงขึ้น เนื่องจากการโพลาไรเซชัน (Polarization) และการสั่น (Oscillation) ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างแพลเลเดียมเมื่อได้รับแสง ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้ หรือที่เรียกว่า LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) (Naldoni และคณะ 2016) เมื่อพิจารณา Tauc's plots (รูปที่ 4.15(ข)) และตารางที่ 4.3 ค่าช่องว่างแถบพลังงานจะลดลงเมื่อมีการเจือโลหะแพลเลเดียมมากขึ้น เนื่องจากแพลเลเดียมที่เติมลงไปทำให้เกิดความบกพร่องบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยน

ตำแหน่งของสถานะอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic state) ของออร์บิทัล O2p และเกิดการผสมกันของแถบพลังงาน (Rodríguez 2003) ส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลง

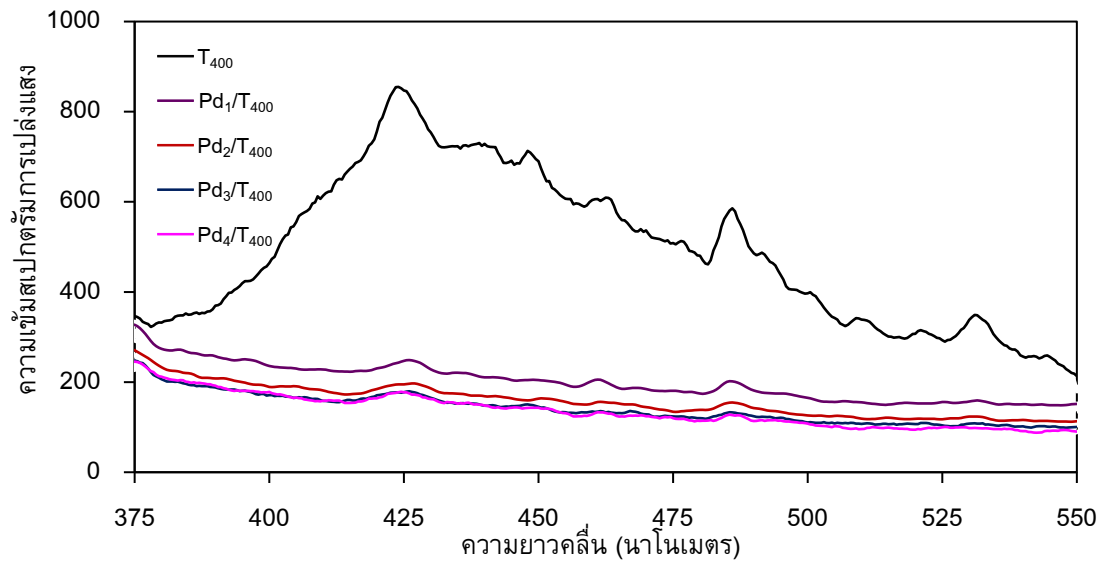
รูปที่ 4.16 แสดงสเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}_1/\text{T}_{400}$ ทุกตัว ไม่แสดงการเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ศึกษา หรือกว่าอีกนัยหนึ่งก็คือ การเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมในช่วงปริมาณที่ศึกษาคือร้อยละ 1 - 4 ช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของหลุมอิเล็กทรอนิกส์และอิเล็กตรอนในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมที่แตกต่างกันให้ผลไม่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.14 การแจกตัวของขนาดอนุภาคโลหะเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์



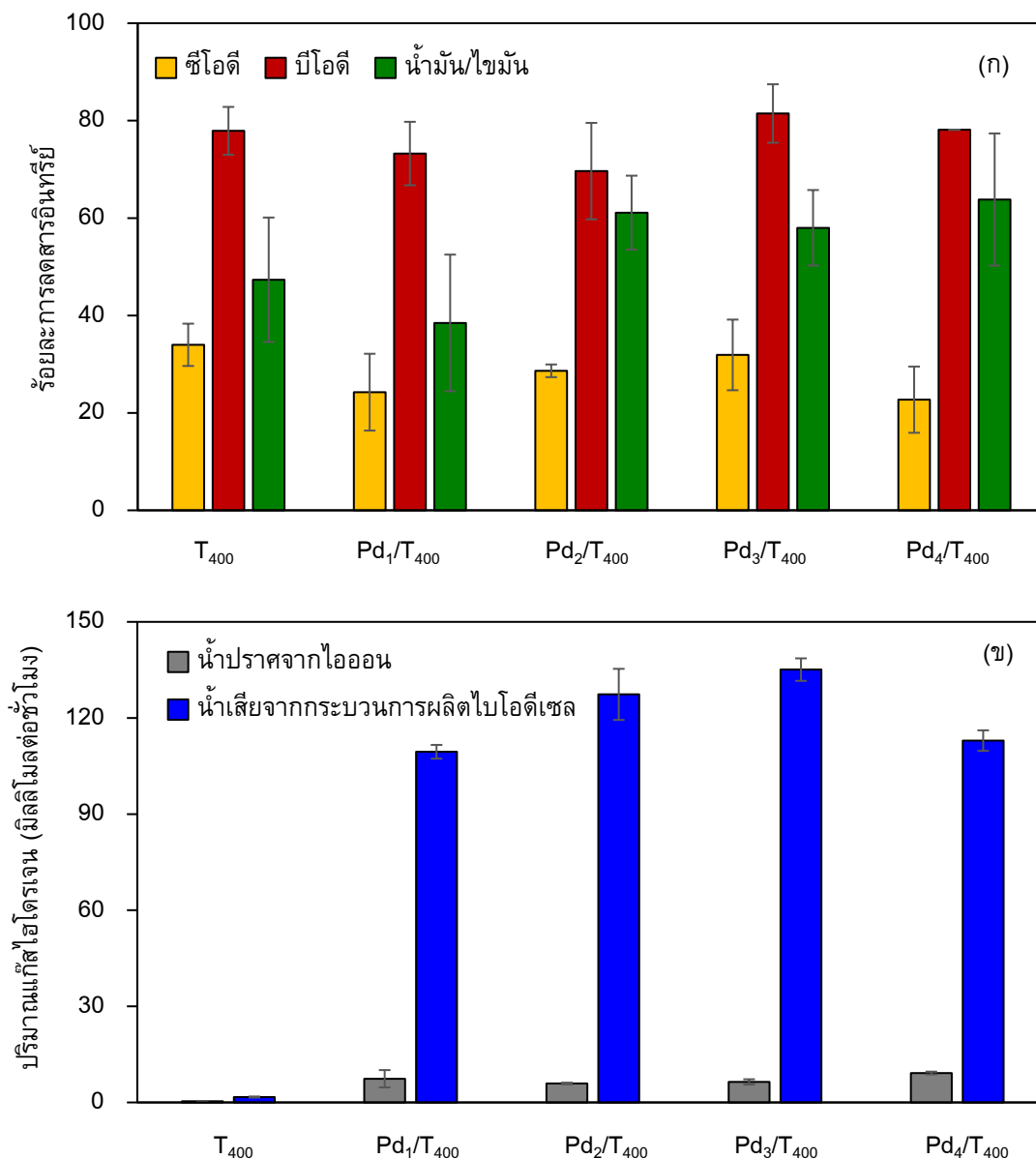
รูปที่ 4.15(ก) การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และพลังงานโฟตอน



รูปที่ 4.16 สเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม

4.3.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

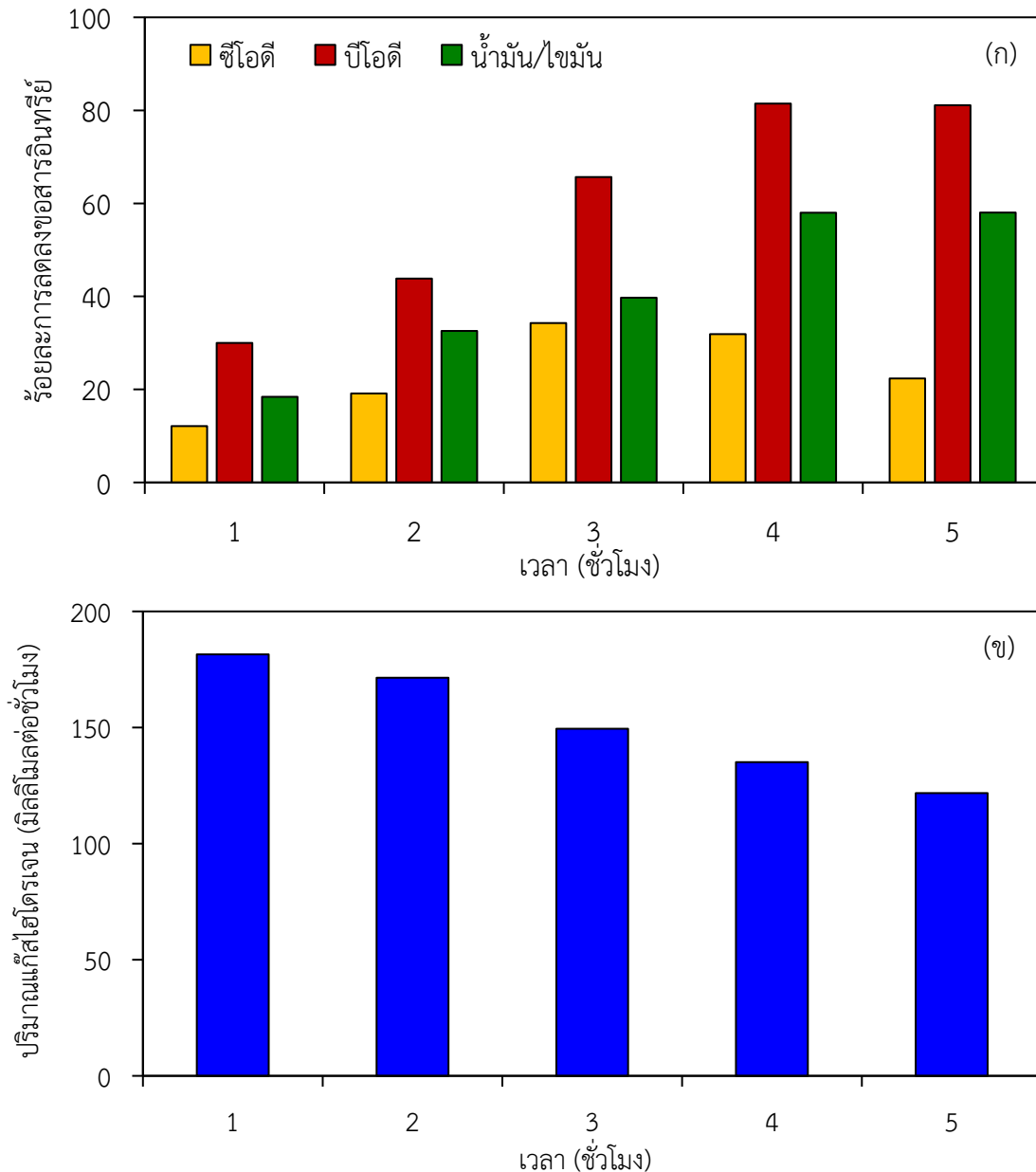
รูปที่ 4.17 แสดงร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียและปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}_1/\text{T}_{400}$ ทุกตัว ให้ร้อยละการลดลงของซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันไม่แตกต่างกันในช่วงร้อยละ 22.7 – 34.0 69.4 – 78.1 และ 38.5 – 63.8 ตามลำดับ (รูปที่ 4.17(ก)) แต่ให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้แตกต่างกัน (รูปที่ 4.17(ข)) โดยอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นจาก 110 มิลลิโมลต่อชั่วโมง เป็น 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง เมื่อเพิ่มปริมาณแพลเลเดียมจากร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เนื่องจากโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงไปทำหน้าที่เป็นอ่างอิเล็กตรอน (Electron sink) ที่สามารถจับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นส่งผลให้อัตราการรวมตัวกันของหลุมอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนลดลง นอกจากนี้ยังมีความจำเป็นว่าการเจือโลหะปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ชั้นกีดกันแบบ Schottky สูงขึ้น การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะเจือมาที่แถบนำของไทเทเนียมไดออกไซด์จึงลดลง อัตราการรวมตัวกันของหลุมอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนจึงลดลง (Fu และคณะ 2008) อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณแพลเลเดียมจากร้อยละ 3 เป็นร้อยละ 4 พบว่าแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะลดลง เนื่องจากปริมาณแพลเลเดียมที่มากเกินไปอาจสะสมตัวบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวในการรับแสงลดลง หรืออนุภาคแพลเลเดียมอาจทำหน้าที่เป็นตัวกระจายแสง ส่งผลให้อัตราการผลิตอิเล็กตรอนเร่งในระบบลดลง ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจึงลดลง (Zhong และคณะ 2009; Leong และคณะ 2015) นอกจากนี้ยังมีความจำเป็นที่ปริมาณโลหะเจือที่มากเกินไปอาจทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอน ($e^- - h^+$ recombination center) ส่งผลให้อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนลดลง (Jovic และคณะ 2013)



รูปที่ 4.17 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อ (ก) ร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาก 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

4.4 ผลของเวลา

รูปที่ 4.18 แสดงผลของเวลาต่อร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาก 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียและปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.18 ผลของเวลาต่อ (ก) ร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวแรงปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 แสดงสมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลก่อนและหลังผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวแรงปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดมีความเป็นกรดเล็กน้อย แต่มีคุณภาพดีขึ้นโดยพิจารณาจากการลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมัน/ไขมัน ของแข็งละลายได้ และของแข็งแขวนลอย อย่างไรก็ตามค่าสารเคมีบางตัวของน้ำเสียยังมีค่าสูงกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งของกรมโรงงานอุตสาหกรรม โดยเฉพาะค่าซีโอดี น้ำมัน/ไขมัน และค่าของแข็งละลายได้ ซึ่งยังสูงกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งประมาณ 49.6 5.6 และ 2.7 เท่า ตามลำดับ ซึ่งต้องมีการบำบัดซ้ำหรือพัฒนาตัวแรงปฏิกิริยาเชิงแสงให้มีความมั่นคงภาพสูงขึ้นต่อไป

ตารางที่ 4.4 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

พารามิเตอร์	มาตรฐาน	น้ำเสียก่อนการบำบัดขั้นต้น	น้ำเสียหลังการบำบัดขั้นต้น ^ก	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัด ^ข
ความเป็นกรด-เบส	5.5 – 9.0	4.71 ± 0.01	2.32 ± 0.01	3.28 ± 0.07
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		62.92 ± 0.24	36.02 ± 1.00	11.03 ± 0.09
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		0.98 ± 0.18	7.64 ± 0.10	2.21 ± 0.01
ซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	86,217 ± 4206	80,142 ± 1300	19,856 ± 4,189
บีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	646 ± 79	188 ± 92	6.0 ± 4.0
น้ำมัน/ไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	739 ± 145	365 ± 60	84 ± 16
ของแข็งละลายได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3,000	16,252 ± 1,608	21,274 ± 3620	7,995 ± 85
ของแข็งแขวนลอย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	1,522 ± 143	1,388 ± 263	30 ± 24.9

^ก การปรับความเป็นกรด-เบสเป็น 2.5 ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น

^ข บำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีแพลเลเดียมร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

บทที่ 5

บทสรุป

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีกาต่าง ๆ และวิเคราะห์สัณฐานวิทยา และศึกษากัมมันตภาพขั้นต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ ส่วนที่สองเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเจือโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษาคือ ชนิดของโลหะเจือ (Ni Au Pd และ Pt) และศึกษาปริมาณโลหะเจือที่เหมาะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

ส่วนที่หนึ่งซึ่งเป็นการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษา คือ สัดส่วนการเจือจางน้ำเสีย วิธีกาของไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ความเข้มแสงยูวี ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสีย และเวลา ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ พบว่าการลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และไขมัน/ไขมันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำเสียผ่านการเจือจางมากขึ้นจนถึงการเจือจางที่ 3.3 เท่า จากนั้นร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์จะลดลง น้ำเสียที่ไม่ได้ผ่านการเจือจางและน้ำเสียที่ผ่านการเจือจาง 2 เท่า จะไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ ระบบจะสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้เมื่อมีการเจือจางน้ำเสียตั้งแต่ 2.5 เท่าขึ้นไป ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส หรือ T_{400} มีกัมมันตภาพสูงที่สุดในการลดสารอินทรีย์ร่วมกับการผลิตไฮโดรเจน เนื่องจากมีวิธีกาผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ซึ่งส่งผลให้เกิดการทำงานร่วมกัน (Synergetic effect) และยังมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ขนาดผลึกเล็ก และมีค่า PZC สูง การลดสารอินทรีย์และการผลิตไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 1.0 กรัมต่อลิตร เป็น 4.0 กรัมต่อลิตร เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับสารอินทรีย์ในน้ำเสีย แต่กัมมันตภาพจะลดลงเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า 4.0 กรัมต่อลิตร เนื่องมาจากปริมาณตัวเร่งที่มากเกินไปอาจเกิดการเกาะกลุ่มส่งผลให้พื้นที่ผิวในการดูดซับสารอินทรีย์ลดลง และเมื่อความเข้มแสงยูวีเพิ่มขึ้น กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงขึ้น โดยภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล คือ เจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสามารถลดซีโอดี บีโอดี และไขมัน/ไขมันได้ร้อยละ 19.83 83.13 และ 84.13 ตามลำดับ และสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 67.40 ไมโครโมลต่อชั่วโมง

ส่วนที่สองซึ่งเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเจือโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษาคือ ชนิดของโลหะเจือ (Ni Au Pd

และ Pt) และศึกษาปริมาณโลหะเจือที่เหมาะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ (M_1/T_{400}) ทุกตัวมีกัมมันตภาพในการสลายสารอินทรีย์ไม่แตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} แต่มีกัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} ให้กัมมันตภาพสูงที่สุด เนื่องจากโลหะเจือแพลทินัมมีฟังก์ชันงานแตกต่างจากไทเทเนียมไดออกไซด์มากเมื่อเทียบกับโลหะเจือชนิดอื่น ส่งผลให้เกิดเกรเดียนต์ของสนามไฟฟ้ากีดกันแบบ Schottky มากขึ้น จึงสามารถลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอนลดลง กัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาจึงสูงตามไปด้วย อย่างไรก็ตามเนื่องจากแพลทินัมมีราคาแพงและสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงกว่าแพลเลเดียมเพียงเล็กน้อย แพลเลเดียมจึงถูกเลือกไปเป็นโลหะเจือบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยพบว่าแพลเลเดียมที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักจะมีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงสุดคือ 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง เนื่องจากโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงไปทำหน้าที่เป็นอ่างอิเล็กตรอนที่สามารถจับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นส่งผลให้อัตราการรวมตัวกันของหลุมอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนลดลง

เอกสารอ้างอิง

- Al-Azri ZHN, Chen WT, Chan A, Jovic V, Ina T, Idriss H, Waterhouse GIN. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. *Journal of Catalysis* 2015; 329: 355–367.
- Alghannam A, Muhich CL, Musgrave CB. Adatom surface diffusion of catalytic metals on the anatase TiO₂ (101) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017; 19(6): 4541-4552
- Chen WT, Chan A, Al-Azri ZHN, Dosado AG, Nadeem MA, Sun-Waterhouse D, Idriss H, Waterhouse GIN. Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol-water mixtures. *Journal of Catalysis* 2015; 329: 499-513.
- Fu X, Long J, Wang X, Leung DY, Ding Z, Wu L, Zhang Z, Li X, Fu X. Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33: 6484-6491.
- Jaruwat P, Kongjao S, Hunsom M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Ener Conver Manage* 2010; 51: 531-5317.
- Jovic V, Chen WT, Sun-Waterhouse D, Blackford MG, Idriss H, Waterhouse GI. Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol–water mixtures. *Journal of Catalysis* 2013; 305: 307-317.
- Kitiphatpiboon N, Hunsom M. Incorporation of TiO₂ into the PtPd/C catalyst layer for improvement ORR activity and water management. *International Journal of Electrochemical Science* 2016; 1: 2741-55.
- Kondarides DI, Daskalaki VM, Patsoura A, Verykios XE. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catalysis Letters* 2008; 122: 26-32.
- Lakshminarasimhan N, Kim W, Choi W. Effect of the agglomerated state on the photocatalytic hydrogen production with in situ agglomeration of colloidal TiO₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008; 112: 20451-20457.

- Leong KH, Chu HY, Ibrahim S, Saravanan P. Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2015; 6: 428-437.
- Mathpal MC, Tripathi AK, Kumar P, Agrahari V, Singh MK, Agarwal A. Distortion induced band gap and phase transformation in Ti_xAg_(1-x)O₂ system. *Chemical Physics Letters* 2014; 614: 162-166.
- Melo MO, Silva LA. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass Derivatives. *The Journal of the Brazilian Chemical Society* 2011; 22(8): 1399-406.
- Naldoni A, Riboni F, Marelli M, Bossola F, Ulisse G, Di Carlo A, Piš I, Nappini S, Malvestuto M, Dozzi MV. Influence of TiO₂ electronic structure and strong metal-support interaction on plasmonic Au photocatalytic oxidations. *Catalysis Science & Technology* 2016; 6: 3220-3229.
- Nolan NT, Seery MK, Pillai SC. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO₂ photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009; 113: 16151-16157.
- Nosaka Y, Norimatsu K, Miyama H. The function of metals in metal-compounded semiconductor photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.* 1984; 106: 128-131.
- Rodríguez M. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Universitat de Barcelona, 2003.
- Shimura K, Yoshida H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy & Environmental Science* 2011; 4: 2467-2481.
- Tseng DH, Juang LC, Huang HH. Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous suspension. *International Journal of Photoenergy* 2012; Article ID 328526, 9 pages.
- Uyar B, Eroglu I, Yücel M, Gündüz U, Türker L. Effect of light intensity, wavelength and illumination protocol on hydrogen production in photobioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 4670-4677.
- Wang FF, Shao S, Liu CL, Xu CL, Yang RZ, Dong WS. Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 2015; 264: 336-343.
- Wang Q, Lian J, Bai Y, Hui J, Zhong J, Li J, An N, Yu J, Wang F. Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO₂ with different crystal structures. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2015; 40: 418-423.

- Wang ZB, Yin GP, Shi PF, Sun YC. Novel Pt-Ru-Ni/C catalysts for methanol electro-oxidation in acid medium, *Electrochem. Electrochemical and Solid-State Letters* 2006; 9: A13-A15.
- Xing Z, Zong X, Pan J, Wang L. On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design. *Chemical Engineering Science* 2013; 104: 125-46.
- Yang KS, Lu YR, Hsu YY, Lin CJ, Tseng CM, Liou SYH, Kuma, K, Wei DH, Dong CL, Chen CL. Plasmon-induced visible-light photocatalytic activity of au nanoparticle-decorated hollow mesoporous TiO₂: A View by X-ray Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018; 122(12): 6955-6962.
- Zhong JB, Lu Y, Jiang WD, Meng QM, He XY, Li JZ, Chen YQ. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168: 1632-1635.

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียไบโอดีเซลเบื้องต้น

ก.1 การวิเคราะห์ซีไอดี ด้วยวิธีฟลักซ์แบบปิด

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.1 นอร์มัล
2. สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต
3. สารละลายเฟอร์ไรอินดิเคเตอร์
4. สารละลายมาตรฐานฟอร์สแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) 0.05 นอร์มัล

การเตรียมสารเคมี

1. การเตรียมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.1 นอร์มัล
นำโพแทสเซียมไดโครเมตไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วชั่งน้ำหนักมา 4.913 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 167 มิลลิลิตร และเติมปรอทซัลเฟต 33.3 กรัม ทิ้งให้ละลายและปล่อยให้เย็นจึงเจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 1 ลิตร
2. เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต โดยละลายซิลเวอร์ซัลเฟต 22 กรัม ลงในกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ปริมาตร 2.5 ลิตร ทิ้งไว้ 1 – 2 วัน ซิลเวอร์ซัลเฟตจึงจะละลาย
3. เตรียมสารละลายมาตรฐานฟอร์สแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) 0.05 นอร์มัล โดยละลาย ไอร์ออน (II) แอมโมเนียมซัลเฟต ประมาณ 19.6 กรัม ในน้ำกลั่นเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ทำให้เย็นแล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 1 ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ล้างหลอดย่อยสลายและฝาด้วยกรดซัลฟิวริกเจือจางร้อยละ 20 เพื่อป้องกันการปนเปื้อน
2. เติมตัวอย่างน้ำที่ผ่านการเจือจาง 5 มิลลิลิตร ในหลอดย่อยสลายขนาด 20 x 150 มิลลิเมตร จากนั้นเติมสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต 3 มิลลิลิตร และค่อยๆเติมสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 95 ที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต 7 มิลลิลิตร ทำให้มีปริมาตรรวม 15 มิลลิลิตร ปิดฝาให้แน่นแล้วเขย่าหลอดย่อยสลายให้สารละลายผสมกันดี
3. นำหลอดย่อยสลายใส่ในตู้อบที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
4. เทสารละลายจากหลอดย่อยสลายลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ใช้น้ำปราศจากไอออนฉีดล้างสารละลายในหลอดย่อยสลายให้หมด หยดเฟอร์ไรอินดิเคเตอร์ 2 -3 หยด แล้วเขย่าสารละลายให้ผสมกัน จากนั้นไทเทรตด้วย FAS 0.05 นอร์มัล จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลแดง
5. ทำการทดลองแบลงค์ด้วยทุกครั้ง โดยน้ำปราศจากไอออนปริมาตรเท่ากับตัวอย่างน้ำ

การคำนวณ

$$\text{ซีโอดี (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ A = ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไทเทรตแบลงค์ (มิลลิลิตร)
 B = ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่างน้ำ (มิลลิลิตร)
 N = ความเข้มข้นของ FAS (นอร์มัล)

ก.2 การวิเคราะห์บีโอดี

สารเคมี 1. โซเดียมไฮดรอกไซด์

2. โซเดียมไอโอไดด์

3. โซเดียมเอไซด์เข้มข้น 3.8 โมล/ลิตร

4. สารละลายแมงกานีสซัลเฟตเข้มข้น 2.5 โมล/ลิตร

5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมโคริออกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มัล

6. แป้งมัน

7. โทลูอิน

8. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร

9. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 0.0015 โมล/ลิตร

10. สารละลายแมงกานีสซัลเฟตเข้มข้น 0.19 โมล/ลิตร

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายแอลคาลีน ไอโอไดด์โซเดียมเอไซด์ เตรียมตามวิธีเอไซด์ (Azide)

ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 กรัม โซเดียมไอโอไดด์ 135 กรัม เจือจางให้ได้ 950 มิลลิลิตร และทำให้เย็น จากนั้นค่อยๆเติมสารละลายโซเดียมเอไซด์ 10 กรัม ที่ละลายในน้ำ 40 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ เจือจางให้ได้ 1 ลิตร เก็บไว้ในขวดสีชาที่มีฝาหรือจุกยาง

2. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต

ละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟตโมโนไฮเดรต 364 กรัม ในน้ำกลั่นกรองและเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1 ลิตร

3. สารละลายมาตรฐานโซเดียมโคริออกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มัล

ละลายโซเดียมโคริออกไซด์ 24.82 กรัม ในน้ำกลั่นที่ต้มและทำให้เย็นแล้วเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 กรัม ปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

4. น้ำแป้งอินดิเคเตอร์

ละลายแป้งมัน 5 – 6 กรัม ในน้ำ 1 ลิตร ต้มให้เดือด 2 – 3 นาที ทิ้งค้างคืนไว้ เทส่วนใสมาเติมโทลูอิน 2 – 3 หยด

5. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์

ละลายแคลเซียมคลอไรด์ 27.5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

6. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์

ละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ 0.25 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

7. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต

ละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 22.5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. เตรียมน้ำสำหรับใช้เจือจาง โดยนำน้ำปราศจากไอออนมาแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 20 องศาเซลเซียส และพ่นอากาศก่อนทำการเจือจางอย่างน้อย 1 ชั่วโมง และเติมสารเคมีดังนี้ สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต อย่างละ 1 มิลลิลิตร ต่อน้ำ 1 ลิตร
2. การเจือจางน้ำโดยตรง ทำได้โดยเติมน้ำที่ใช้สำหรับเจือจางลงในกระบอกตวงขนาด 1 ลิตร ด้วยวิธีการลักน้ำลงประมาณ 500 มิลลิลิตร ปิดฝาตัวอย่างปริมาตรตามตาราง ก.1 โดยจุ่มปลายปิเปตลงใต้ผิวน้ำ แล้วเติมน้ำที่ใช้สำหรับเจือจางให้ไหลตามข้างกระบอกตวงจนถึง 1 ลิตร ใช้แท่งแก้วกวนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วบรรจุลงในขวดบีโอดีให้ไหลลงตามคอขวดจนเต็มและไม่มีฟองอากาศเมื่อปิดจุกต้องมีน้ำหล่อค้ำอยู่
3. แต่ละอัตราส่วนการเจือจางน้ำทำ 2 ขวดบีโอดี โดยขวดที่ 1 วิเคราะห์หาค่าดีไอทันที (DO_0) ขวดที่ 2 บ่มที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน แล้ววิเคราะห์หาค่าดีไอ 5 (DO_5)
4. เติมสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 2 มิลลิลิตร และสารละลายแอลคาไลน์ ไฮโดรไดออกไซด์ 2 มิลลิลิตร โดยใช้ปิเปตวัดปริมาตรและจุ่มลงใต้ผิวน้ำตัวอย่าง ปิดจุกอย่างระมัดระวังไม่ให้เกิดฟองอากาศ เขย่าโดยคว่ำขึ้น – ลง แรงๆ หลายครั้งให้ผสมเข้ากัน ปลอ่ยให้เกิดการตกตะกอนของฟล็อกและเขย่าใหม่ซ้ำอีก
5. เมื่อตกตะกอนได้ส่วนใสมากกว่า 100 มิลลิลิตร เปิดจุกและค่อยๆ เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร ให้ไหลรินตามคอขวดบีโอดี
6. ปิดจุกและทำการเขย่าคว่ำขึ้น – ลง จนเห็นไอโอดีนกระจายทั่ว (I_2 มีสีเหลืองแกมน้ำตาล) และตะกอนละลายหมด
7. ปิเปตใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตรจำนวน 203 มิลลิลิตร ไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต 0.025 นอร์มัล เมื่อสารละลายได้สีเหลืองฟางข้าวจึงเติมน้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ 1 – 2 มิลลิลิตร และไทเทรตต่อจนสีน้ำเงินจางหายไป

การคำนวณ

$$DO_{(ppm)} = (\text{มล. ของ } 0.025 \text{ นอร์มัล สารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต} \times 0.2/200) \times 1000 \quad (\text{ก.2})$$

$$BOD = \frac{DO_0 - DO_5}{P} \quad (\text{ก.3})$$

$$\text{เมื่อ } P = \text{สัดส่วนที่ทำการเจือจางน้ำ}$$

ตารางที่ ก.1 การเลือกเจือจางน้ำตัวอย่างให้เหมาะสมกับการหาค่าบีโอดี

เมื่อใช้การเจือจางน้ำโดยตรง	
ปริมาตรน้ำตัวอย่าง	ช่วงค่าบีโอดี
0.01	30,000 – 105,000
0.02	12,000 – 42,000
0.10	6,000 – 21,000
0.2	3,000 – 10,500
0.5	1,200 – 4,200
1.0	600 – 2,100
2.0	300 – 1,050
5.0	120 – 420
10.0	60 – 210
20.0	30 – 105
50.0	12 – 42
100	6 – 21
300	0 - 7

ก.3 การวิเคราะห์น้ำมันและไขมันในน้ำ

สารเคมี

1. กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98
2. เฮกเซน

วิธีการวิเคราะห์

1. นำน้ำตัวอย่างที่ทราบปริมาณแน่นอน (500 มิลลิลิตร) ใส่ในบีกเกอร์ที่ล้างด้วยเฮกเซน แล้วเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 จนมีค่าความเป็นกรด – เบสต่ำกว่าหรือเท่ากับ 2
2. เทน้ำตัวอย่างลงในกรวยแยก ล้างภาชนะที่ใส่น้ำตัวอย่างด้วยเฮกเซน 30 มิลลิลิตร แล้วเทใส่กรวยแยกปิดฝาและเขย่าอย่างแรง 2 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้สารผสมแยกชั้นโดยชั้นเฮกเซนจะอยู่ด้านบนและตัวอย่างน้ำจะอยู่ด้านล่าง
3. ถ่ายชั้นตัวอย่างน้ำไว้ในบีกเกอร์ที่สะอาดเพื่อนำมาสกัดซ้ำอีกครั้งหนึ่ง ถ่ายชั้นเฮกเซนซึ่งมีน้ำมันและไขมันละลายอยู่หลังการสกัดไว้ในขวดรูปชมพู่หรือขวดกันกลมซึ่งทำให้แห้งและมีน้ำหนักคงที่
4. นำตัวอย่างน้ำที่เก็บไว้จากข้อ 3) มาสกัดอีกครั้งด้วยเฮกเซน 15 – 20 มิลลิลิตร สกัดด้วยวิธีเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำซ้ำหลายครั้งจนกระทั่งน้ำมันและไขมันถูกสกัดออกจากตัวอย่างน้ำทั้งหมด
5. นำขวดรูปชมพู่ที่มีเฮกเซนน้ำมันและไขมันที่ได้จากการสกัดมาระเหยเฮกเซนออกด้วยเครื่องอังน้ำจนปราศจากความชื้น ทิ้งไว้ในโถดูดความชื้นประมาณ 30 นาที แล้วชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

$$\text{น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(B-A) \times 10^6}{C} \quad (\text{ก.4})$$

เมื่อ	A	=	น้ำหนักของขวดรูปชมพู่ (กรัม)
	B	=	น้ำหนักของขวดรูปชมพู่และน้ำมันไขมัน (กรัม)
	C	=	ปริมาตรตัวอย่างน้ำเสีย (มิลลิลิตร)

ก.4 การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งละลายน้ำ

วัสดุ

1. กระดาษกรองเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำตัวอย่างมากรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5
2. นำตัวอย่างน้ำที่ได้จากการกรองใส่ถ้วยระเหยนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส ปลอบให้เย็นในโถดูดความชื้นและชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งละลายน้ำ (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(B-A) \times 10^6}{C} \quad (\text{ก.5})$$

เมื่อ	A	=	น้ำหนักถ้วยระเหยอย่างเดียว (กรัม)
	B	=	น้ำหนักถ้วยระเหยและของแข็ง (กรัม)
	C	=	ปริมาตรตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

ก.5 การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งแขวนลอยในน้ำ

วัสดุ

1. กระดาษกรองเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำกระดาษกรองไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปลอบให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วชั่งน้ำหนัก
2. วางกระดาษกรองลงในกรวยบุคเนอร์ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องสุญญากาศ
3. ตวงน้ำตัวอย่างประมาณ 50 – 100 มิลลิลิตร เทลงในกรวยบุคเนอร์และเปิดเครื่องดูดสุญญากาศดูดจนน้ำแห้งด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ปิดเครื่องทิ้งไว้ 3 นาที
4. นำกระดาษกรองไปอบแห้งที่ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งแขวนลอย (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(A-B) \times 1000}{C} \quad (\text{ก.6})$$

เมื่อ	A	=	น้ำหนักของกระดาษกรองและสารแขวนลอย (มิลลิกรัม)
	B	=	น้ำหนักของกระดาษกรอง (มิลลิกรัม)
	C	=	ปริมาตรตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

ก.6 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระ

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
2. สารละลายผสมโพรพานอลกับโทลูอินอัตราส่วน 1 ต่อ 1
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
ละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5.611 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร
2. สารละลายผสมโพรพานอลกับโทลูอินอัตราส่วน 1 ต่อ 1
ผสมโพรพานอล 500 มิลลิลิตร และโทลูอิน 500 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร 1 ลิตร
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน
ชั่งฟีนอล์ฟทาลีน 1 กรัม ละลายในเอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้นร้อยละ 95 ปริมาตร 60 มิลลิลิตร เจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำมันปริมาณ 2.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ บันทึกน้ำหนัก
2. เติมน้ำผสมโพรพานอลกับโทลูอินปริมาณ 125 มิลลิลิตร พร้อมทั้งเขย่าให้สารละลายเข้ากัน
3. เติมน้ำละลายฟีนอล์ฟทาลีนปริมาณ 2 มิลลิลิตร
4. ไทเทรตด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนและอยู่คงตัว 30 วินาที บันทึกปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้

การคำนวณ

$$AV = \frac{56.1 \times N \times V}{m} \quad (ก.7)$$

เมื่อ	AV	=	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัมน้ำมัน)
	N	=	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มัล)
	V	=	ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)
	m	=	น้ำหนักของไบโอดีเซล (กรัม)

$$FFA (\%) = \frac{AV}{2.19} \quad (ก.8)$$

เมื่อ	FFA	=	ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
	AV	=	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัมน้ำมัน)

ก.7 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่

สารเคมี

1. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.01 นอร์มัล
2. สารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์เข้มข้นร้อยละ 70
3. โบรโมฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.01 นอร์มัล เตรียมโดยปิเปตสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 35.4 ปริมาตร 0.09 มิลลิลิตร เจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำปริมาณ 10 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่
2. หยดโบรมีนฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์ประมาณ 15 – 20 หยด ใส่ลงในข้อ 2.1 จนกระทั่งได้สารละลายสีฟ้าอ่อน
3. นำสารละลายไปไทเทรตกับกรดไฮโดรคลอริกจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน

การคำนวณ

$$\text{ปริมาณสบู่} = \frac{\text{ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)}}{\text{ปริมาณของน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \times 30.44 \quad (\text{ก.9})$$

ก.8 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณกลีเซอรอลในตัวอย่างน้ำเสียไบโอดีเซล คือ เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ตัวตรวจวัด : RID-10A

คอลัมน์ : Aminex HPX-87H

เฟสเคลื่อนที่ : ร้อยละ 70:30 โดยปริมาตรของแอซิโตรไนไตรล์ผสมกับน้ำปราศจากไอออนเกรด

HPLC และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.005 โมล/ลิตร

อัตราการไหล : 0.4 มิลลิลิตร/นาที

อุณหภูมิของคอลัมน์ : 60 องศาเซลเซียส

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

การเตรียมตัวอย่าง

1. บดตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประมาณ 1 กรัม และอัดลงบนที่รองรับสารตัวอย่าง (Stub) ในระหว่างการอัดระวังไม่ให้เกิดรอยแตกบริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่าง
2. วางที่รองรับสารตัวอย่างลงบนแท่นรองตัวอย่างของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (D8 ADVANCE, Bruker)

ภาวะในการวิเคราะห์

โปรแกรมที่ใช้ : Diffrac Plus V1

ช่วงการสแกนที่มุม 2θ : 5 – 80 องศา

การเปลี่ยนแปลงองศาของมุม 2θ (Step size) : 0.019744 องศา

เวลาในการเปลี่ยนองศา (Step time) : 15.5 วินาที

ข.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน

การเตรียมตัวอย่าง

1. ชั่งและบันทึกน้ำหนักหลอดบรรจุสารตัวอย่าง
2. ชั่งและบันทึกน้ำหนักตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประมาณ 0.1 – 0.2 กรัม บรรจุลงในหลอดบรรจุสารตัวอย่างและปิดฝาให้สนิท
3. นำตัวอย่างไปไล่แก๊สภายในรูพรุน (Degassing sample) โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 6 - 8 ชั่วโมง
4. เมื่อเสร็จสิ้นขั้นตอนที่ 3 ชั่งและบันทึกน้ำหนักหลอดบรรจุสารพร้อมสารตัวอย่าง
5. เติมนิโตรเจนเหลวลงในหลอดบรรจุสารตัวอย่างประมาณ $\frac{1}{2}$ ของหลอดบรรจุ แล้วตั้งค่าภาวะในการวิเคราะห์ของเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Autosorb-1, Quantachrome) ดังนี้
 - อุณหภูมิสำหรับไนโตรเจนเหลว : 77.35 เคลวิน
 - P/P_0 Tolerance : 3
 - Equilibrium time : 2 นาที
 - จำนวนจุดในการดูดซับ (Adsorption point) : 11 – 22 จุด
 - จำนวนจุดในการคายซับ (Desorption point) : 11 – 22 จุด

ข.3 การวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

วิธีการวิเคราะห์

1. อัดแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) ลงบนที่รองรับสารตัวอย่างจำนวน 2 ฐาน ในระหว่างการอัดระวังไม่ให้เกิดรอยแตกบริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่าง
2. บดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้และอัดลงบนผิวหน้าของที่รองรับสารตัวอย่างจากข้อ 1) จำนวน 1 ฐาน เคลือบผิวหน้าให้เรียบและระวังไม่ให้เกิดรอยแตกบริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่าง
3. บรรจุที่รองรับสารตัวอย่างจากข้อที่ 1 และ 2 ลงในเครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิล โดยให้ที่รองรับจากข้อที่ 1 เป็นตัวอ้างอิงและที่รองรับจากข้อที่ 2 เป็นตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์
4. วัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าการกระเจิงแสง (Reflectance) ในช่วงความยาวคลื่น 350 – 600 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิล (UV-2550, Shimadzu)
5. คำนวณตามสมการที่ (4.4) – (4.6) แล้วเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^2$ จากนั้นลากเส้นสัมผัสความชันมาตัดกับแกน x จะได้ค่าช่องว่างพลังงาน

การคำนวณ

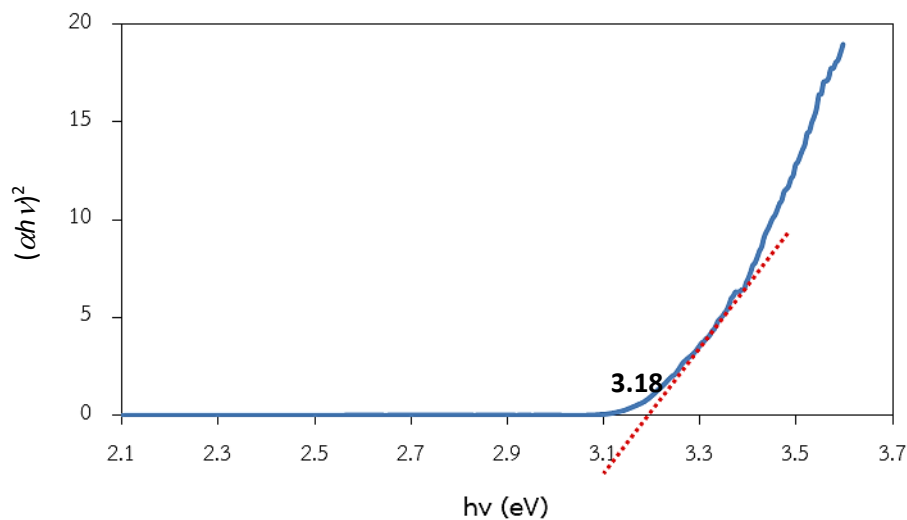
$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } \text{ค่าการกระเจิงแสง} &= \text{ร้อยละการกระเจิงแสง}/100 \\ F(R\infty) = \alpha &= \frac{(1 - (\text{ค่าการกระเจิงแสง})^2)}{(2 \times \text{ค่าการกระเจิงแสง})} \\ n &= 1/2 \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างการคำนวณค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 – 355 นาโนเมตร

ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	$h\nu$	ค่าการ ดูดกลืน แสง	ร้อยละการ กระเจิงแสง	ค่าการ กระเจิงแสง	$F(R\infty)$	$(\alpha h\nu)^2$
350.0	3.542	0.4570	35.8340	0.3583	1.2162	18.5555
350.5	3.537	0.4500	36.0660	0.3607	1.2060	18.1955
351.0	3.532	0.4490	36.1420	0.3614	1.2027	18.0447
351.5	3.527	0.4440	36.3310	0.3633	1.1946	17.7506
352.0	3.522	0.4410	36.3010	0.3630	1.1959	17.7384
352.5	3.517	0.4410	36.6610	0.3666	1.1805	17.2376
353.0	3.512	0.4380	36.7430	0.3674	1.1771	17.0884
353.5	3.507	0.4370	36.7390	0.3674	1.1773	17.0450
354.0	3.502	0.4330	37.1960	0.3720	1.1583	16.4525
354.5	3.497	0.4280	37.2100	0.3721	1.1577	16.3898
355.0	3.492	0.4240	37.7820	0.3778	1.1345	15.6951

โดยจะสามารถเขียนความสัมพันธ์และลากเส้นตัดแกน x ได้ดังภาพที่ ข.1



ภาพที่ ข.1 ค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀

ข.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจวบเป็นศูนย์

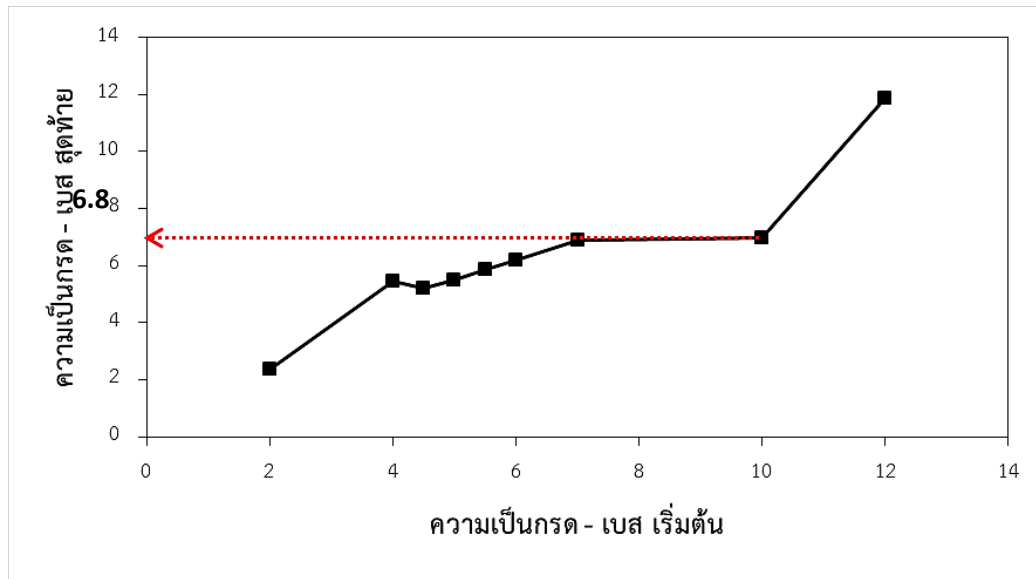
สารเคมี

1. สารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 0.1 โมล/ลิตร
2. สารละลายกรดไนตริก 0.1 โมล/ลิตร
3. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมล/ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ปรับค่าความเป็นกรด – เบสของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 0.1 โมล/ลิตร ด้วยสารละลายกรดไนตริก 0.1 โมล/ลิตร และ/หรือสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมล/ลิตร วัดค่าความเป็นกรด – เบสเริ่มต้นและบันทึกผล
2. ชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประมาณ 0.4 กรัม ลงในขวดลูกผสมพูนขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด – เบสที่ต้องการจากข้อ 1 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และปิดฝาด้วยจุกยาง
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารละลายแบบวงกลมด้วยความเร็วรอบ 120 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เมื่อครบกำหนดเวลานำสารละลายจากข้อ 3 มากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยการกรองแบบกระดาษกรองพับจีบ วัดค่าความเป็นกรด – เบสสุดท้ายและบันทึกผล
5. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเป็นกรด – เบสเริ่มต้นและสุดท้าย ลากเส้นขนานแกน X บริเวณที่เส้นกราฟคงที่หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดไปตัดกับแกน Y จะได้ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจวบเป็นศูนย์

ตัวอย่างในการเขียนกราฟความสัมพันธ์



ภาพที่ ข.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นและความเป็นกรด-เบสสุดท้ายของ KNO_3 เพื่อใช้
หาค่า PZC ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400}

ภาคผนวก ค

การคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

การคำนวณปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ใช้การเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน (ร้อยละ 1 โดยปริมาตร) กับแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ สามารถคำนวณได้ดังนี้

ตัวอย่างการคำนวณ

พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน = 95475.0

พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ = 2.2

ความหนาแน่นของแก๊สไฮโดรเจน = 8.988 มิลลิกรัม/ลิตร

มวลโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน = 2

ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ = 0.200 ลิตร

เวลาในการเกิดปฏิกิริยา = 4 ชั่วโมง

จะได้

ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ปริมาตร/ปริมาตร) = $2.2/95475.0 = 2.30 \times 10^{-5}$

ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (กรัม/ปริมาตร) = $(2.30 \times 10^{-5}) \times 8.988 = 2.07 \times 10^{-4}$

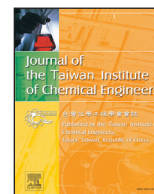
ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (มิลลิกรัม/ลิตร) = $(2.07 \times 10^{-4}) \times (1000000/100)$
= 2.07

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (มิลลิกรัม) = $2.07 \times 0.200 = 0.414$

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (มิลลิโมล) = $0.414/2 = 0.207$

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ไมโครโมล) = 207

อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (ไมโครโมล/ชั่วโมง) = $207/4 = 51.75$



Simultaneous H₂ production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO₂ photocatalysts

Pimsuda Pansa-Ngat^a, Trin Jedsukontorn^a, Mali Hunsom^{a,b,*}

^a Fuels Research Center, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETRO-MAT), Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 March 2017

Revised 20 June 2017

Accepted 21 June 2017

Available online 8 July 2017

Keywords:

Hydrogen

Biodiesel wastewater

Photocatalytic oxidation

Titanium dioxide

ABSTRACT

This work was performed to test the feasibility of hydrogen (H₂) production simultaneously with pollutant removal from biodiesel wastewater by the photocatalytic oxidation via different crystal structure TiO₂ photocatalysts at ambient temperature (~ 30 °C) and pressure. It was found that the simultaneous H₂ production and pollutant removal could not be achieved using a fresh biodiesel wastewater, but proceeded well when the wastewater was diluted around 3.3-fold. The crystal structure of TiO₂ markedly affected the rate of H₂ production and pollutant removal. The mixed anatase–rutile phase crystal structure TiO₂ photocatalysts exhibited a higher photocatalytic activity than that in the single rutile crystal structure, probably due to the co-presence of rutile and anatase phases of TiO₂. The properties of the mixed crystal structure TiO₂ photocatalyst, including the crystallite size, BET surface area, pore volume, band gap energy and point of zero charge (PZC) value affected the photocatalytic activity more than the phase composition. Among the evaluated mixed crystal structure, the TiO₂ photocatalyst treated at 400 °C (T₄₀₀) showed a great potential to produce H₂ simultaneously with pollutant removal of approximately 19.83%, 83.13% and 84.13% of COD, BOD and oil & grease, respectively, with a H₂ production rate of 67.4 μmol/h.

© 2017 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen (H₂) is currently utilized mainly in chemical plants for ammonia (NH₃) production and petrochemicals via hydrodealkylation, hydrodesulfurization and hydrocracking units [1]. Recently, the use of H₂ as a fuel has become of greater interest because it is a high-energy-yielding non-polluting fuel. In addition, it is storable, clean and environmentally friendly [2]. The combustion of H₂ emits only water, with no emission of atmospheric pollutants, greenhouse gases or particulates. Currently, approximately 90–95% of H₂ is produced from fossil fuels via the steam reforming of natural gas and petroleum [3,4]. However, the quantity of natural gas and petroleum are diminishing rapidly and are non-renewable. Thus, many efforts have been carried out to develop the technology to produce H₂ from syngas fermentation [5–7] or renewable resources, such as biomass by reforming process and/or by water electrolysis. The reforming of biomass is one of the most energy efficient ways to produce H₂ because it does not require the mixing of air in the reaction mixture and so produces a high

H₂ concentration in the reformed product [8]. However, this process is complex and requires violent operating conditions, such as a high pressure and temperature [9,10], which accordingly requires suitable design and control. The electrolysis of water provides an extra pure H₂, but it has the risk of explosion when the reaction products, H₂ and oxygen (O₂), contact each other directly. Thus, a separating membrane is used to separate the two gas products in order to avoid an explosion in the electrolysis unit, but this increases the overall process cost [11].

An alternative process that can produce H₂ is the water splitting process, which can take place via an *n*-type semiconductor or photocatalyst, when irradiated with photons having an energy equal to or higher than that of their band gap energy (*E*_{bg}) [12]. The efficiency of the reduction, oxidation or splitting of H₂O depends on the potential difference between the valence band and/or conduction band of the semiconductors and the redox potential of water [12]. The production of H₂ is achieved when the conduction band potential is lower than that of proton reduction (H⁺/H₂, 0 V at pH = 0), while the production of O₂ may occur when the valence band potential is higher than that of water oxidation (O₂/H₂O, 1.23 V/NHE at pH 0) [13]. Thus, only photocatalysts that have a band energy between the H₂ and O₂ evolution potentials, such as TiO₂ (*E*_{bg} = 3.2 eV), ZnO (*E*_{bg} = 3.2 eV), SiC (*E*_{bg} = 3.0 eV),

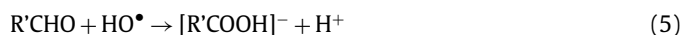
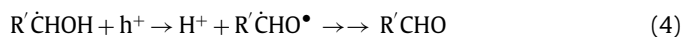
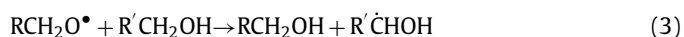
* Corresponding author.

E-mail address: mali.h@chula.ac.th (M. Hunsom).

CdS ($E_{\text{bg}} = 2.25 \text{ eV}$) and CdSe ($E_{\text{bg}} = 1.7 \text{ eV}$), are able to split water to H_2 and O_2 [12].

Among the above mentioned photocatalysts, TiO_2 is usually used in the water splitting process due to its low-toxicity, long-term stability and low cost [14]. However, the efficiency of H_2 production from water splitting using TiO_2 is quite low due to its low ability to adsorb visible light and the simplicity of electron–hole (e^- – h^+) recombination. Thus, additional strategies, such as depositing or decorating the TiO_2 with nanoparticles, coupling with a narrow band gap semiconductors, doping by metal ions/non-metal ions, co-doping with two or more foreign ions and hybridizing with carbon materials, have been performed to improve the properties of TiO_2 in order to simultaneously decrease the band gap energy and increase the lifetime of the e^- – h^+ pairs [15–17].

Another effective strategy to enhance the H_2 production is the use of an electron donor as a sacrificial agent. This agent reacts irreversibly with photoinduced holes and/or photogenerated oxygen, resulting in a suppressed e^- – h^+ recombination rate and/or a reduced reverse reaction between O_2 and H_2 [18]. Various organic compounds have been used as electron donors or hole scavengers, such as alcohols [19,20], polyalcohols [2,21–23], sugars [24,25] and organic acids [17,26,27]. The mechanism for biomass (denoted as RCH_2OH and $\text{R}'\text{CH}_2\text{OH}$) conversion to H_2 with CO_2 as the co-product has been proposed [28], as shown in Eqs. (1)–(7):



The generated H^+ can react with the photogenerated e^- to form H_2 :



However, some utilized biomasses as sacrificial agent are more expensive than the produced H_2 . An alternative better way is the use of organic wastes and/or pollutants in wastewater to produce H_2 , which then provides the benefit of H_2 production simultaneously with pollutant degradation. The addition of small quantities of azo-dyes in solution resulted in a dose-dependent and significantly enhanced rate of H_2 production [12] because the azo-dye acted as the sacrificial agent and consumed the photogenerated oxygen, and so enhanced the rate of H_2 production, while the azo-dye was eventually degraded to CO_2 and inorganic ions. The H_2 production rate had been shown to depend strongly on the concentration of the sacrificial agent in the wastewater, as well as the pH and temperature [19]. The addition of organic pollutants in olive mill wastewater enhanced the yield of H_2 production by preventing the recombination of the photogenerated e^- – h^+ pairs that combine with a proton over the nanostructured mesoporous TiO_2 [29]. The maximum yield of evolved H_2 up to 852 mL (38 mmol) was obtained using 2.0 g/L TiO_2 with a solution of pH 3 for 2 h, and this also reduced the chemical oxygen demand (COD) by 92%.

Currently, biodiesel is recognized as an alternative diesel fuel that can be used in compression-ignition diesel engines, either in a pure form or blended with petroleum diesel, with little or no modifications due to its high cetane number and lubricity [30]. Moreover, it is safer and cleaner than fossil fuel-derived diesel because

it has a high flash point and emits a low level of sulfur dioxide, hydrocarbons, particulates, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon monoxide [31]. Furthermore, biodiesel can be made from a variety of renewable resources, such as plant oils, animal fats and used cooking oil, as well as relatively new sources, such as algae, via transesterification with alcohol in the presence of basic or acid catalyst [32,33]. However, the transesterification generates approximately 20 L of wastewater for every 100 L of biodiesel production [34]. In 2015, more than 4.98×10^6 L/d of biodiesel was produced in Thailand, leading to the formation of at least 966,000 L/d wastewater. This wastewater contains several kinds of contaminants, such as free fatty acids (FFA), glycerol, methanol, water and soap [35].

Thus, this work attempted to produce H_2 from biodiesel wastewater simultaneously with the pollutant removal via the photocatalytic oxidation with TiO_2 . The effects of pollutant concentration and crystal structure of TiO_2 were explored.

2. Experimental

2.1. Pretreatment of biodiesel wastewater

The utilized biodiesel wastewater was obtained from the biodiesel industry via the transesterification of waste cooking oil with methanol using an alkali (NaOH) catalyst. Due to the high concentration of contaminants in the wastewater (Table 1), it was first pretreated by the addition of concentrated sulphuric acid (H_2SO_4 ; 98%, Fisher) to pH lower than 2.0 [36] and allowed to phase separate automatically into the oil-rich layer and water-rich phase. The oil-rich layer, which can be reused as a raw material fed to the transesterification reaction [36], was removed by slow decantation, leaving the water-rich phase (or so-called the “pretreated wastewater”), which was then subjected to the photocatalytic reactor.

2.2. Preparation of TiO_2 photocatalysts

A series of different crystal structure TiO_2 photocatalysts were prepared by a thermal treatment of the commercial TiO_2 (P25, Degussa), designated as T_{AR} , in air at different temperatures in the range of 400–900 °C for 3 h. The obtained heat-treated TiO_2 particles were ground and sieved to a size of less than 250 μm , and are herein designated as T_x , where x is the treatment temperature in °C. In addition, another commercial TiO_2 (Sigma Aldrich), designated as T_{R} , was included as a reference of the rutile phase.

2.3. Simultaneous H_2 production and pollutant removal

Simultaneous H_2 production and removal of organic pollutants in biodiesel wastewater using the TiO_2 photocatalysts was performed in a hollow closed Pyrex glass cylinder having a total volume of 200 mL. This reactor was put in the middle of a UV-protected box (0.68 m $\times$ 0.68 m $\times$ 0.78 m) with a 120 W UV high-pressure mercury lamp (RUV 533 BC, Holland), set on the roof of the UV-protected box (Fig. 1). The utilized UV high-pressure mercury lamp provided a wide spectrum in the range of 100–600 nm. The light intensity irradiated to the reactor was measured by the UV-light meter (SP-82UV, Lutron).

2.4. Characterizations

The properties of fresh-, pretreated- and treated biodiesel wastewater were analyzed in terms of the BOD, COD, oil & grease, TSS and TDS according to the standard method [37]. The soap content was analyzed according to the modified version of the AOCs

Table 1
Properties of the biodiesel wastewater.

Property	Thai standard	Fresh wastewater	Pretreated wastewater	Treated wastewater ^a
pH	5.5–9.0	4.01 ± 0.02	1.18 ± 0.04	1.37 ± 0.02
Soap (wt.%)		51.34 ± 0.58	32.06 ± 1.16	2.38 ± 0.35
FFA (wt.%)		1.12 ± 0.03	7.70 ± 0.09	4.58 ± 0.08
COD (mg/L)	≤400	132,549 ± 20,265	85,404 ± 11,861	26,540 ± 1688
BOD (mg/L)	≤60	918 ± 222	336 ± 91	15.66 ± 8.35
Oil & grease (mg/L)	≤15	571 ± 126	234 ± 87	32.36 ± 12.09
TDS (mg/L)	≤3000	10,480 ± 4367	12,136 ± 569	5437 ± 660
TSS	≤150	617 ± 85	257 ± 112	530 ± 147

^a Biodiesel wastewater with 3.3-fold dilution treated by the photocatalytic oxidation with T_{400} photocatalyst at loading of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm² and irradiation time of 4 h.

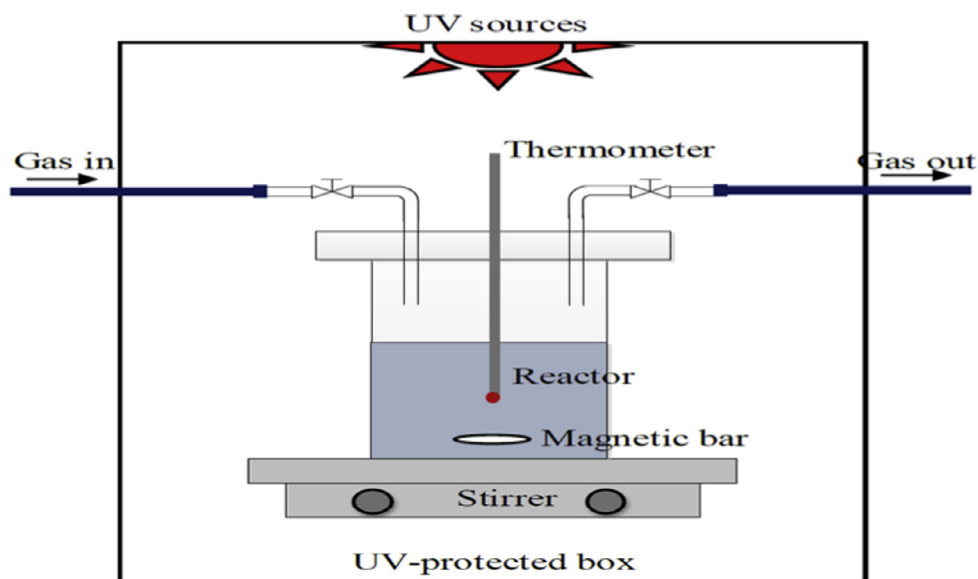


Fig. 1. Scheme of utilized photocatalytic reactor.

method Cc 17–79 [38], by titration with 0.01 M HCl using bromophenol blue as an indicator. The free fatty acid (FFA) content was determined from the ratio of acid value to 2.19 using the potentiometric titration with 0.1 M KOH using phenolphthalein as an indicator according to the ASTM D 664 [38,39].

The morphologies and textural properties of all photocatalysts were respectively analyzed by X-ray diffractometer (XRD; D8 Discover-Bruker AXS) and a surface area analyzer (Quantachrome, Autosorb-1) according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. Their ultraviolet–visible diffuse reflectance spectra (UV–vis DRS) was recorded by a UV–Visible spectrophotometer (UV-2550, Shimadzu) at a wavelength range of 350–550 nm at room temperature. The point of zero charge (PZC) of all prepared samples was obtained by mixing 0.4 g of the selected samples with 20 mL of 0.1 M KNO_3 (Ajax) solution at 30 °C. The obtained suspension was agitated at constant rate of 120 rpm for 24 h. The initial pH was adjusted to a value between 2 and 12 by adding 0.1 M HNO_3 (QReC) or 0.1 M KOH (QReC). The PZC value was obtained by plotting the initial pH versus the final pH [40].

3. Results and discussion

3.1. Properties of fresh and pretreated biodiesel wastewater

The fresh biodiesel wastewater was a milky solution due to the presence of glycerin, soap, alcohol and catalyst residuals, and un-reacted or residual FFAs and some fatty acid methyl esters (FAMES), or biodiesel [36]. It was slightly acid and contained few content of FFA, but high content of soap (Table 1). In terms of the

wastewater quality, this wastewater exhibited a very high COD level compared with the BOD level. This is because the COD includes both biodegradable and non- biodegradable substances, while the BOD contains only the biodegradable substances. In comparison with Thai standard, the fresh wastewater exhibited high levels of COD, BOD, oil & grease, TDS and TSS, which were 331.4 ± 50.7 , 16.22 ± 3.71 , 38.08 ± 8.41 , 3.49 ± 1.56 and 3.09 ± 2.11 folds, respectively, greater than the respective acceptable values set by Thai Government for discharging into the environment.

The quantities of soap, COD, BOD, oil & grease, TDS and TSS were reduced markedly by the H_2SO_4 pretreatment, while the FFA level increased over 7-fold. This is caused by the fast protonation of the fatty acid salts by H^+ dissociated from the utilized H_2SO_4 , resulting in the formation of the less polar and water insoluble FFA [41]. Moreover, some dissociated H^+ can combine with the biodiesel leading to the formation of water-insoluble FAMES [42], which phase separated automatically as a top oil-rich phase and a bottom water-rich phase with a lower level of contaminants. Nevertheless, the water-rich phase still contained a high level of BOD, COD, oil & grease, TDS and TSS in comparison with the acceptable standard. Thus, treatment of such water-rich phase is required prior to discharge into the environment.

3.2. Morphology of the TiO_2 photocatalysts

Representative XRD patterns of the commercial TiO_2 (T_{AR} and T_R) and thermal treated T_{AR} over the range of 400–900 °C (T_{400} – T_{900}) are shown in Fig. 2. The XRD peaks of T_{AR} demonstrated the main characteristic peaks of the anatase phase at a 2θ of 25.33°,

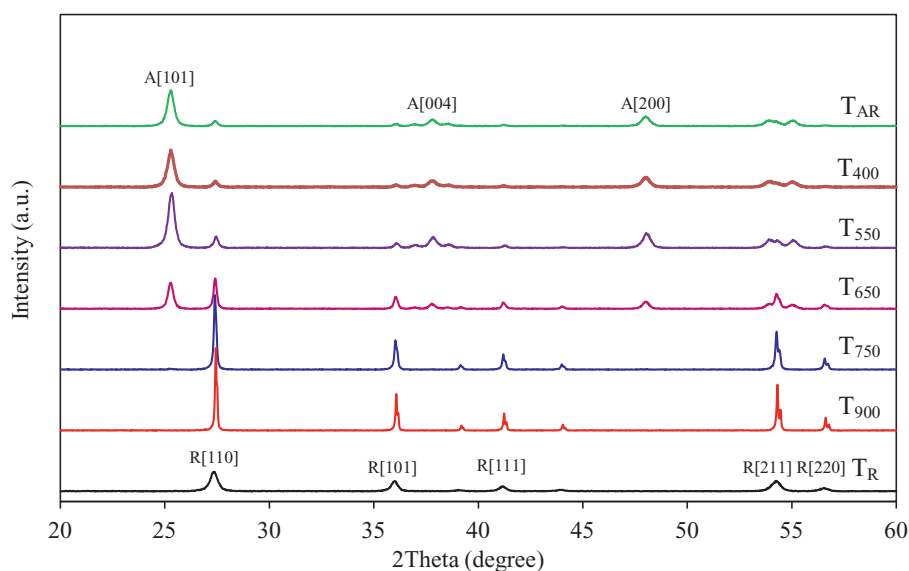


Fig. 2. Representative XRD patterns of the commercial TiO_2 photocatalysts (T_{AR} and T_R) and the T_{AR} catalyst after treatment at different temperatures.

Table 2

Properties of different crystal structure TiO_2 photocatalysts.

Type of photocatalyst	Treatment temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Symbol	Anatase content (%)	Crystallite size (nm)	Band gap energy (eV)	Point of zero charge (PZC)
TiO_2 (P25)	–	T_{AR}	89.94	25.2	3.26	5.6
TiO_2 (P25)	400	T_{400}	87.40	26.4	3.18	6.8
TiO_2 (P25)	550	T_{550}	85.93	28.8	3.18	6.2
TiO_2 (P25)	650	T_{650}	52.61	42.7	3.15	6.0
TiO_2 (P25)	750	T_{750}	0.20	62.9	3.09	6.3
TiO_2 (P25)	900	T_{900}	0.00	75.5	3.06	6.1
TiO_2 (Rutile)	–	T_R	0.00	21.9	3.08	6.0

37.8° and 48.14° and also the rutile phase at a 2θ of 27.42° , 36.07° and 54.30° , corresponding to the A[101], A[004], A[200], R[110], R[101] and R[211] planes, respectively, indicating that the T_{AR} sample was an anatase–rutile mixed phase. A similar XRD pattern with respect to the original T_{AR} photocatalyst was also observed for the T_{400} and T_{550} photocatalysts, suggesting that both utilized temperatures did not alter the crystal structure of T_{AR} photocatalyst. The XRD pattern started to change when the treatment temperatures were equal to or greater than 650°C . That is, the intensity of the A[101], A[004] and A[200] peaks decreased, while the intensity of the R[110], R[101] and R[211] peaks increased, indicating the transformation of the anatase to rutile phase. A complete transformation of T_{AR} to rutile phase was observed for the T_{900} photocatalyst. Interestingly, the T_{900} showed sharper characteristic peaks of the rutile phase than those of the commercial T_R photocatalyst, suggesting that the T_{900} photocatalyst had a higher level of crystallinity than the commercial T_R one.

The anatase content in the respective thermal treated TiO_2 photocatalysts can be estimated from the ratio of peak intensity between the rutile and anatase phases according to the equation adopted from the Spurr's equation [43], shown in Eq. (8);

$$A = 1 - \left[\frac{1}{1 + 0.8(I_A/I_R)} \right] \quad (8)$$

where A is the anatase fraction in TiO_2 , I_A is the integrated peak area of the main [101] anatase peak and I_R is the integrated peak area of the main [110] rutile peak.

From this analysis, the original T_{AR} was found to be comprised of 89.94% anatase and this decreased with increased treatment temperatures (Table 2), while almost pure rutile phase being obtained when treated at temperature equal to or greater than

750°C . The crystallite size of all TiO_2 photocatalysts, estimated by the Debye–Scherrer equation with the [101] peak for the TiO_2 in anatase phase and the [110] peak for TiO_2 in the rutile phase, increased as the increased treatment temperature (Table 2).

With respect to the textural properties of all TiO_2 samples, the fresh T_{AR} had a BET surface area and micro- and meso pore volumes of $51.8\text{ m}^2/\text{g}$, $0.0221\text{ cm}^3/\text{g}$ and $0.2400\text{ cm}^3/\text{g}$, respectively (Fig. 3). After heat treatment at 400°C , the BET surface area was markedly increased, which was probably due to the formation of micropore structures. However, raising the treatment temperature to 550°C or above resulted in a decreased BET surface and pore volume, presumably due to the widening of existing pores or the combining of some neighboring pores due to the collapse of existing pores [44]. Regarding the effect of heat treatment on the mesoporous structure and pore size distribution, all TiO_2 samples showed type IV isotherms with H4-shaped hysteresis loops with narrow pore size distributions (Fig. 4), which are the characteristic of the mesoporous materials [45]. This suggests that the heat treatment under the investigated range (400 – 900°C) had no effect on the order of the mesoporous structure as well as the pore size of all TiO_2 samples.

The optical absorption spectra of the TiO_2 photocatalysts was then examined over a wavelength range of 350 – 550 nm at room temperature. All the photocatalysts absorbed the light at a wavelength of less than 430 nm (Fig. 5). This suggested that all prepared TiO_2 photocatalysts could absorb only the UV light, and not the visible light. Taking into account the linear portion of the fundamental absorption edge of the UV–visible spectra, plots of $(h\nu F(R_{\infty}))^{1/n}$ against the photon energy ($h\nu$) (Inset of Fig. 5), where $F(R_{\infty})$ is proportional to the optical absorption coefficient (α), $h\nu$ is the energy of the incident photons and n is the nature of

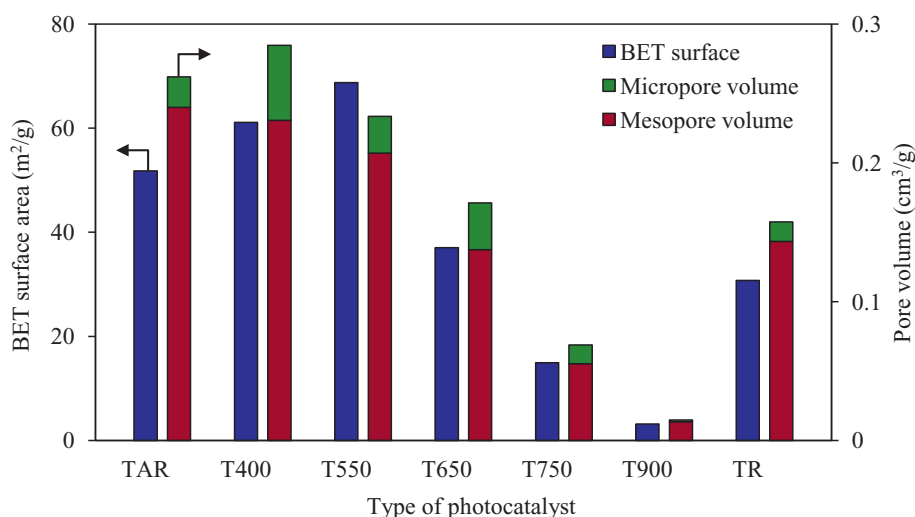


Fig. 3. Textural properties of the utilized photocatalysts.

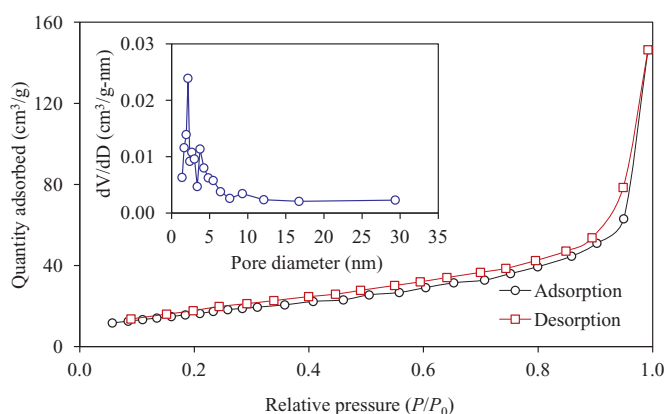


Fig. 4. N₂ physisorption isotherms and pore size distribution of the T₄₀₀ photocatalyst.

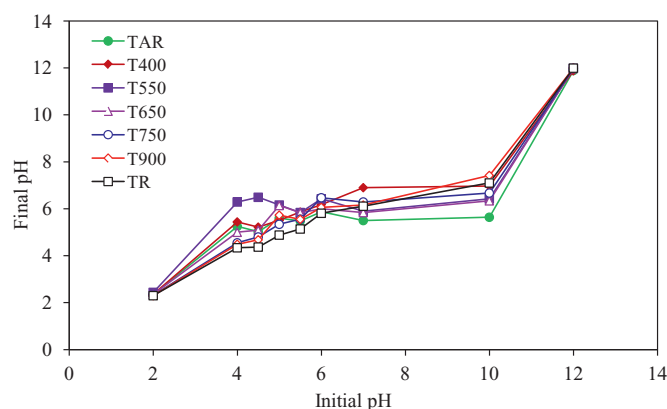


Fig. 6. Determination of PZC of the utilized photocatalysts.

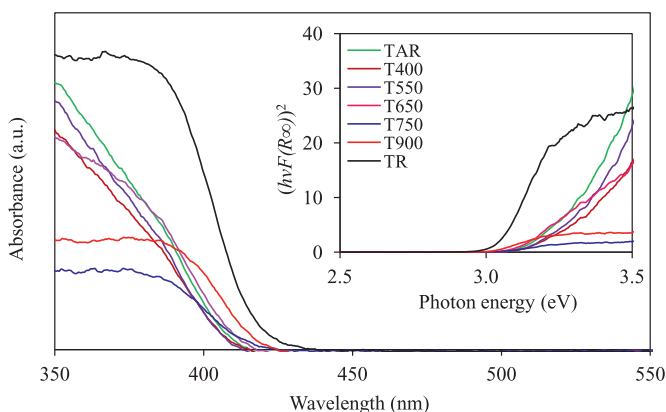


Fig. 5. Representative UV–visible spectra of the TiO₂ catalysts and (insert) the dependence of $(h\nu F(R_{\infty}))^2$ on their photon energy.

the electronic transition (equal to $\frac{1}{2}$ for direct band gap of TiO₂), provided the value of band gap energy (E_g) by drawing the tangent line to the x -axis. As expected, the E_g values of all TiO₂ photocatalysts decreased with an increased treatment temperature due to the presence of high content of rutile phase for the photocatalysts treated at high temperature.

Fig. 6 shows the relationship between the initial and final pH of the KNO₃ solution in the presence of all utilized photocatalysts. Drawing the strength line from the flat region of initial pH to intercept the y -axis provided the PZC value. As summarized in Table 2, the PZC of the commercial T_{AR} and T_R were around 5.6 and 6.0, respectively. The heat treatment induced the deviation of PZC from at the original value and varied in the range of 6.1–6.8, probably due to their different surface area, crystallite size as well as crystallite phase [46].

3.3. Simultaneous H₂ production and pollutant removal

Following the H₂SO₄ pretreatment, the pretreated biodiesel wastewater still contained a high level of pollutants in terms of the COD, BOD, oil & grease and TDS, TSS (Table 1). Thus, the effect of pollutant concentration on the rate of H₂ production and pollutant removal during the photocatalytic oxidation was first evaluated with the T_{AR} photocatalyst at loading of 4.0 g/L under the UV irradiation of 4.79 mW/cm² for 4 h with the pretreated wastewater without dilution and with dilution by distilled water. For the undiluted pretreated wastewater, approximately 5.41%, 20.0% and 40.0% of the COD, BOD and oil & grease levels were respectively removed (Fig. 7(a)), but without any H₂ generation (Fig. 7(b)). A two-fold dilution of the wastewater increased the level of COD, BOD and oil & grease removal to 18.64%, 55.0% and 48.15%, respectively, but again no H₂ was produced. A significant removal of all

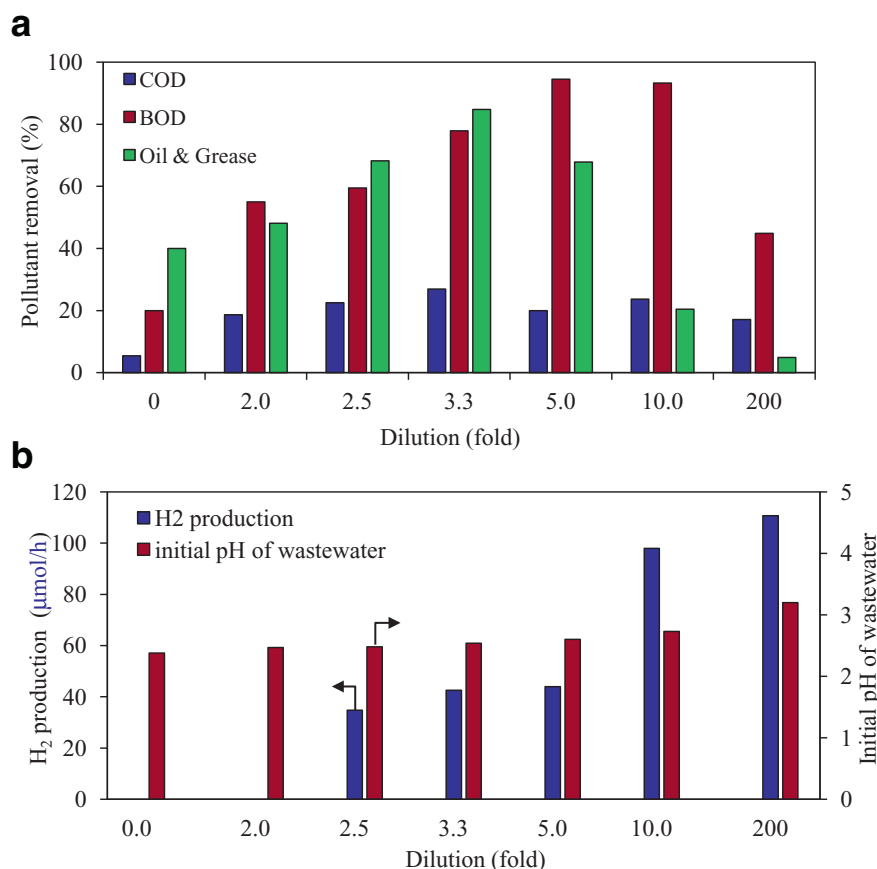


Fig. 7. Effect of wastewater dilution on the (a) pollutant removal and (b) H₂ production and pH of the wastewater using the T_{AR} photocatalyst at 4.0 g/L with 4.79 mW/cm² UV irradiation for 4 h.

monitored pollutants together with H₂ production was observed for a pretreated wastewater with a dilution of equal to or greater than 2.5-fold. The maximum COD, BOD and oil & grease removal levels were observed with a 3.3-, 5.0- and 3.3-fold dilution, respectively. Increasing the dilution level of the wastewater beyond these values decreased the removal percentages of COD, BOD and oil & grease, while the rate of H₂ production still increased.

Under the same operating conditions, the variation in the H₂ production and pollutant removal rates depended upon various factors, such as the property of the wastewater or/and photocatalyst morphology. As also demonstrated in Fig. 7(b), the initial pH of utilized pretreated wastewater varied within a narrow range (2.38–3.20) across the different wastewater dilutions. After treatment, the final pH of all treated wastewaters increased slightly of around 1–4%, which were still lower than the PZC values of the T_{AR} photocatalyst. Thus, the surface of the T_{AR} photocatalyst in all operating conditions was in the positive charge (TiOH₂⁺), providing an almost similar Coulomb electrostatic strength between the catalyst and the pollutant. Thus, it can be assumed that the pH of the diluted wastewater did not play an important role on the rate of either H₂ production or pollutant removal.

The low pollutant removal with no H₂ production for the undiluted to 2-fold diluted pretreated wastewater might be attributed to the low quantity of incident light that could penetrate in a deep pass through the organic molecules or long chain hydrocarbons to the photocatalyst surface. A high quantity of incident light on the TiO₂ surface was achieved when the concentration of organic substances was reduced, by diluting the pretreated wastewater and so increasing the rate of pollutant removal as well as H₂ production. A low pollutant removal at the extremely high dilution level

(200-fold) might be attributed to a lack of hole scavengers in the system, resulting in a high e[−]–h⁺ recombination.

Theoretically, the complete photocatalytic oxidation of an aqueous solution with organic substances should produce H₂ and CO₂, as shown in Eqs. (1)–(6). However, no trace of CO₂ was detected in this study system, which suggests that a complete photooxidation of the organic substances in biodiesel wastewater was not achieved, leaving intermediate species that would be accounted in terms of the residual COD, BOD and oil & grease levels in the treated wastewater.

To enhance more H₂ production and pollutant removal, the different crystal structure TiO₂ photocatalyst (T_{AR}, T₄₀₀–T₉₀₀, and T_R) were employed at constant loading of 4.0 g/L with the pretreated wastewater with 3.3-fold dilution under 4.79 mW/cm² UV irradiation for 4 h. As displayed in Fig. 8, the mixed anatase–rutile crystal structure TiO₂ photocatalysts (T_{AR}, T₄₀₀, T₅₅₀ and T₆₅₀) were more active to produce H₂ simultaneously with the pollutant removal monitored in terms of COD, BOD and oil & grease removals than the single rutile phase crystal structure TiO₂ photocatalysts (T₇₅₀, T₉₀₀ and T_R). This might be attributed to the co-presence of the rutile and anatase phases of TiO₂, which allowed the electron flowing from the conduction band of rutile TiO₂ to that of anatase TiO₂, which consequently suppressed the rate of e[−]–h⁺ recombination [47]. Besides, the single rutile phase crystal structure TiO₂ photocatalyst has a direct band gap property, allowing a fast e[−]–h⁺ recombination, which resulted in a poor photocatalytic activity [48].

Among all single rutile phase TiO₂ photocatalysts (T₇₅₀, T₉₀₀ and T_R), they still provided different photocatalytic activities for H₂ production and pollutant removal even though they were

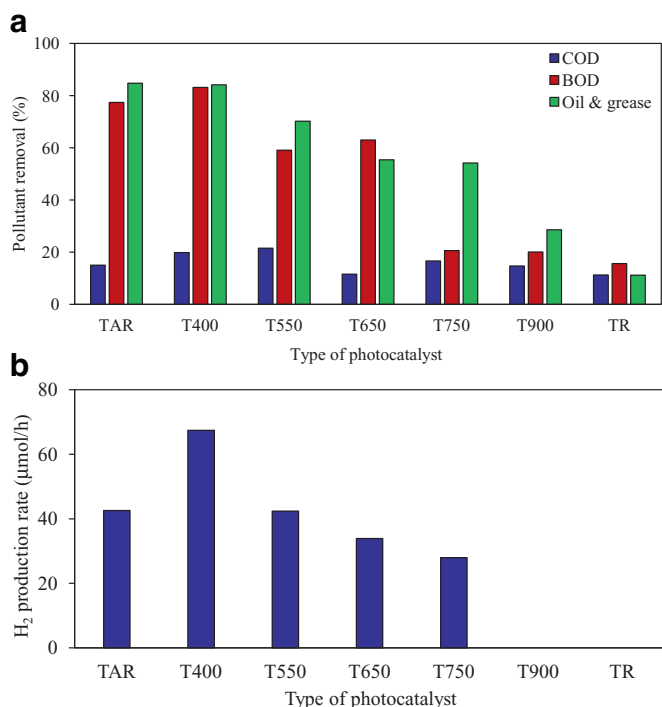


Fig. 8. Effect of the different TiO₂ photocatalysts on the (a) pollutant removal and (b) H₂ production of 3.3-fold diluted biodiesel wastewater using photocatalyst at 4.0 g/L with 4.79 mW/cm² UV irradiation for 4 h.

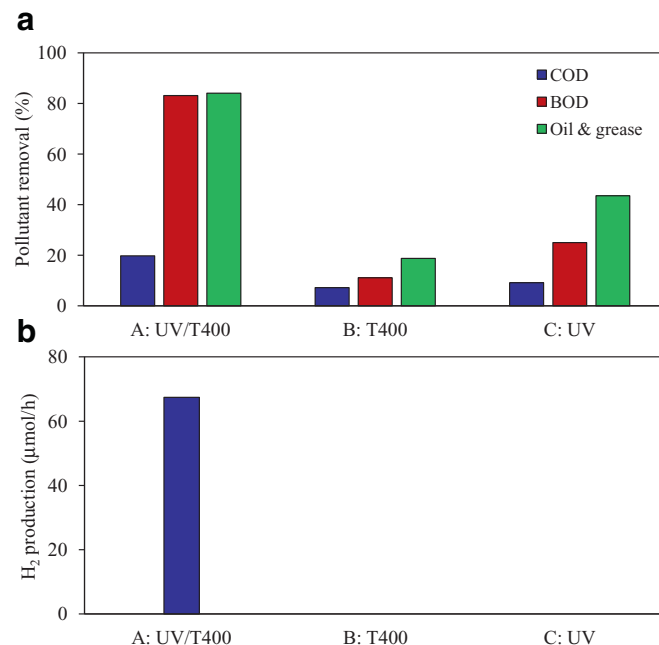


Fig. 9. Comparison of (a) pollutant removal and (b) H₂ production of 3.3-fold diluted biodiesel wastewater via the different conditions (condition A: UV/T₄₀₀ at photocatalyst loading of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm²; condition B: only UV light at intensity of 4.79 mW/cm²; condition C: only T₄₀₀ photocatalyst at loading of 4.0 g/L) at identical time of 4 h.

in the same phase and had almost similar band gap energies (Table 2). The commercial T_R photocatalyst exhibited a lower photocatalytic activity than the T₇₅₀ and T₉₀₀ photocatalysts even though it had the smallest crystallite size, and highest BET surface area and pore volume. That is, the T_R photocatalyst gave the COD, BOD and oil & grease removals of only 11.24%, 15.63% and 11.22%, respectively, without H₂ production, whilst the T₇₅₀ photocatalyst provided a COD, BOD and oil & grease removal level of 16.67%, 20.59% and 54.17%, respectively with the H₂ production of 28.0 μmol/h. This could be caused by its low crystallinity compared with the T₇₅₀ and T₉₀₀ photocatalysts, which could retard the charge diffusion and so increase the possibility of charge recombination [49]. In addition, the PZC value of the T_R photocatalysts was closer to the initial pH of wastewater than those of the T₇₅₀ and T₉₀₀ photocatalysts, resulting in a higher collision frequency between catalyst particles as well as a higher degree of agglomeration, which consequently reduced the photocatalytic activity.

Regarding the photocatalytic activity of the mixed anatase-rutile crystal structure TiO₂ photocatalysts (T_{AR}, T₄₀₀, T₅₅₀ and T₆₅₀), the T_{AR} and T₄₀₀ photocatalysts exhibited a higher photocatalytic activity to produce H₂ simultaneously with the COD, BOD and oil & grease removal than the T₅₅₀ photocatalyst, although they had a lower BET surface area than the other mixed anatase-rutile photocatalysts. This might be attributed to their smaller crystallite size and higher pore volume, which shorten the distance required for electrons to migrate to the surface reaction [50], and also allow the deep penetration of incident light. Interestingly, although the T₄₀₀ photocatalyst had an almost similar crystallite size compared with the T_{AR} photocatalyst, it exhibited a better photocatalytic activity. This is probably due to its higher BET surface area and pore volume giving a higher density of reaction sites as well as a deep penetration of incident light to proceed with the reaction. In addition, it had a lower band gap energy than the T_{AR} photocatalyst, allowing the absorption of a wider wavelength of incident

light. Besides, the T₄₀₀ photocatalyst exhibited a higher photocatalytic activity than T_{AR}, probably due to its high PZC, providing an opportunity to form a smaller electrical double layer thickness and stronger electrostatic repulsive force, which subsequently can enhance a well dispersion of photocatalysts to adsorb the pollutant molecules to proceed with the oxidation reaction.

Fig. 9 shows the comparison of the H₂ production rate together with the COD, BOD and oil & grease removals in different three conditions (condition A: UV/T₄₀₀ at photocatalyst loading of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm²; condition B: only UV light at intensity of 4.79 mW/cm²; condition C: only T₄₀₀ photocatalyst at loading of 4.0 g/L) at identical irradiation time of 4 h. It can be seen that the condition A (UV/T₄₀₀) provided the highest pollutant removal monitored in terms of BOD, COD and oil & grease removals simultaneously with the H₂ production in comparison with condition B (T₄₀₀ under dark condition) and condition C (only UV light without the photocatalysts). This is probably attributed to their different mechanisms for H₂ production and pollutant removal via the condition A followed the reactions (1–5) and (7), while those for condition B probably caused by the adsorption process between the positive surface charge of the photocatalyst and negative charge of pollutant molecules. For the condition C, the degradation of organic molecules occurred by the breakdown of pollutant molecules into smaller molecules via the photolysis. That is the reason why no H₂ was produced in the last two conditions.

The properties of the biodiesel wastewater after the photocatalytic process are summarized in Table 1, some monitored components including soap, and FFA decreased importantly, resulting in an improvement of biodiesel wastewater quality, assessing from the decreased level of COD, BOD and oil & grease. Nevertheless, the quantity of H₂ produced was still low (67.4 μmol/h), while the properties of the treated wastewater, except BOD were still higher than the acceptable values set by the Thai Government. Thus, a more extensive and expanded study is still conducted to improve the activity of the photocatalyst in order to achieve a higher

quantity of H_2 production and efficiency of wastewater remediation by doping some noble metals on the surface of the T_{400} photocatalyst and the obtained results will be reported soon.

4. Conclusion

The feasibility of simultaneous H_2 production and pollutant removal from biodiesel wastewater was tested by the photocatalytic oxidation via the different crystal structure TiO_2 photocatalysts at room temperature ($\sim 30^\circ C$) and ambient pressure on a laboratory scale. This process can proceed well with the pretreated wastewater at a 3.3-fold dilution. The mixed anatase–rutile crystal structure TiO_2 exhibited higher photocatalytic activity than the single rutile phase crystal structure TiO_2 , due to the co-presence of rutile and anatase phase of TiO_2 . The crystallinity and pore volume seemed to play more significant role on the photocatalytic activity for the rutile crystal structure TiO_2 photocatalyst than the crystallite size and BET surface area. However, the crystallite size, BET surface area, pore volume, band gap energy and PZC played a more important role on the photocatalytic activity of the mixed crystal structure TiO_2 than the phase composition. Among all mixed crystal structure TiO_2 photocatalysts, which treated at $400^\circ C$ (T_{400}) exhibited the most promising photocatalyst to produce H_2 simultaneously with the pollutant removal.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Bangchak Petroleum PLC., for samples and materials, and the TRF-CHE Research Career Development Grant (RSA5980015), the CU Graduate School Thesis Grant, the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund, Chulalongkorn University (Sci-Super II GF_58_08_23_01) and the Thailand Research Fund (IRG5780001) for financial support.

References

- [1] Dutta S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *J Ind Eng Chem* 2014;20(4):1148–56.
- [2] Kondarides DI, Daskalaki VM, Patsoura A, Verykios XE. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catal Lett* 2008;122:26–32.
- [3] Rostrup-Nielsen JR. Fuels and energy for the future: the role of catalysis. *Catal Rev* 2004;46:247–70.
- [4] Stratiki N, Bekiari V, Kondarides DI, Lianos P. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. *Appl Catal B* 2007;77:184–9.
- [5] Younesi H, Najafpour G, Ismail KSK, Mohamed AR, Kamaruddin AH. Biohydrogen production in a continuous stirred tank bioreactor from synthesis gas by anaerobic photosynthetic bacterium: *Rhodospirillum rubrum*. *Biores Technol* 2008;99(7):2612–19.
- [6] Najafpour G, Younesi H, Mohamed AR. Effect of organic substrate on hydrogen production from synthesis gas using *Rhodospirillum rubrum*, in batch culture. *Biochem Eng J* 2008;21(2):123–30.
- [7] Najafpour G, Younesi H, Mohamed AR. A survey on various carbon sources for biological hydrogen production via the water-gas reaction using a photosynthetic bacterium (*Rhodospirillum rubrum*). *Energy Sources, Part A* 2006;28(11):1013–26.
- [8] Wang R, Rohr D. Natural gas processing technologies for large scale solid oxide fuel cells. *Fuel Chem Div Prepr* 2002;47(2):506–7.
- [9] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* 2002;418:964–7.
- [10] Deluga GA, Salge JR, Schmidt LD, Verykios XE. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science* 2004;303:993–7.
- [11] Pletcher D, Li X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *Fuel Energy Abstr* 2011;36(23):15089–104.
- [12] Patsoura A, Kondarides DI, Verykios XE. Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/ TiO_2 suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes. *Appl Catal B* 2006;64:171–9.
- [13] Mills A, Lee SK. Platinum group metals and their oxides in semiconductor photosensitization. *Platinum Met Rev* 2003;47:2–12.
- [14] Jalalah M, Faisal M, Bouzid H, Ismail AA, Al-Sayari SA. Dielectric and photocatalytic properties of sulfur doped TiO_2 nanoparticles prepared by ball milling. *Mater Res Bull* 2013;48:3351–6.
- [15] Daskalaki VM, Panagiotopoulou P, Kondarides DI. Production of peroxide species in Pt/ TiO_2 suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming. *Chem Eng J* 2011;170:433–9.
- [16] Lin Z, Wang X, Liu J, Tian Z, Dai L, He B, et al. On the role of localized surface plasmon resonance in UV–Vis light irradiated Au/ TiO_2 photocatalysis systems: pros and cons. *Nanoscale* 2015;7:4114–23.
- [17] Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO_2 /Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: optimization of process parameters by response surface methodology. *Chemosphere* 2016;159:552–64.
- [18] Li Y, Lu G, Li S. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO_2 . *Appl Catal A* 2001;214:179–85.
- [19] Patsoura A, Kondarides DI, Verykios XE. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catal Today* 2007;124:94–102.
- [20] Dosado AG, Chen W, Chan A, Sun-Waterhouse D, Waterhouse GIN. Novel Au/ TiO_2 photocatalysts for hydrogen production in alcohol–water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors. *J Catal* 2015;330:238–54.
- [21] Daskalaki VM, Kondarides DI. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catal Today* 2009;144:75–80.
- [22] Kansal SK, Kaur G, Singh S. Studies on the photocatalytic degradation of 2,3-dichlorophenol using different oxidants in aqueous solutions. *React Kinet Catal Lett* 2009;98:177–86.
- [23] Liu R, Yoshida H, Fujita S, Arai M. Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO_x/TiO_2 catalysts. *Appl Catal B* 2014;144:41–5.
- [24] Devadoss A, Sudhagar P, Ravidhas C, Hishinuma R, Terashima C, Nakata K, et al. Simultaneous glucose sensing and biohydrogen evolution from direct photoelectrocatalytic glucose oxidation on robust Cu_2O-TiO_2 electrodes. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:21237–42.
- [25] Zhang Y, Zhao G, Shi H, Zhang Y, Huang W, Huang X, et al. Photoelectrocatalytic glucose oxidation to promote hydrogen production over periodically ordered TiO_2 nanotube arrays assembled of Pd quantum dots. *Electrochim Acta* 2015;174:93–101.
- [26] Li Y, Lu G, Li S. Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy. *Chemosphere* 2003;52:843–50.
- [27] Li Y, Xie Y, Peng S, Lu G, Li S. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/ TiO_2 . *Chemosphere* 2006;63:1312–1318.
- [28] Melo MO, Silva LA. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. *J Braz Chem Soc* 2011;22(8):1399–406.
- [29] Badawy MI, Ghaly MY, Ali MEM. Photocatalytic hydrogen production over nanostructured mesoporous titania from olive mill wastewater. *Desalination* 2011;267:250–5.
- [30] Shahabuddin M, Liaquat AM, Masjuki HH, Kalam MA, Mofijur M. Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;21:623–32.
- [31] Pölczmann G, Tóth O, Beck Á, Hancsók J. Investigation of storage stability of diesel fuels containing biodiesel produced from waste cooking oil. *J Clean Prod* 2016;111:85–92.
- [32] Moraes MSA, Krause LC, Espinosa da Cunha M, Faccini CS, Weber de Menezes E, Veses RC, et al. Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in a diesel engine. *Energy Fuel* 2008;22:1949–54.
- [33] Dahiya A. Bioenergy biomass to biofuels. Elsevier Inc; 2015.
- [34] Suehara K, Kawamoto Y, Fujii E, Kohda J, Nakano Y, Yano Y. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *J Biosci Bioeng* 2005;100:437–42.
- [35] McNeill J, Kakuda Y, Kamel B. Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. *J Am Oil Chem Soc* 1986;63:1564–7.
- [36] Jaruwat P, Kongjao S, Hunsom M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Convers Manage* 2010;51:531–7.
- [37] WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed; 1998.
- [38] Van Gerpen J, Shanks B, Prusko R, Clements D, Knothe G. Biodiesel Analytical Methods; 2004. Subcontractor report.
- [39] ASTM International. ASTM D 664: standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. <http://www.astm.org/Standards/D664>.
- [40] Wang SG, Sun XF, Liu XW, Gong WX, Gao BY, Bao N. Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: behaviors and mechanisms. *Chem Eng J* 2008;142:239–47.
- [41] Pitakpoolsil W, Hunsom M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: parameter optimization and process kinetics. *J Environ Manage* 2014;133:284–92.
- [42] Romero JAP, Junior FSSC, Figueiredo RT, Silva DP, Cavalcanti EB. Treatment of biodiesel wastewater by combined electroflotation and electrooxidation processes. *Sep Sci Technol* 2013;48:2073–9.
- [43] Nolan NT, Seery MK, Pillai SC. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol–gel-synthesized TiO_2 photocatalysts. *J Phys Chem* 2009;113:16151–7.
- [44] Kitiphatpipoon N, Hunsom M. Incorporation of TiO_2 into the PtPd/C catalyst layer for improvement ORR activity and water management. *Int J Electrochem Sci* 2016;1:2741–55.
- [45] Wang FF, Shao S, Liu CL, Xu CL, Yang RZ, Dong WS. Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution. *Chem Eng J* 2015;264:336–43.

- [46] Suttiponparnit K, Jiang J, Sahu M, Suvachittanont S, Charinpanitkul T, Biswas P. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Res Lett* 2011;27(6):1–8.
- [47] Wang Q, Lian J, Bai Y, Hui J, Zhong J, Li J, et al. Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO_2 with different crystal structures. *Mater Sci Semicond Process* 2015;40:418–23.
- [48] Chen WT, Chan A, Al-Azri ZHN, Dosado AG, Nadeem MA, Sun-Waterhouse D, et al. Effect of TiO_2 polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO_2 photocatalysts for H_2 production in alcohol–water mixtures. *J Catal* 2015;329:499–513.
- [49] Xing Z, Zong X, Pan J, Wang L. On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: photoreactor design. *Chem Eng Sci* 2013;104:125–46.
- [50] Mi YW, Zeng SY, Li L, Zhang QF, Wang SN, Liu CH, et al. Solvent directed fabrication of Bi_2WO_6 nanostructures with different morphologies: synthesis and their shape-dependent photocatalytic properties. *Mater Res Bull* 2012;47(9):2623–30.

ผลผลิตจากโครงการ

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า)
 1. Pimsuda Pansa-Ngat, Trin Jedsukontorn, Mali Hunsom. Simultaneous H_2 production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO_2 photocatalysts. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 78; 2017: 386–394
 2. Pimsuda Pansa-Ngat, Trin Jedsukontorn, Mali Hunsom. Optimal Hydrogen Production Coupled with Pollutant Removal from Biodiesel Wastewater Using a Thermally Treated TiO_2 Photocatalyst (P25): Influence of the Operating Conditions. Nanomaterials. 2018; 8, 96 (12 pags)
 3. Patsakol Prayoonpunratn, Trin Jedsukontorn, Mali Hunsom. Highly efficient photocatalytic H_2 production combined with biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal nanoparticles. Journal of Environmental Chemical Engineering. Submitted. 2018.
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ (เชิงพาณิชย์ / เชิงนโยบาย / เชิงสาธารณะ / เชิงวิชาการ)
ไม่มี
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
 1. Pimsuda Pansa-Ngat, Mali Hunsom. Effect of parameters on simultaneous H_2 production and biodiesel wastewater remediation by photocatalytic oxidation via TiO_2 (P25). Proceeding of the Pure and Applied Chemistry (PACCON) International Conference, 2-3 February 2017, Thailand.
 2. Pimsuda Pansa-Ngat, Mali Hunsom. Simultaneous H_2 production and pollutants degradation from biodiesel wastewater by the photocatalytic oxidation via different crystal structures of TiO_2 . The 2nd Green and Sustainable Chemistry Conference, May 14-17, 2017, Berlin, Germany, Paper No.P010.
 3. Patsakol Prayoonpunratn, Trin Jedsukontorn, Mali Hunsom. Photocatalytic Hydrogen Production with Simultaneous Biodiesel Wastewater Treatment Using Metal Decorated TiO_2 . Proceeding of 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry. 9-14 September 2018, Shangri-La Hotel, Bangkok, Thailand. Poster No. PIII-016.



Article

Optimal Hydrogen Production Coupled with Pollutant Removal from Biodiesel Wastewater Using a Thermally Treated TiO₂ Photocatalyst (P25): Influence of the Operating Conditions

Pimsuda Pansa-Ngat ¹, Trin Jedsukontorn ¹ and Mali Hunsom ^{1,2,3,*}

¹ Fuels Research Center, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; pimsuda.pansangat@yahoo.com (P.P.-N.); Trinatabo_jed@hotmail.com (T.J.)

² Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETRO-MAT), Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

³ Associate Fellow of Royal Society of Thailand (AFRST), Bangkok 10300, Thailand

* Correspondence: mali.h@chula.ac.th; Tel.: +662-218-87523

Received: 10 January 2018; Accepted: 6 February 2018; Published: 9 February 2018

Abstract: This work aimed to produce hydrogen (H₂) simultaneously with pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation using a thermally-treated commercial titanium dioxide (TiO₂) photocatalyst at room temperature (~30 °C) and ambient pressure. The effects of the operating conditions, including the catalyst loading level (1–6 g/L), UV light intensity (3.52–6.64 mW/cm²), initial pH of the wastewater (2.3–8.0) and reaction time (1–4 h), on the quantity of H₂ production together with the reduction in the chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and oil and grease levels were explored. It was found that all the investigated parameters affected the level of H₂ production and pollutant removal. The optimum operating condition for simultaneous H₂ production and pollutant removal was found at an initial wastewater pH of 6.0, a catalyst dosage of 4.0 g/L, a UV light intensity of 4.79 mW/cm² and a reaction time of 2 h. These conditions led to the production of 228 μmol H₂ with a light conversion efficiency of 6.78% and reduced the COD, BOD and oil and grease levels by 13.2%, 89.6% and 67.7%, respectively. The rate of pollutant removal followed a pseudo-first order chemical reaction with a rate constant of 0.008, 0.085 and 0.044 min^{−1} for the COD, BOD and oil and grease removal, respectively.

Keywords: biodiesel wastewater; H₂ production; titanium dioxide; light conversion efficiency

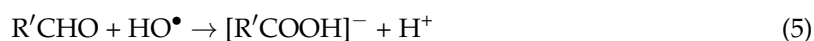
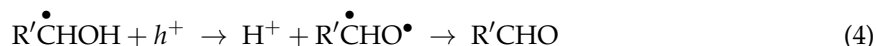
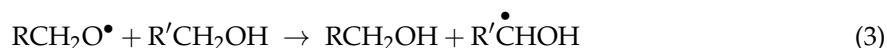
1. Introduction

Biodiesel is recognized as an alternative fuel that can be used in compression-ignition diesel engines, either in a pure form or blended with petroleum diesel, with little or no modifications due to its high cetane number and lubricity [1]. In addition, it is safer and cleaner than fossil fuel-derived diesel because it has a high flash point and emits a lower level of sulfur dioxide, hydrocarbons, particulates, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon monoxide [2].

Currently, most biodiesel is derived from the chemical modification, specifically the transesterification (or alcoholysis), of vegetable oil or animal fat in the presence of methanol with acid and basic catalysts [3]. This process allows the use of higher (e.g., C₄) alcohols in the process and produces a less polar and corrosive fatty acid methyl ester mixture with reduced cloud and pour points [4]. However, for every 100 L of biodiesel produced, approximately 20 L of wastewater are generated, which contains a high content of several impurities, such as saturated and unsaturated free fatty acids (FFA), glycerol, methanol, water and soap [5,6]. In Thailand, it is expected that the biodiesel consumption will grow by 8% to 1.27 × 10⁹ L in 2017, compared to 1.18 × 10⁹ L in 2014. This is

because the prevailing low prices for diesel encourage diesel vehicle users (mainly trucks or trailers) to switch to diesel from compressed natural gas and also stimulates the increased use of diesel among smaller vehicles (e.g., pick-up trucks) [7]. This means that at least 2.54×10^8 L of biodiesel wastewater will be produced, which will have to be managed and treated prior to discharge into the environment. Currently, several processes have been developed to treat or improve the properties of biodiesel wastewater, such as biological [5], physical [8,9], chemical [10–12], electrochemical [6,13–16] and combined chemical-electrochemical [17,18] processes. However, most of these processes can function only in organic pollutant degradation/removal and leave the chemical substances in the treated wastewater or generate large volumes of low density sludge, which still leaves economic and environmental problems with its disposal.

A new wastewater treatment process, known as the photocatalytic oxidation process, is able to remove the organic pollutants from biodiesel wastewater simultaneously with the production of hydrogen (H_2), a green fuel. In this process, when the photocatalyst is irradiated with light having a photon energy equal to or greater than its band gap energy, the electron (e^-) is excited from the valence band to the conduction band, leaving a hole (h^+) in the valence band [19]. The photogenerated h^+ is able to oxidize the surface-bonded water molecules to produce highly reactive hydroxyl radicals ($OH^\bullet$), which are able to oxidize the organic pollutants in the biodiesel wastewater, while the generated e^- can further react with a proton (H^+) to form gaseous H_2 [20–22]. In addition, excess photogenerated h^+ can react irreversibly with organic molecules in the wastewater, resulting in a suppressed $e^- - h^+$ recombination and/or a reduced reverse reaction between O_2 and H_2 [23]. The mechanism for organic substances denoted as RCH_2OH and $R'CH_2OH$ degradation to H_2 via the photocatalytic oxidation has been proposed, as shown in Equations (1)–(6) [20].



where RCH_2OH and $R'CH_2OH$ are the organic substances contained in wastewater.

If the complete organic pollutant degradation is achieved, the carbon dioxide (CO_2) is obtained as the co-product with H_2 , as shown in Equation (7) [20].



According to our published work, it was found that the simultaneous H_2 production and pollutant removal from biodiesel wastewater could be achieved by UV photocatalytic oxidation with titanium dioxide (TiO_2) using a 3.3-fold dilution of the wastewater [24], and the crystal structure of TiO_2 markedly affected the rate of H_2 production and pollutant removal. The mixed anatase-rutile phase crystal structure of TiO_2 photocatalysts exhibited a higher photocatalytic activity than that with a single rutile crystal structure, due to the co-presence of rutile and anatase phases of TiO_2 . Thus, in order to achieve a high efficiency of H_2 production together with pollutant removal, the optimum operating condition was determined at ambient temperature and pressure using a mixed anatase-rutile phase crystal structure TiO_2 . The novelty of this work is the determination of optimum operating condition to produce the H_2 simultaneously with pollutant removal from real biodiesel wastewater, which had never been studied before. The information on the optimum condition for

simultaneous H₂ production and wastewater treatment will have a beneficial effect on the economics of the biodiesel production plants.

2. Experimental Section

2.1. Preparation of the Photocatalyst and Characterization

The photocatalyst used in this work was prepared by a thermal treatment of a commercial TiO₂ (P25, Degussa, St. Louis, Mo, USA) in air at 400 °C for 3 h in order to achieve the formation of micropore structures and eliminate some impurities [24]. Its morphology and textural property were respectively characterized by the X-ray diffractometer (XRD, D8 Discover-Bruker AXS, Billerica, MA, USA) and a surface area analyzer (Quantachrome Instruments, Autosorb-1, Boynton Beach, FL, USA) according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The optical absorption spectra was analyzed by a UV-visible spectrophotometer (UV-2550, Shimadzu, Kyoto, Japan) at a wavelength range of 350–550 nm. The point of zero charge (PZC) of the utilized photocatalyst was obtained by dispersing 0.4 g of photocatalyst with 20 mL of 0.1 M KNO₃ (Ajax Finechem, Taren Point, Australia) at room temperature (~30 °C). The initial pH of KNO₃ was adjusted to a value between 2 and 12 by adding 0.1 M HNO₃ (QReC, Chonburi, Thailand) or 0.1 M KOH (QReC). The suspended solution was agitated at a constant rate of 120 rpm for 24 h. The PZC value was determined by plotting the initial and final pH of the KNO₃ solution [25].

2.2. Simultaneous H₂ Production and Pollutant Removal

The biodiesel wastewater used in this work was collected from the biodiesel industry in Thailand. Prior to use, some contaminants were preliminary removed by acidification with sulfuric acid (H₂SO₄; 98%, Fisher, Guangzhou, China) to a pH of around 1–2 [14], whereupon the wastewater automatically separated into the two phases of an oil-rich top layer and water-rich bottom layer or the pretreated wastewater that was then separated by slow decantation. The pretreated wastewater was then diluted 3.3-fold with distilled water [24] and subjected to the photoreactor to produce H₂ simultaneously with pollutant removal (Figure 1). In each experiment, approximately 150 mL of pretreated wastewater was filled in a hollow closed Pyrex glass cylinder and put in the middle of a UV-protected box (0.68 m × 0.68 m × 0.78 m). The required dosage of the photocatalyst (range of 1.0–6.0 g/L) was added under a constant agitation rate of 250 rpm. To eliminate the air from the system, argon (Ar) gas was flushed at constant flow rate of 500 mL/min for an hour. The reactor was then illuminated by a 120-W UV high-pressure mercury lamp (RUV 533 BC, Holland, The Netherlands) set on the roof of the UV-protected box [24] at the selected light intensity (range of 3.52–6.64 mW/cm²) for the desired reaction time (14 h). As the experiment progressed, the photogenerated gas was quantitatively characterized by gas chromatography (GC 2014, Shimadzu, Kyoto, Japan) coupled with a thermal conductivity detector and molecular sieve 5A column. The liquid product was also collected and centrifuged on a KUBOTA KC-25 digital laboratory centrifuge (Tokyo, Japan) to separate the solid catalyst, and the supernatant was analyzed for the pollutant contents in terms of the levels of the biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), oil and grease, total dissolved solids (TDS) and total suspended solids (TSS) according to the standard method [26]. In addition, the soap content was analyzed according to the modified version of the American Oil Chemists' Society (AOCS) Method Cc 17–79 [27]. The free fatty acid (FFA) content was determined from the ratio of acid value to 2.19 using the potentiometric titration according to the ASTM D 664 [27,28].

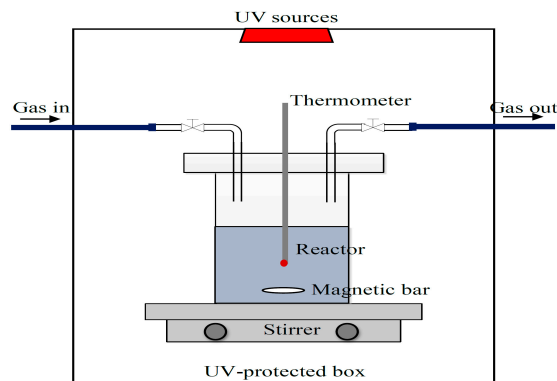


Figure 1. Scheme of the photoreactor.

3. Results and Discussion

3.1. Properties of Photocatalyst

The morphology and properties of the utilized photocatalyst were already mentioned in our previous work [24]. It had a crystallite size, anatase content, band gap energy and point of zero charge (PZC) of 26.4 nm, 87.4%, 3.18 eV and 6.8, respectively. In addition, it had a BET surface area, micropore volume and mesopore volume of 51.8 m²/g, 0.022 cm³/g and 0.240 cm³/g, respectively.

3.2. Properties of Fresh and Acid-Pretreated Biodiesel Wastewater

The fresh biodiesel wastewater was a pale yellow solution (Figure 2a). Quantitatively, it contained low FFA content and a high content of soap and glycerol (Table 1). In terms of the wastewater quality, it was slightly acidic (pH 4.07–4.12) and contained very high COD and TDS contents compared with the BOD, oil and grease and TSS contents. That is, the COD, BOD, oil and grease, TDS and TSS levels were some 296–367-, 10–20-, 44–125-, 2.5–4.5- and 3.5–4.2-fold greater, respectively, than the respective acceptable values set by the Thai Government for discharging into the environment. The color and property of the fresh wastewater was slightly improved after the H₂SO₄ pretreatment step (Figure 2b). Quantitatively, the soap content was markedly reduced, while the FFA and glycerol contents increased over seven- and 1.2-fold, respectively, (Table 1). This is due to the (i) fast protonation of the fatty acid salts by H⁺ dissociated from the utilized H₂SO₄, resulting in the formation of the less polar and water-insoluble free fatty acids (FFAs) [19]; and (ii) the combination of some dissociated H⁺ with the biodiesel leading to the formation of water-insoluble free fatty acid methyl ester (FAMES) [18]. Nevertheless, the H₂SO₄-pretreated wastewater still contained COD, BOD, oil and grease, TDS and TSS contents that were greater than the acceptable value of around 152–241-, 3.5–7.7-, 22.4–89.2-, 3.8–4.2- and 0.8–2.0-fold, respectively.

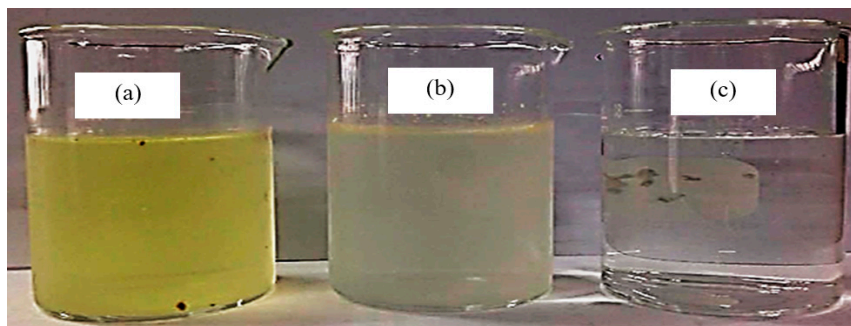


Figure 2. Appearance of (a) fresh wastewater; (b) acid-pretreated wastewater and (c) treated wastewater by photocatalytic oxidation.

Table 1. Properties of the fresh, acid-pretreated and UV-TiO₂-treated biodiesel wastewater. COD, chemical oxygen demand; BOD, biological oxygen demand.

Property	Thai Standard	Fresh Wastewater	Pretreated Wastewater ^a	Treated Wastewater ^b
pH	5.5–9.0	4.07–4.12	1.12–2.22	8.75–8.78
Soap (wt %)	-	50.68–51.75	31.05–33.33	0.09–1.07
FFA (wt %)	-	1.09–1.23	7.63–7.82	0.02–0.04
Glycerol (wt %)	-	0.85–0.86	0.98–1.11	N/D
COD (mg/L)	≤400	118,220–146,878	60,815–96,600	24,738–24,911
BOD (mg/L)	≤60	620–1193	210–460	9.0–13.6
Oil and grease (mg/L)	≤15	660–1885	336–1338	205–243
TDS (mg/L)	≤3000	7392–13,568	11,496–12,584	7710–9100
TSS	≤150	528–628	128–312	140–190

^a Pretreated by H₂SO₄ addition to a pH of around 2, as reported [14]. ^b Treated by photocatalytic oxidation with 3.3-fold dilution, initial pH of 6.0, TiO₂ dosage of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm² and irradiation time of 4 h.

3.3. Simultaneous H₂ Production and Pollutant Removal

3.3.1. Requirements for Both UV Irradiation and the Photocatalyst

The simultaneous H₂ production and pollutant removal was evaluated with (i) UV irradiation only (4.79 mW/cm², no photocatalyst); (ii) the photocatalyst only (4.0 g/L, no UV light) and (iii) in the presence of both UV light and the photocatalyst (4.79 mW/cm² and 4.0 g/L, respectively) with the 3.3-fold diluted acid-pretreated wastewater at an initial pH of around 2.0 at 4 h. As exhibited in Figure 3, the levels of BOD, COD and oil and grease were slightly reduced (7% for COD, 12% for BOD and 18% for oil and grease) in the presence of the photocatalyst only or in the presence of the UV light only (9% for COD, 25% for BOD and 44% for oil and grease), without any detected H₂ production. However, in the presence of both the UV irradiation and photocatalyst, these pollutants were more markedly reduced (20% for COD, 83% for BOD and 84% for oil and grease) along with H₂ production (~270 μmol). This is probably attributed to the different mechanisms for H₂ production and pollutant removal. That is, the removal of pollutant molecules in the presence of the UV light only occurred by the breakdown of pollutant molecules via the hydroxyl radicals (OH•) generated from the water photolysis (Equation (8)) [29]. However, this reaction is a poor source of radicals, and in the oxidation process, some intermediates absorbing part of the radiation are generated, causing a decrease in the photooxidation kinetics of the pollutants. For the presence of photocatalyst without UV irradiation, the removal of pollutant molecules was probably caused by the adsorption process between the positive surface charge of the photocatalyst (TiOH₂⁺) and the negative charge of pollutant molecules. These are also the reasons why no H₂ was produced in these two conditions.

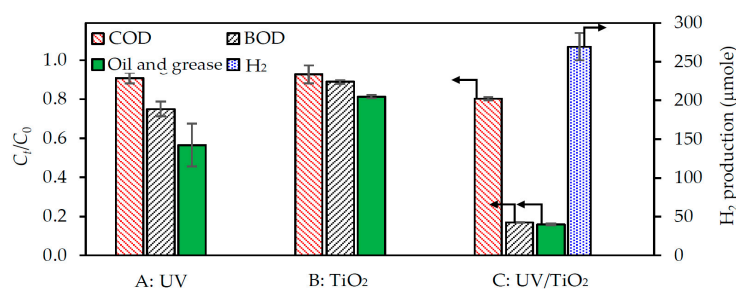


Figure 3. Comparison of pollutant removal and H₂ production of the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater after a 4-h treatment with (A) UV light at an intensity of 4.79 mW/cm²; (B) photocatalyst at 4.0 g/L and (C) UV/TiO₂ at a dosage of 4.0 g/L and UV light intensity of 4.79 mW/cm².

In the presence of both UV irradiation and photocatalyst, the possible mechanism for H_2 production and pollutant removal via this condition might follow the reactions shown in Equations (1)–(6). The complete organic pollutant degradation via the photocatalytic oxidation released the H_2 as the main product with the carbon dioxide (CO_2) as the co-product, as shown in Equation (7). However, in our experiment, no trace of CO_2 was detected, suggesting that a complete photooxidation of the organic substances in biodiesel wastewater was not achieved, leaving intermediate species that would be accounted for in terms of the residual COD, BOD and oil and grease levels in the treated wastewater.

3.3.2. Effect of the Photocatalyst Loading

The effect of varying the photocatalyst loading (1.0–6.0 g/L) on the H_2 production and pollutant removal was evaluated using the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 2.3, UV light intensity of 4.79 mW/cm^2 and reaction time of 4 h. The maximum H_2 production level (Figure 4a) and lowest residual level of COD, BOD, oil and grease contents (Figure 4b) were all obtained with a photocatalyst loading of 4.0 g/L. The increased H_2 production and COD, BOD and oil and grease removal levels with an increasing photocatalyst loading from 1.0–4.0 g/L presumably reflects the increased number of available adsorption sites, supplying more molecules in the biodiesel wastewater to perform the reaction. However, the decreased H_2 production and pollutant removal levels with photocatalyst loading above 4.0 g/L might be attributed to the formation of the self-shading effect [30,31], in which catalyst particles reduce the light intensity in the wastewater of the photocatalyst particles, owing to their low photo-excitation centers. Another possible reason is the light absorption and scattering according to the Beer–Lambert law, resulting in a lower effective quantity of incident light on the catalyst surface. Regardless, the optimal level of photocatalyst in this study was 4.0 g/L.

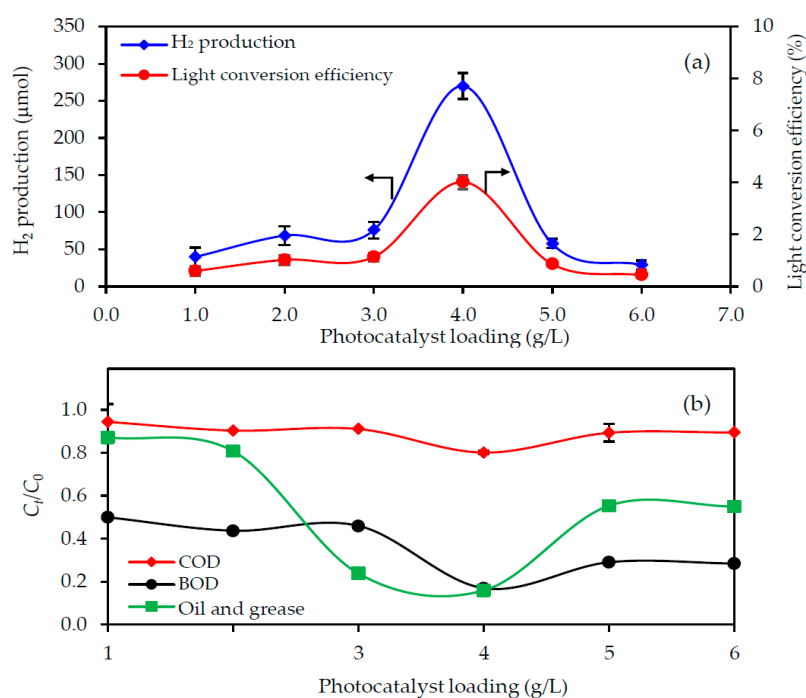


Figure 4. Effect of the photocatalyst loading on the level of (a) H_2 production with light conversion efficiency and (b) pollutant removal from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 2.3 with a UV light at intensity of 4.79 mW/cm^2 for 4 h.

In terms of the light conversion efficiency, the efficiencies calculated from the ratio of the total energy value of the obtained H_2 to the total energy input to the photoreactor by light irradiation,

derived from Equation (9) [32], were 0.59%, 1.02%, 1.13%, 4.01%, 0.86% and 0.43% for a photocatalyst loading of 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 and 6.0 g/L, respectively (Figure 4a). This emphasized that the photocatalyst loading of 4.0 g/L was the optimum level, since it exhibited the highest light conversion efficiency:

$$\eta = \frac{33.61 \rho_{H_2} V_{H_2}}{I A t} \times 100 \quad (9)$$

where V_{H_2} is the volume of produced H_2 (L), ρ_{H_2} is the density of the produced H_2 (g/L), I is the light intensity (W/m^2), A is the irradiated area (m^2) and t is the duration of H_2 production (h).

3.3.3. Effect of the UV Light Intensity

Figure 5 shows the effect of varying the UV light intensity (3.52 – 6.64 mW/cm^2) on the H_2 production and pollutant removal levels from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 2.3 with photocatalyst loading of 4.0 g/L for 4 h. Increasing the light intensity from 3.52 – 4.79 mW/m^2 increased the H_2 production from 169 – 270 μmol (Figure 5a), decreased the levels of COD and BOD only slightly and oil and grease more markedly in the wastewater (Figure 5b). Further increasing the UV light intensity above 4.79 mW/cm^2 did not markedly change the amount of produced H_2 , suggesting the saturation of H_2 production in the presence of high light intensity. The saturation of H_2 production has been observed previously for the photobiological production of H_2 at a high light intensity using malate and sodium glutamate as the carbon and nitrogen sources, respectively [32,33]. The low pollutant removal and H_2 production levels at a light intensity of less than 4.79 mW/cm^2 likely reflected an insufficient light penetration onto the photocatalyst surface. There was no increase in pollutant removal or H_2 production at UV light intensities greater than 4.79 mW/m^2 , which is probably attributed to (i) a high $e^- - h^+$ recombination rate compared with the surface reaction when there was an extremely high $e^- - h^+$ generation rate [20] and/or (ii) the limitation of available photocatalyst surface to absorb a large quantity of incident light to perform the reaction.

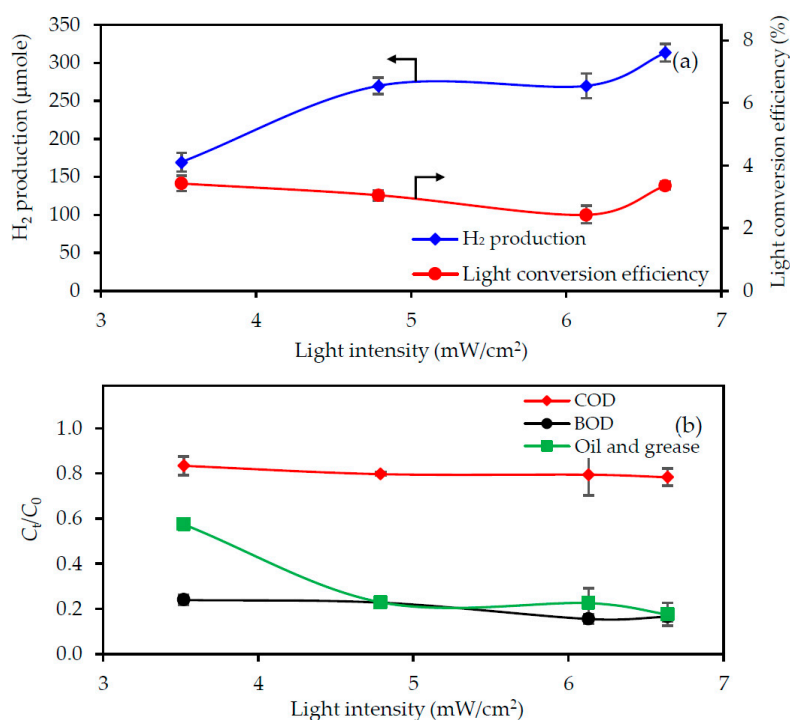


Figure 5. Effect of the UV light intensity on the level of (a) H_2 production with light conversion efficiency and (b) pollutant removal from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 2.3 with a photocatalyst loading of 4.0 g/L for 4 h.

The light conversion efficiencies were 3.43%, 3.05%, 2.64% and 3.13% in the presence of a UV light intensity of 3.52, 4.79, 6.13 and 6.64 mW/cm², respectively. The slight change in the light conversion efficiency as the light intensity increased indicated the limitation of the photocatalyst surface to absorb the incident light. In other words, the efficiency of H₂ production and pollutant removal at a high light intensity range was controlled by the surface reaction instead of the light intensity.

3.3.4. Effect of the Initial Wastewater pH

The effect of the initial pH of the wastewater on the H₂ production rate and pollutant removal was explored using the 3.3-fold diluted acid-treated biodiesel wastewater with a UV light intensity of 4.79 mW/cm², photocatalyst loading of 4.0 g/L and a reaction time of 4 h. As exhibited in Figure 6a, increasing the initial pH of the wastewater from 2.3–6.0 enhanced the H₂ production level from 270–408 µmol. Further raising the initial pH of the wastewater to 8.0 decreased the H₂ production almost two-fold. For the pollutant removal, increasing the initial pH from 2.3–8.0 insignificantly affected the BOD removal, but above pH 4.0, it decreased the oil and grease removal (Figure 6b). The highest COD removal was observed at an initial wastewater pH of 4.1 and decreased with increasing initial pH. The light conversion efficiency of the wastewater with an initial pH of 2.3, 4.1, 6.0 and 8.0 was 3.56%, 4.44%, 6.07% and 2.92%, respectively. Thus, the appropriate initial pH of the wastewater for H₂ production and pollutant removal were not the same, pH 6.0 being optimal for H₂ production, but pH 4.1 for pollutant removal. This might be attributed to the effect of the PZC and agglomeration behavior of the utilized photocatalyst with the change in the wastewater pH. The surface of the utilized photocatalyst is positively charged (TiOH₂⁺) in wastewater with a pH less than the PZC of photocatalyst, while it is negatively charged (TiO[−]) in wastewater with a pH higher than the PZC [34]. Under an acid condition, the electrostatic repulsion between the positively-charged surface of photocatalyst and H⁺ would decrease as the initial pH of the wastewater increased, resulting in an agglomeration of the catalyst particles. In other words, the catalyst was well-dispersed (low agglomeration) at a pH less than PZC and poorly-dispersed (high agglomeration) at a pH close to the PZC. This agglomeration brought the catalyst nanoparticles in close contact with each other through the grain boundaries, allowing the migration of e^- and h^+ to an adjacent particle hopping through the grain boundary [35], resulting in a low probability of $e^- - h^+$ recombination, as well as the high production of H₂ according to Equation (7). Thus, the wastewater with an initial pH of 6.0 provided a higher H₂ production level than that with an initial pH of 4.1. However, the agglomeration of the T₄₀₀ particles reduced the available surface area to adsorb the pollutant molecules to degrade with the photogenerated h^+ and OH[•], as shown in Equations (5) and (6), resulting in a lower level of pollutant removal in the presence of wastewater with an initial pH of 6.0 compared to that with a pH of 4.1. The H₂ production and pollutant removal rates decreased markedly, at an initial pH of 8.0, which was probably due to the electrostatic repulsion between the negative charges on the photocatalyst surface and the lone-pair electron of the pollutant molecules, which would inhibit the adsorption of pollutant molecules and so result in a decreased photocatalytic activity. Although the wastewater with an initial pH of 6.0 had a 1.92-fold lower COD removal level than that with initial pH of 4.1, it provided a 1.4-fold higher H₂ production level. The final pH of the treated wastewater was 4.74 and 8.76 for the wastewater with an initial pH of 4.1 and 6.0, respectively. Thus, an initial pH of wastewater of 6.0 was selected as the optimum pH for the simultaneous H₂ production and pollutant degradation.

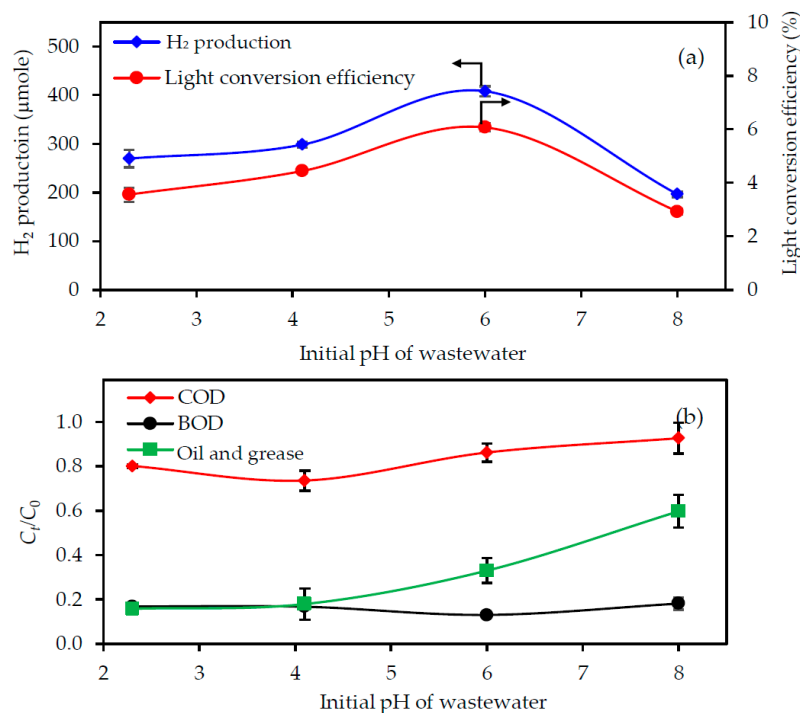


Figure 6. Effect of the initial pH of the wastewater on the level of (a) H₂ production with light conversion efficiency and (b) pollutant removal from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater with a UV light intensity of 4.79 mW/cm² and photocatalyst loading of 4.0 g/L for 4 h.

3.3.5. Effect of the Operating Time and Reaction Rate

Figure 7 exhibits the variation in the H₂ production and decrease in the COD, BOD and oil and grease levels via the photocatalyst-UV light-mediated photocatalytic oxidation of the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 6.0, a photocatalyst loading of 4.0 g/L and UV light intensity of 4.79 mW/cm². The amount of H₂ produced increased linearly with the reaction time, while the light conversion efficiency decreased with increasing reaction times up to 3.0 h and then slightly increased at 4 h (Figure 7a). With respect to the COD, BOD and oil and grease levels, their concentration decreased rapidly during the first 30 min of reaction time and then remained broadly constant afterwards (Figure 7b).

The rate of COD, BOD and oil and grease removal was dependent on the amount of the reactive oxidizing species (ROS), including the h^+ and $OH^\bullet$, generated in the system and the concentration of pollutants, as demonstrated in Equations (5) and (6). Thus, it can be written as Equation (10);

$$\frac{dC}{dt} = -k'C[ROS] \quad (10)$$

where k' is the rate constant, C is the concentration of COD, BOD and oil and grease and $[ROS]$ is the concentration of the generated ROS.

Since the quantity of ROS was generated constantly at a given set of experimental conditions, their concentration did not limit the rate of pollutant degradation. Therefore, Equation (10) can be written as Equation (11);

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (11)$$

where k is the pseudo-first order rate constant of pollutant degradation.

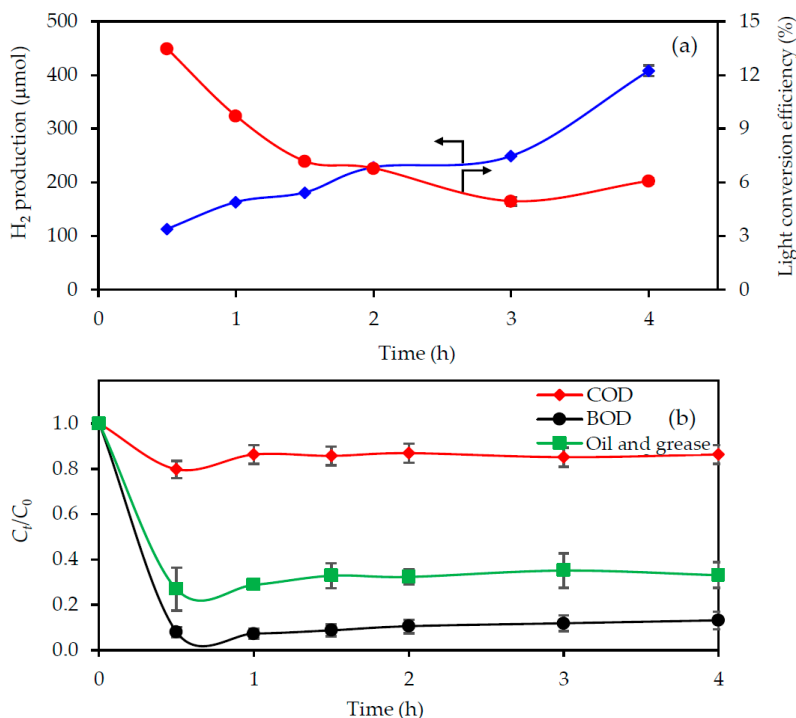


Figure 7. Effect of the reaction time on the level of (a) H₂ production with light conversion efficiency and (b) pollutant removal from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater with an initial pH of 6.0 using a photocatalyst loading of 4.0 g/L and UV light intensity of 4.79 mW/cm².

Integrating Equation (11) with the boundary condition at $t = 0$, $C = C_0$ and $t = t$, $C = C_t$ and rearrangement yields Equation (12);

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad (12)$$

The pseudo-first order rate constant (k) can be determined from this relationship by plotting $\ln(C_t/C_0)$ against t . Accordingly, the pseudo-first order rate constants of COD, BOD and oil and grease removal were found to be 0.008, 0.085 and 0.044 min^{−1}, respectively. The rate constant of COD removal was lower than those of BOD and oil and grease removals by around 10.6- and 5.5-fold, respectively. This is probably due to the very high initial COD concentration compared with that of BOD and oil and grease. Another possible reason is the degradation of long organic molecules to short-chain non-biodegradable molecules, which would then be accounted for in terms of the residual COD level in the treated wastewater.

After the photocatalytic oxidation at optimum condition (3.3-fold dilution, initial pH of 6.0, photocatalyst loading of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm²), the clear wastewater was obtained as shown in Figure 2c. There, soap and FFAs were decreased to 0.09–1.07 wt % and 0.02–0.04 wt %, respectively, without any detectable trace of glycerol (Table 1). The pH and BOD levels were reduced to within the acceptable Thai standard, whilst the levels of COD, oil and grease, TDS and TSS were still greater than the acceptable values by around 61.8–62.3-, 13.7–16.2-, 2.6–3.0- and 0.9–1.3-fold, respectively. Thus, a more extensive study is still required and currently underway to improve the photocatalyst's morphology in order to increase the rate of H₂ production together with pollutant removal, and the obtained results will be reported soon.

4. Conclusions

The optimum conditions for the simultaneous H₂ production and pollutant removal from acidified biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with photocatalyst, a thermally-treated

commercial TiO₂ photocatalyst, were explored at room temperature (~30 °C) and ambient pressure. The photocatalyst loading level, UV light intensity, initial pH of the wastewater and reaction time all affected the H₂ production and pollutant removal levels. At the optimum conditions found, approximately 228 µmol of H₂ were produced with COD, BOD and oil and grease removal levels of 13.2%, 89.6% and 67.7%, respectively, and with a light conversion efficiency of 6.78%. The pH and BOD levels were reduced to within the acceptable Thai standard, but the levels of COD, oil and grease, TDS and TSS were still greater than the acceptable values.

Acknowledgments: The authors thank the Bangchak Petroleum PLC., for samples and materials, and the TRF-CHE Research Career Development Grant (RSA5980015), the CU Graduate School Thesis Grant, the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund, Chulalongkorn University (Sci-Super II GF_58_08_23_01) and the Thailand Research Fund (IRG5780001) for financial support.

Author Contributions: Pimsuda Pansa-Ngat and Mali Hunsom conceived and designed the experiments; Pimsuda Pansa-Ngat performed the experiments; Pimsuda Pansa-Ngat, Trin Jedsukontorn, Mali Hunsom analyzed the data; Mali Hunsom contributed reagents/materials/analysis tools; Trin Jedsukontorn and Mali Hunsom wrote the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- McNeill, J.; Kakuda, Y.; Kamel, B. Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1564–1567. [\[CrossRef\]](#)
- Pölczmán, G.; Tóth, O.; Beck, Á.; Hancsók, J. Investigation of storage stability of diesel fuels containing biodiesel produced from waste cooking oil. *J. Clean. Prod.* **2016**, *111*, 85–92. [\[CrossRef\]](#)
- Meher, L.C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248–268. [\[CrossRef\]](#)
- Saifuddin, N.; Samiuddin, A.; Kumaran, P. A Review on processing technology for biodiesel production. *Trends Appl. Sci. Res.* **2015**, *10*, 1–37. [\[CrossRef\]](#)
- Suehara, K.; Kawamoto, Y.; Fujii, E.; Kohda, J.; Nakano, Y.; Yano, Y. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with al- kali-catalyzed transesterification. *J. Biosci. Bioeng.* **2005**, *100*, 437–442. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Jaruwat, P.; Pitakpoolsil, W.; Hunsom, M. Treatment of biodiesel wastewater by indirect electrooxidation: Effect of additives and process kinetics. *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33*, 2090–2096. [\[CrossRef\]](#)
- Preechajarn, S.; Prasertsri, P. *Thailand Biofuels Annual 2016*; USDA Foreign Agricultural Service: Washington, DC, USA, 2016.
- Pitakpoolsil, W.; Hunsom, M. Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, *44*, 963–971. [\[CrossRef\]](#)
- Pitakpoolsil, W.; Hunsom, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. *J. Environ. Manag.* **2014**, *133*, 284–292. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Kumjadpai, S.; Ngamlardpokin, K.; Chatanon, P.; Lertsathitphongs, P.; Hunsom, M. Management of fatty acid methyl ester (FAME) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process. *Can. J. Chem. Eng.* **2011**, *89*, 369–376. [\[CrossRef\]](#)
- Ngamlardpokin, K.; Kumjadpai, S.; Chatanon, P.; Tungmanee, U.; Chuenchuanom, S.; Jaruwat, P.; Lertsathitphongs, P.; Hunsom, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *J. Environ. Manag.* **2011**, *92*, 2454–2460. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Daud, Z.; Awang, H.; Latif, A.A.A.; Nasir, N.; Ridzuan, M.B.; Ahmad, Z. Suspended solid, color, COD and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes. *Procedia* **2015**, *195*, 2407–2411. [\[CrossRef\]](#)
- Srirangsan, A.; Ongwandee, M.; Chavalparit, O. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process. *Environ. Asia* **2009**, *2*, 15–19.
- Jaruwat, P.; Kongjao, S.; Hunsom, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 531–537. [\[CrossRef\]](#)
- Chavalparit, O.; Ongwandee, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *J. Environ. Sci.* **2009**, *21*, 1491–1496. [\[CrossRef\]](#)

16. Ahmadi, S.; Sardari, E.; Javadian, H.R.; Katal, R.; Sefti, M.V. Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 634–641. [CrossRef]
17. Meneses, J.M.D.; Vasconcelos, R.F.; Fernandes, T.F.; Trindade de Araújo, G. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation/flotation process: investigation of operational parameters. *Quím. Nova* **2012**, *35*, 235–240. [CrossRef]
18. Romero, J.A.P.; Junior, F.S.S.C.; Figueiredo, R.T.; Silva, D.P.; Cavalcanti, E.B. Treatment of biodiesel wastewater by combined electroflotation and electrooxidation processes. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *48*, 2073–2079. [CrossRef]
19. Daskalaki, V.M.; Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D.I. Production of peroxide species in Pt/TiO₂ suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming. *Chem. Eng. J.* **2011**, *170*, 433–439. [CrossRef]
20. Melo, M.O.; Silva, L.A. Photocatalytic production of hydrogen: An innovative use for biomass derivatives. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1399–1406. [CrossRef]
21. Tseng, D.H.; Juang, L.C.; Huang, H.H. Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous suspension. *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*, 328526. [CrossRef]
22. Özcan, L.; Yurdakal, S.; Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmas, S.; Palmisano, G.; Palmisano, L. Photoelectrocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water by TiO₂ supported on titanium anodes. *Appl. Catal. B* **2013**, *132–133*, 535–542. [CrossRef]
23. Li, Y.; Lu, G.; Li, S. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. *Appl. Catal. A* **2001**, *214*, 179–185. [CrossRef]
24. Pansa-Ngat, P.; Jedsukontorn, T.; Hunsom, M. Simultaneous H₂ production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO₂ photocatalysts. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* **2017**, *78*, 386–394. [CrossRef]
25. Wang, S.G.; Sun, X.F.; Liu, X.W.; Gong, W.X.; Gao, B.Y.; Bao, N. Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms. *Chem. Eng. J.* **2008**, *142*, 239–247. [CrossRef]
26. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); World Economic Forum (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; APHA: Washington, DC, USA, 1998.
27. Van Gerpen, J.; Shanks, B.; Pruszko, R.; Clements, D.; Knothe, G. *Biodiesel Analytical Methods*; Subcontractor Report; National Renewable Energy Lab.: Golden, CO, USA, 2004.
28. ASTM International. *ASTM D 664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2011; Available online: <http://www.astm.org/Standards/D664> (accessed on 18 April 2017).
29. Rodríguez, M. Fenton and UV-Based Fenton and UV-vis-Based Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Degradation, Mineralization and Biodegradability Enhancement. Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, April 2003.
30. Wang, X.; Shih, K.; Li, X.Y. Photocatalytic hydrogen generation from water under visible light using core/shell nano-catalysts. *Water Sci. Technol.* **2011**, *61*, 2303–2308. [CrossRef] [PubMed]
31. Kisch, H.; Bahnemann, D. Best Practice in photocatalysis: Comparing rates or apparent quantum yields? *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1907–1910. [CrossRef] [PubMed]
32. Sasikala, K.; Ramana, C.V.; Rao, P.R. Environmental regulation for optimal biomass yield and photoproduction of hydrogen by *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 001. *Int. J. Hydrog. Energy* **1991**, *16*, 597–601. [CrossRef]
33. Uyar, B.; Eroglu, I.; Yücel, M.; Gündüz, U.; Türker, L. Effect of light intensity, wavelength and illumination protocol on hydrogen production in photobioreactors. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 4670–4677. [CrossRef]
34. Shimura, K.; Yoshida, H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2467–2481. [CrossRef]
35. Lakshminarasimhan, N.; Kim, W.; Choi, W. Effect of the agglomerated state on the photocatalytic hydrogen production with in situ agglomeration of colloidal TiO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20451–20457. [CrossRef]



Manuscript Number: JECE-D-18-02229

Title: Highly efficient photocatalytic H₂ production combined with
biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal
nanoparticles

Article Type: Research Paper

Keywords: H₂ production; Pollutant reduction; Biodiesel wastewater;
Photocatalyst; Metal nanoparticle-decorated titanium dioxide

Corresponding Author: Professor Mali Hunsom, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Chulalongkon University

First Author: Patsakol Prayoonpunratn

Order of Authors: Patsakol Prayoonpunratn; Trin Jedsukontorn; Mali
Hunsom, Ph.D.

Abstract: A set of metal nanoparticle-decorated titanium dioxide (Mx/TiO₂; where x is the % by weight; wt.%) photocatalysts was prepared via sol-immobilization in order to enhance the simultaneous hydrogen (H₂) production and pollutant reduction from real biodiesel wastewater. Effect of the metal nanoparticle (NP) type (M = Ni, Au, Pt or Pd) and, for Pd, the amount (1-4 wt.%) decorated on the surface of thermal treated commercial TiO₂ (T400) was evaluated. Both the type and amount of decorated metal NPs did not significantly affect the pollutant reduction, measured in terms of the reduction of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and oil & grease levels, but they affected the H₂ production rate from both deionized water and biodiesel wastewater, which can be ranked in the order of Pt1/T400 > Pd1/T400 > Au1/T400 > Ni1/T400. This was attributed to the high difference in work function between Pt and the parent T400. However, the difference between Pt1/T400 and Pd1/T400 was not great and so from an economic consideration, Pd/TiO₂ was selected as appropriate for further evaluation. Among the four different Pdx/TiO₂ photocatalysts, Pd3/TiO₂ demonstrated the highest activity and gave a high rate of H₂ production (up to 135 mmol/h) with a COD, BOD and oil & grease reduction of 30.3, 73.7 and 58.0 %, respectively.

Suggested Reviewers: Ilenia Rossetti
Universit`a degli Studi di Milano
ilenia.rossetti@unimi.it
He works in this field

Panagiotis Lianos
University of Patras
lianos@upatras.gr
He works in this field

Daniel E. Weibel
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

danielw@iq.ufrgs.br
He works in this field

Zisheng Zhang
University of Ottawa
zzhang@uottawa.ca
He works in this field

Laisheng Li
South China Normal University
luping@scnu.edu.cn
He works in this field

Nov 6, 2018

Dear Sir,

I'm Dr.Mali Hunsom from Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. I would like to submit the manuscript entitled "Highly efficient photocatalytic H₂ production combined with biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal nanoparticles" to your journal. This manuscript is not been printed or under consideration by other journals.

This manuscript shows the continue work of our published work (J Taiwan Inst Chem E 78; 2017: 386) that aimed to improve the photocatalytic activity of TiO₂-based catalyst for simultaneous hydrogen (H₂) production and pollutant reduction from biodiesel wastewater at ambient temperature and pressure. Via bare TiO₂, the H₂ can be produced of around 67.4 μmol/h with low pollutant removal. In current work, we attempt to achieve both a high H₂ production rate and pollutant removal from biodiesel wastewater by preparing a series of metal nanoparticle-decorated titanium dioxide (M_x/TiO₂) photocatalysts via sol-immobilization. It was found that the Pd₃/TiO₂ photocatalyst was an appropriate photocatalyst for the simultaneous H₂ production and pollutant removal from real biodiesel wastewater, which provide the H₂ production of 2,000-fold (135 mmol/h) higher than that in our published work together with a COD, BOD and oil & grease removal of 30.3, 73.7 and 58.0 %, respectively.

The novelty of this work is the development of catalyst for the high rate of H₂ production with simultaneous pollutant removal from real industrial wastewater. Thus, we would be very honored if you could consider this work and give us the opportunity to publish this work in your journal. We ensure that the results of the present work are novelty and of interest for the reader of your journal.

Best Regards,

Prof.Dr. Mali Hunsom

Department of Chemical technology

Faculty of Science, Chulalongkorn University PhayaThai Rd. Bangkok

Tel. (662) 2187523 Fax. (662) 2555831

E-mail: mali.h@chula.ac.th

Manuscript Title: Highly efficient photocatalytic H₂ production combined with biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal nanoparticles

Authors: Patsakol Prayoonpunratn, Trin Jedsukontorn, Mali Hunsom

On behalf of all authors, I, Mali Hunsom, would like to certify that it has NO affiliations with or involvement in any organization or entity with any financial interest or non-financial interest in the subject matter or materials discussed in this manuscript.

Printed Name (corresponding author): Mali Hunsom

Signature: M. Hunsom

Date: 11/6/2018

Highly efficient photocatalytic H₂ production combined with biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal nanoparticles

Patsakol Prayoonpunratn^a, Trin Jedsukontorn^a, Mali Hunsom^{a,b*}

^aFuels Research Center, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn
University, Bangkok 10330, Thailand

^bCenter of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETRO-MAT), Chulalongkorn
University, Bangkok 10330, Thailand

Abstract

A set of metal nanoparticle-decorated titanium dioxide (M_x/TiO₂; where *x* is the % by weight; wt.%) photocatalysts was prepared via sol-immobilization in order to enhance the simultaneous hydrogen (H₂) production and pollutant reduction from real biodiesel wastewater. Effect of the metal nanoparticle (NP) type (M = Ni, Au, Pt or Pd) and, for Pd, the amount (1–4 wt.%) decorated on the surface of thermal treated commercial TiO₂ (T₄₀₀) was evaluated. Both the type and amount of decorated metal NPs did not significantly affect the pollutant reduction, measured in terms of the reduction of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and oil & grease levels, but they affected the H₂ production rate from both deionized water and biodiesel wastewater, which can be ranked in the order of Pt₁/T₄₀₀ > Pd₁/T₄₀₀ > Au₁/T₄₀₀ > Ni₁/T₄₀₀. This was attributed to the high difference in work function between Pt and the parent T₄₀₀. However, the difference between Pt₁/T₄₀₀ and Pd₁/T₄₀₀ was not great and so from an economic consideration, Pd/TiO₂ was selected as appropriate for further evaluation. Among the four different Pd_x/TiO₂ photocatalysts, Pd₃/TiO₂ demonstrated the highest activity and gave a high rate of H₂ production (up to 135 mmol/h) with a COD, BOD and oil & grease reduction of 30.3, 73.7 and 58.0 %, respectively.

* Corresponding author. Tel.: +66 (2) 2187523-5; Fax: +66 (2) 2555831; E-mail address: mali.h@chula.ac.th

Keywords: H₂ production; Pollutant reduction; Biodiesel wastewater; Photocatalyst; Metal nanoparticle-decorated titanium dioxide

1. Introduction

Hydrogen (H₂) is now recognized as a clean energy carrier [1], which has a high energy content per mass compared to liquid fossil fuel [2]. Besides, it is clean, storable and environmental friendly [3]. Today, around 90–95% of H₂ used for energy is generated from natural gas and petroleum by the steam reforming [4, 5]. However, the quantity of natural gas and petroleum are lessening quickly. Thus, many attempts have been performed to develop the technology for producing H₂ from the renewable resources such as water, glycerol and biomass, [2] via the chemical, biological, electrolytic, photolytic and thermo-chemical process [6]. Although the biomass reforming is one of the most energy efficient method to produce H₂, it is too complex and requires sever operating conditions [7, 8]. Thus, attention has increasingly shifted towards the utilization of water as a source of H₂ because of its high abundant and process simplicity.

The production of H₂ from water can be achieved by thermochemical splitting, photovoltaic cell and photochemical reactions, of which photo-electrolysis (water splitting) is an effective and inexpensive method [2] that takes place via n-type semiconductors or photocatalysts. When they was irradiated by the light having a photon energy equal to or higher than their band gap energy (E_{bg}), an electron (e^-) is excited from valence band (VB) to conduction band (CB), leaving a positive hole (h^+) in VB [9]. The photogenerated h^+ is able to oxidize the water to form O₂ and H⁺, while simultaneously the generated H⁺ readily react with the photogenerated e^- to from H₂. The efficiency of the reduction and oxidation reaction depends on the band potential of the VB and/or CB of the photocatalyst and the water redox potential [9]. The production of H₂ can be achieved when the CB potential is more negative than the reduction potential of proton, whilst the O₂ production can be proceed when the VB potential is more positive than oxidation potential of water [10]. Therefore, only specific

semiconductors which have a E_{bg} between the H_2 and O_2 production potentials, such as TiO_2 , ZnO , CdS and $TaNO$ can split water effectively to produce H_2 and O_2 [9].

Among all mentioned semiconductors, TiO_2 is frequency used in the water splitting process because of its cheap, high stability as well as its low-toxicity [11]. Nevertheless, the efficiency of water splitting via TiO_2 is quite low due to its visible light inactive and a short lift of $e^- - h^+$ pairs. The two main strategies that have been carried out to improve the TiO_2 property are (i) the modification of TiO_2 NPs and (ii) the use of electron donors. The former strategy can be done by coupling TiO_2 NPs with a narrow band gap semiconductor or carbonaceous material or by doping it with metal/non-metal ions [12-14]. The latter strategy is performed via the addition of some electron donors, such as alcohols, polyalcohols, sugars and organic/inorganic acids, to react irreversibly with the photoinduced h^+ and/or photogenerated O_2 [15].

Recently, it was reported that the photocatalytic H_2 production via TiO_2 photocatalysts depended on their surface properties, phase composition and particle sizes [16, 17]. A high crystallinity and small particle size benefited the separation of photogenerated e^- and h^+ and positively affected the H_2 production rate. The two-phase anatase/brookite TiO_2 achieved a higher H_2 production rate than pure brookite and anatase NPs, due to the more CB edge potential of the brookite phase than the anatase phase, as supported by Mott-Schottky analysis, and an effective $e^- - h^+$ separation causing by the charge transfer from the brookite CB to anatase CB [16]. In addition, the facets exposed by brookite were more active for proton reduction [18]. The loading of a p-type semiconductor to the TiO_2 (n-type semiconductor) produced a p-n junction resulting in the formation of an internal electric field at the interfacial layer between the p-type semiconductor and TiO_2 phases, which can reduce the optical excitation energy and retarded the undesired recombination of e^- and h^+ , and so positively affected the photocatalytic activity for H_2 production [19].

The activities of the metal NPs (M)/ TiO_2 photocatalysts depended on both these mentioned properties as well as the type of metal co-catalyst and loading level [20]. However, no H_2 was produced by photo-electrolysis with a Pt/ TiO_2 photocatalyst at all conditions evaluated in the absence of alcohol

[4]. Adding a small quantity of ethanol induced the generation of a substantial quantity of H_2 because the ethanol behaved as a sacrificial electron donor scavenging h^+ and preventing $e^- - h^+$ recombination. Recently, it was reported that the rate of H_2 evolution via the photocatalytic process strongly depended on the type and specific properties of the alcohol, especially the alcohol polarity, number of hydroxyl groups and α -hydrogens in the polyols structure as well as the alcohol oxidation potential [20-23]. The H_2 production rate alleviated in the order glycerol > 1,2-ethanediol > 1,2-propanediol > methanol > ethanol > 2-propanol > tert-butanol $\geq$ water for photocatalysis with a Pd/TiO₂ photocatalyst [20]. The rate of H_2 evolution was found to be dictated by the number of hydroxyl groups and available α -hydrogens in the polyols structure [23].

In the presence of organic substances that are frequently present in industrial wastewater, the amount of H_2 production depended on the amount of the organic pollutant added in the solution and the concentration of the employed sacrificial agent, as well as the solution temperature and pH [24]. Photocatalytic H_2 evolution can take place efficiently on Pt/TiO₂ when using oxalic acid as the electron donor [15]. The presence of NO_3^- and Cl^- had no significant effect on the rate of photocatalytic H_2 evolution, whereas SO_4^{2-} and $H_2PO_4^-$ decreased the rate markedly. In the presence of mixed electron donors, the strong linkage between the organic substances and TiO₂ promoted the electron transfer from the donor to the TiO₂ surface to combine with the photogenerated h^+ , which then enhanced the rate of H_2 evolution [25]. The efficiency order can be ranked as follows: oxalic acid > formic acid > formaldehyde. The presence of monochloroacetic acid and dichloroacetic acid in water enhanced the photocatalytic H_2 generation, whereas trichloroacetic acid did not, because the trichloroacetic acid decomposed quickly under the investigated condition [26].

The addition of small quantities of azo-dyes in the electrolyte solution significantly enhanced the rate of H_2 production for a period that depended on the dye concentration, solution pH and, to a lesser extent, solution temperature, which was due to the fact that the dye acts as a scavenger of photogenerated oxidizing species [9]. The Pt/TiO₂/Nafion (Nf) exhibited a high activity for H_2 production in the presence of Rhodamine B (RhB) because the negatively charged Nf layer enhanced

the adsorption of cationic RhB and pulled protons, a source of H_2 , to the surface of TiO_2 through electrostatic attraction, while the deposited Pt acts as an electron sink and a temporary electron reservoir for the reduction of protons [27]. The simonkolleite- TiO_2 exhibited a higher rate of H_2 production than TiO_2 due to a higher incident light absorption capacity of simonkolleite- TiO_2 and a higher electron transfer from simonkolleite particles to the small-sized TiO_2 [28]. The synergetic effect of heterostructured red phosphorus/ TiO_2 composites led to an enhanced charge separation and transfer, and a better utilization of visible light as well as a good photocatalytic activity of degrading RhB and high H_2 evolution rate [29].

As summarized above, H_2 production is frequently performed with water with the added electron donor substances. However, there have been only a few reports on the simultaneous H_2 production and wastewater treatment. The organic pollutants in olive mill wastewater were reported to enhance H_2 production via preventing the recombination of photogenerated $e^- - h^+$ pairs through combining them with a proton to produce a H_2 molecule via nanostructure mesoporous TiO_2 [30], while the photocatalytic activity was strongly affected by the wastewater pH and TiO_2 dosage. The H_2 production via a graphene-modified TiO_2 photocatalyst was not achieved using terephthalic acid wastewater under UV light, but was successful when using wastewater and acetic acid as sacrificial reagents [31].

Nowadays, biodiesel is gaining in global popularity due to the depletion of fossil fuel energy sources, the huge increase in energy demand, and the rising awareness of the environmental impact from the combustion of conventional fossil fuels. In Thailand, the biodiesel production capacity is more than 10^9 L/y leading to the generation of wastewater from the wet washing process of around 10^8 L/y [32]. This wastewater usually has a high content of glycerin, soap, alcohol, catalyst residuals, unreacted or residual free fatty acids (FFAs) and some biodiesel as well as some saturated/unsaturated fatty acids, such as methyl caprate, methyl laurate, lauric acid, methyl palmitoleate and methyl 9-octadecenoate [33], which would create a significant environmental problem if discharged directly into the environment. It was previously found that the photocatalytic H_2 production and pollutant reduction

from such wastewater was feasible using a thermal-treated commercial TiO₂ (P25) at ambient temperature and pressure [34].

The co-presence of the rutile-anatase phases of TiO₂ positively affected the simultaneous H₂ production and pollutant reduction. In addition, properties of utilized photocatalysts, including the crystallite size, BET surface area, band gap energy and point of zero charge value, affected the photocatalytic activity of TiO₂ more than the phase composition. However, at the optimum condition, only 228 μmol H₂ (57 μmol H₂/h) was produced with the reduction of COD, BOD and oil & grease levels by 13.2%, 89.6% and 67.7%, respectively [35]. Therefore, it is still challenging to achieve both a high H₂ production rate and high pollutant reduction. In this work, the commercial P25 TiO₂ was heat-treated at 400 °C (T₄₀₀) and then decorated with Ni, Au, Pd or Pt NPs via sol-immobilization to serve as electron trapping sites and improve the light absorption property towards the visible region in order to enhance the H₂ production rate and pollutant reduction efficiency from biodiesel wastewater.

2. Experimental

2.1 Property and characterization of utilized biodiesel wastewater

The work was carried out with the real biodiesel wastewater collected from the biodiesel industry in Thailand. Initially, part of some contaminants were removed by reducing the pH to 2.5 with the addition of concentrated sulphuric acid (H₂SO₄; 98%, QRec) [33] to allow the phase separation. In order to allow a deep penetration of the incident light through the organic molecules and/or photocatalyst surface, the pretreated biodiesel wastewater was diluted with deionized water for 3.3-fold [34]. The physical and chemical properties of the fresh and utilized biodiesel wastewater were analyzed in terms of their pH, chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), oil & grease, total dissolved solids (TDS) and total suspended solids (TSS) levels according to standard methods [36]. The soap content was analyzed by titration according to the modified version of the AOCS method Cc 17-79 [37]. The free fatty acid (FFA) content was estimated from the ratio of the acid value to 2.19 using potentiometric titration according to the ASTM D 664 [38].

2.2 Preparation and characterization of the M_x/T_{400} photocatalysts

A series of M_x/T_{400} photocatalysts, where M was Ni, Au, Pd or Pt NPs at x% by weight (wt.%), as 1 wt.% for Ni, Au and Pt and 1–4 wt.% for Pd, was prepared by sol-immobilization. The commercial TiO_2 (P25, Degussa) was heat-treated at 400 °C in an air atmosphere for 3 h prior to use as the core photocatalyst material as denoted as T_{400} [34]. To prepare 1 wt.% Ni NPs-decorated T_{400} (Ni_1/T_{400}), approximately 1.98 g of parent T_{400} was dispersed in 20 mL deionized water under constant agitation at 200 rpm at room temperature. Meanwhile, around 0.0835 g of $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (QRëC) was dissolved in 20 mL deionized water and slowly added drop wise into the suspended T_{400} solution at the same agitation rate. Afterwards, to stabilize the Ni dispersion on the T_{400} surface and prevent agglomeration, 1.0 mL of 0.2 wt.% polyvinyl alcohol (99% hydrolyzed, Sigma Aldrich) was added slowly under constant agitation for 10 min. Then, 20 mL of 0.2 M sodium borohydride (Loba Chemie) was slowly added to the solution to reduce some Ni^{2+} ions to metallic Ni^0 . To get a complete sol immobilization, the reaction was left for a day at atmospheric pressure (1 atm) and temperature (~ 30 °C). The obtained mixture was then filtered and rinsed several times with deionized water until no chloride ions were detected. The obtained solid portion was dried at 65 °C for 6 h to remove the organic scaffold residue and thermally treated at 350 °C under a N_2 (Linde) flow for 3 h followed by a H_2 (Praxair) flow for 3 h to yield the ready-to-use Ni_1/T_{400} photocatalyst.

The same procedure was done for the preparation of the Au_1/T_{400} , Pd_1/T_{400} and Pt_1/T_{400} photocatalysts but using 0.0399 g of $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (Sigma Aldrich), 0.0340 g of $PdCl_2$ (Sigma Aldrich) and 0.0531 g of $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich), respectively, instead of $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Also, to prepare the Pd_x/T_{400} (x is the wt.% of Pd) photocatalyst, the same procedures was used except using 0.068, 0.102 and 0.136 g of $PdCl_2$ for Pd_2/T_{400} , Pd_3/T_{400} and Pd_4/T_{400} photocatalysts, respectively.

The crystallinity of all prepared photocatalysts was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a D8 Discover-Bruker AXS X-ray diffractometer equipped with Cu $K\alpha$ operated at 40 mA and 40 kV. The quantity of the decorated metal on the T_{400} surface was estimated by scanning electron microscopy

(SEM; JSM-6610LV) equipped with energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) to perform elemental analysis at the atomic resolution. The textural properties of the prepared photocatalysts were characterized by a surface area analyzer (Quantachrome, Autosorb-1) according to the BET method. The diffuse reflectance spectra were monitored via UV-visible near infrared spectrometry (UV-Vis; Perkin Elmer, Lambda 950) over a wavelength of 320–820 nm. The particle size and dispersion of some decorated metal NPs along the T_{400} surface were observed by transmission electron microscopy (TEM; Philips Tecnai f20) at an electron acceleration of 200 kV. The rate of the $e^- - h^+$ pair recombination of all prepared photocatalysts was monitored via a Perkin-Elmer LS-55 Luminescence Spectrometer in air at room temperature using a 290 nm cut-off filter. Spectra were excited at 310 nm, and the photoluminescence (PL) spectra were recorded over the range of 375 - 550 nm using a standard photomultiplier. The elemental oxidation states of all the prepared photocatalysts were assessed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; PHI 5000 VersaProbeII) with a monochromatized Al $K\alpha$ source ($h\nu = 1486.6$ eV). Accurate binding energies (BE), ± 0.1 eV, were established with respect to the position of the adventitious carbon C1s peak at 284.8 eV, with peak fitting performed using the XPSPEAK41 software package.

2.4 Simultaneous H_2 production and pollutant reduction

The photocatalytic activity of the prepared M_x/T_{400} photocatalysts was tested comparatively for the simultaneous H_2 production and pollutant reduction from biodiesel wastewater in a hollow, closed glass cylinder, which was placed in a UV-protected box. In each experiment, 0.4 g of the selected photocatalyst was dispersed in 100 mL of the pretreated and 3.3-fold diluted biodiesel wastewater (section 2.1) under constant agitation at 300 rpm. Prior to start the photocatalytic reaction, the system was flushed with argon (Ar; Linde) for 1 h at constant flow rate of 400 mL/min in order to remove air from system. Then, the system was irradiated at a light intensity of 5.93 mW/cm^2 for 4 h with a UV high-pressure mercury lamp (RUV 533 BC, Holland), which was positioned above the glass reactor. The utilized UV high-pressure mercury lamp can generate the electrical power of 120 W in a wide

spectrum range of 100 - 600 nm. When the reaction was over, Ar was fed into the reactor at constant flow rate of 400 mL/min to serve as a carrier medium to move the produced gas to the analysis system, while the liquid product (processed wastewater) was collected and separated from the solid catalyst by filtration. The concentration of pollutants in the processed wastewater was analyzed in terms of the COD, BOD and oil & grease levels. Meanwhile, the quantity of H₂ generated from the photocatalytic oxidation was determined from the calibrated gas chromatography (GC) signal, using a Shimadzu 2014 instrument with Ar as the carrier gas.

3. Results and discussion

3.1 Properties of raw, utilized and treated biodiesel wastewater

The appearance of the fresh biodiesel wastewater used in this study is shown in Figure 1(a). It had a pale yellow color with a slight turbidity, was slightly acidic (pH 4.71 ± 0.01) and contained a high content of soap and a trace of FFA. The gross amount of organic matter was extremely high (Table 1) as monitored in terms of COD, BOD, oil & grease, TDS and TSS levels being around 216-, 10.8-, 49.3-, 5.4- and 10.1-fold, respectively, higher than the limitation values set by Thai government for discharge into the environment. After pretreatment by acidification, the gross amount of soap decreased by almost 1.8-fold, while the FFA level increased 7.8-fold, presumably due to the protonation of FFA salt via H⁺ during the pretreatment stage [39]. The amount of organic substances, in terms of the COD, BOD, oil & grease, TDS and TSS levels were decreased (Table 1) but were still around 200-, 3.1-, 24.3-, 7.1- and 9.3-fold, respectively, higher than the acceptable value.

Table 1.

Figure 1.

3.2 Effect of photocatalyst type

The crystallinity of the parent T_{400} and all the M_x/T_{400} photocatalysts was characterized using XRD analysis, with representative diffractograms shown in Figure 2(a). The XRD peaks of the parent T_{400} displayed the diffraction peaks of TiO_2 in the anatase phase at 2θ of 25.3° , 37.9° , 48.1° , 53.9° , 55.1° , 62.7° , 68.8° , 70.3° , 75.1° and 82.55° , assigned to the (101), (004), (200), (105), (221), (204), (116), (220), (215) and (224) crystal planes, respectively (JCPDS No.21-1272). In addition, it also exhibited the diffraction peaks of the rutile phase at a 2θ of 27.5° , 36.09° and 40.36° , corresponding to the (110), (101) and (111) crystal planes, respectively, (JCPDS No.04-0802). This suggested that the utilized parent T_{400} was of a mixed anatase-rutile phase. The anatase fraction of the parent T_{400} photocatalysts was 0.8383, as calculated from the ratio of peak area between the anatase and rutile phases using the equation adopted from the Spurr's equation [40].

For the respective M_1/T_{400} photocatalysts, their XRD patterns also exhibited the main characteristic peaks of the parent T_{400} without a shift in the peak position. This suggested that the decorated metal NPs did not incorporate into the structure of the parent T_{400} , but existed as a separate phase along the T_{400} surface. The crystallite sizes of the T_{400} in all M_1/T_{400} photocatalysts, calculated from the Debye-Scherrer equation using the diffraction peaks of anatase at plane (101), fluctuated in the narrow range between 35.2 and 37.3 nm (Table 2). Their anatase contents (0.8352 - 0.8377) were close to that of the parent T_{400} .

No characteristic peaks of the respective decorated metal NPs were observed in the XRD peaks, probably because of their presence in small quantities. Thus, SEM-EDX analysis was performed to trace the presence of the decorated metal NPs. As shown in Figure 3, the spectra of all the decorated metal NPs were clearly observed, with an estimated quantity of doped metal NPs on the M_1/T_{400} surface of around 1.0 wt.% (Table 2), confirming the presence of the respective decorated metal NPs along the parent T_{400} surface.

Figure 2.

Table 2.

Figure 3.

The N_2 physisorption isotherms of all photocatalysts exhibited the characteristic loop of the mesoporous materials as showed in Figure 4, which are [41]. Their pore sizes were distributed in a narrow range of 2–7 nm (Inset of Figure 4). The BET surface areas of all the M_1/T_{400} photocatalysts were lower than that of the parent T_{400} , due to the partial loss of the T_{400} surface area where the metal NPs were decorated. The BET surface area of the prepared M_1/T_{400} photocatalysts can be ranked in the order of Ni_1/T_{400} , $Au_1/T_{400} > Pd_1/T_{400} > Pt_1/T_{400}$. The particle sizes distribution of the decorated metal NPs were also evaluated from the TEM images, as shown in Figure 5. The particle size of the decorated metal NPs, obtained from randomly averaging not less than 150 particles, were ranked in the order of $Ni > Pd > Au > Pt$ (Table 2 and right side of Figure 5).

Figure 4.

Figure 5.

Representative UV-Vis absorption spectra of the prepared M_1/T_{400} photocatalysts and the parent T_{400} are shown in Figure 6(a). The T_{400} photocatalysts did not possess an absorption ability in the visible light region ($\lambda > 400$ nm), probably due to its large intrinsic band gap energy. All the M_1/T_{400} photocatalysts showed a shifted absorption band edge towards the wavelength of 440 - 460 nm, resulting in a visible light absorption ability. Interestingly, the Au_1/T_{400} photocatalyst exhibited a broad band absorption centered at around 540 nm, which differed from the typical flat pattern of the other M_1/T_{400} photocatalysts. This was caused by the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of the decorated Au NPs, which can absorb visible light through the polarization and oscillation of the conduction electrons in the metal structure [42]. That the absorption band of the Au_1/T_{400} photocatalyst deviated from the typical features of well-dispersed spherical Au nanocrystals, in which the LSPR band is generally sharp and appears at a wavelength of 520 nm [43], was probably because of the presence of the non-spherical Au nanocrystals [44].

Figure 6.

The E_{bg} of the prepared M_1/T_{400} photocatalysts was estimated from the plot between the incident photon energy ($h\nu$) and absorption coefficient (α), as written as Eq. (1);

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_{bg})^n \quad (1)$$

where A is the absorption constant, E_{bg} is the band gap energy and n is equal to $\frac{1}{2}$ for the direct gap semiconductor.

As shown in the inset of Figure 6(a), an extrapolation of the linear part of spectral data curve gives the E_{bg} value of the respective M_1/T_{400} photocatalyst. As summarized in Table 2, the E_{bg} of the T_{400} photocatalyst was around 3.32 eV, close to the well-known E_{bg} of commercial TiO_2 (Degussa). The decoration of T_{400} with metal NPs significantly reduced the E_{bg} of the T_{400} photocatalyst by almost 0.3 eV, acknowledged by the ability to absorb the solar light, which has a maximum irradiance at a wavelength region of 450–480 nm [45-47].

Figure 7.

Moreover, it has been widely reported that the decorated metal NPs can serve as an electron trapping center and consequently reduce the $e^- - h^+$ recombination rate, and so enhanced the photocatalytic activity. To ascertain the efficiency of electron trapping by the utilized decorated metal NPs, the PL spectra of the M_1/T_{400} photocatalysts were explored over a wavelength of 375 - 550 nm. The T_{400} and Ni_1/T_{400} photocatalysts exhibited a PL spectra in the investigated wavelength range with the main peak at 420 nm (Figure 7(a)). This peak is primarily related to the electron transition from the CB and the VB. The shoulder peak of the PL spectra at a higher wavelength was probably due to the electron transition by the state of oxygen vacancies and/or defect of the T_{400} support [20]. No PL spectra was observed for the Au_1/T_{400} , Pd_1/T_{400} and Pt_1/T_{400} photocatalysts, indicating a low rate of $e^- - h^+$ recombination. Thus, the decoration of Au, Pt and Pd NPs on the treated T_{400} attenuated the high $e^- - h^+$ recombination rate in the fresh T_{400} .

The chemical states of the M_1/T_{400} photocatalysts were evaluated by XPS analysis. As shown in Figure 8, the photocatalysts displayed the O1s, Ti2p and C1s peak of the O, Ti and C (from background carbon tape), respectively. No peaks for the decorated metal NPs were observed, which was probably due to the small amount of decorated metal NPs (1 wt.%) making them below the detection limit of their photoemission.

Figure 8.

Table 3.

The high resolution (HR)-XPS spectra of the M_1/T_{400} photocatalysts showed asymmetric Ti2p spectra (Figure 9(a)). After fitting with Gaussian-Lorentzian function, the photocatalysts exhibited two main peaks with their shoulder at a lower binding energy. The two main peaks arising from the spin orbit-splitting of the doublet Ti $2p_{1/2}$ (~465.0 eV) and Ti $2p_{3/2}$ (~459.3 eV) were assigned to the Ti^{4+} on T_{400} lattice. Also, satellite peaks at the lower binding energy of both doublets were observed in all samples, indicating the existence of Ti^{3+} species in their structure. This is probably caused by the loss of lattice oxygen from the surface of T_{400} during the thermal treatment process. The defective structures of the M_1/T_{400} photocatalysts, as determined in terms of the ratio of peak area between Ti^{3+} and Ti^{4+} (Ti^{3+}/Ti^{4+}), are summarized in Table 3. It was clearly seen that the T_{400} photocatalyst had a very low defective structure (Ti^{3+}/Ti^{4+} ratio). The decoration of T_{400} with Ni, Au or Pt NPs did not alter the defective structure of the T_{400} photocatalyst, but, surprisingly, the decoration with Pd NPs increased the Ti^{3+}/Ti^{4+} ratio, suggesting an enhanced formation of the defective structure of the T_{400} . The reason for this is still not clear. Perhaps molecular simulations should be performed in order to explore the dynamics of the T_{400} structure in-depth. For the asymmetric O1s spectra (Figure 9(b)), the HR-XPS of the M_1/T_{400} samples can be fitted with three symmetric peaks corresponding to the lattice oxygen in the T_{400} crystalline network (~530.5 eV), non-lattice oxygen/ OH^- species (~531.7 eV) and surface-adsorbed water molecules (~533.1 eV).

With respect to the chemical states of decorated metals, the HR-XPS spectra of Ni 2p, Au 4f, Pd 3d, and Pt 4f were characterized and are exhibited in Figure 9(c). The fitted XPS spectrum of Ni contained main peaks at 856.4, 862.3 and 874.3 eV corresponding to Ni^{2+} (Ni-O form) of Ni $2p_{3/2}$, Ni^{2+} (Ni-(OH)₂ form) of Ni $2p_{3/2}$ and Ni^{2+} (Ni-O form) of Ni $2p_{1/2}$, respectively. The appearance of these peaks indicated the major presence of the Ni^{2+} form in the as-synthesized Ni_1/T_{400} sample. The two small satellite peaks of both Ni $2p_{3/2}$ and Ni $2p_{1/2}$, observed at a binding energy of around 853.7 and 871.6 eV, respectively, indicated the partial existence of the metallic Ni form (Ni^0) in the Ni_1/T_{400} .

Meanwhile, the main chemical state of Au in the Au₁/T₄₀₀ photocatalyst was the metallic form (Au⁰), as shown by the presence of the two main fitting peaks of Au 4f_{5/2} (87.5 eV) and Au 4f_{7/2} (83.9 eV). The small shoulder peaks with the higher BE of Au 4f_{5/2} and Au 4f_{7/2} were assigned to the presence of the Au²⁺ form, but it was present at a trivial content. Likewise, in the Pt₁/T₄₀₀ and Pd₁/T₄₀₀ photocatalysts, the decorated metal NPs mainly existed in the metallic form on the surface of those prepared catalysts; Pd⁰ of Pd 3d_{3/2} (340.7 eV) and Pd⁰ of Pd 3d_{5/2} (335.4 eV) for the Pd₁/T₄₀₀ photocatalyst and Pt⁰ of Pt 4f_{5/2} (74.5 eV) and Pt⁰ of Pt 4f_{7/2} (71.1 eV) for the Pt₁/T₄₀₀ photocatalyst. The forms of decorated metal NPs on the surface of the M₁/T₄₀₀ photocatalysts are summarized in Table 3. The predominant presence of Au⁰, Pd⁰ or Pt⁰ compared with Ni²⁺ could be attributed to the property of these noble metals that are less susceptible to oxidation by atmospheric oxygen, while the transition metal is more susceptible and is oxidized to Ni²⁺. The presence of these metallic states are expected to act as the reactive sites and provide much more active sites than their ionic states [48].

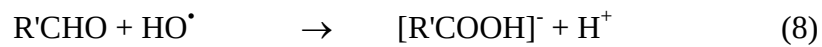
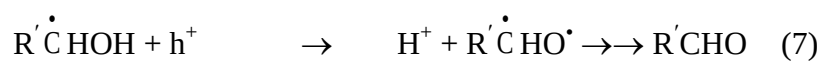
Figure 9.

Figure 10 shows the photocatalytic activity of the M₁/T₄₀₀ photocatalysts for the simultaneous H₂ production and pollutant reduction from the biodiesel wastewater, using the 3.3-fold dilution of the acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 3.10, catalyst loading of 4 g/L, light intensity of 5.93 mW/cm² and reaction time of 4 h. The parent T₄₀₀ photocatalyst reduced the COD, BOD and oil & grease levels in the biodiesel wastewater by around 27.9, 77.6 and 51.0%, respectively, (Figure 10(a)). The decoration of Ni, Au, Pt or Pd NPs on the T₄₀₀ did not significantly improve the photocatalytic activity of T₄₀₀ in terms of the COD, BOD and oil & grease reduction, with their reduction being 12.1 - 29.1%, 75.3 - 78.8% and 33.4 - 4.3%, respectively. However, they did enhance the H₂ production rate above that of the T₄₀₀ photocatalyst from both deionized water and biodiesel wastewater (Figure 10(b)), which was probably due to their short E_{bg} that can harvest a wide spectrum of irradiated light. In addition, the decorated metals enhanced the e⁻ - h⁺ separation at the interface between the semiconductor and decorated metal, and/or functioned as the co-catalyst for H₂ evolution [49].

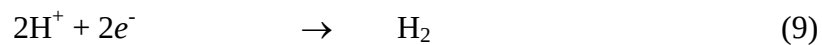
A higher H₂ production rate was achieved in biodiesel wastewater than deionized water was probably due to the presence of organic compounds that acted as electron donors resulting in different H₂ production reactions. That is, the H₂ production from the deionized water might originate from conventional water splitting reactions (Eqs. (2) and (3)), while that from biodiesel wastewater came from both water splitting and photocatalytic oxidation of organic compounds (Eqs. (4)–(9)) [50]. The organic substances in biodiesel wastewater can act as a sacrificial electron donors to rapidly remove the photogenerated h⁺, hydroxyl radicals and/or photo-generated oxygen in an irreversible fashion, thereby alleviating the e⁻ - h⁺ recombination and/or H₂ - O₂ back reaction [3].



Photocatalytic oxidation



The H⁺ produced from Eq.(8) can react with the excited e⁻ to form H₂;



where the RCH₂OH and R'CH₂OH are denoted as the organic substances in the wastewater.

Among the M₁/T₄₀₀ photocatalysts, the photocatalytic H₂ production from both deionized water and biodiesel wastewater were ranked in the order of Pt₁/T₄₀₀ > Pd₁/T₄₀₀ > Au₁/T₄₀₀ > Ni₁/T₄₀₀. Considering the properties of these photocatalysts, listed in Tables 2 and 3, it was noticed that the trend in all their properties, including the BET surface area, size of decorated metal NPs, E_{bg} and the defective structure did not relate to the observed H₂ production rates. This could suggest that all the above photocatalyst properties did not alone play a crucial role on the simultaneous H₂ production and

pollutant reduction. As mentioned in the literature, another possible factor that might affect the photocatalytic activity of the metal-decorated TiO₂ is the work functions [51]. Theoretically, any metal-decorated TiO₂ that exhibits a large difference in the work function between the decorated metal NPs and the parent TiO₂ can initiate a high Schottky barrier at the decorated-metal and TiO₂ interface [20], causing an efficient e⁻ - h⁺ separation [51], which can prolong the lifetime of e⁻ - h⁺ pairs and consequently positively affect the photocatalytic activity. In our case, the relative work functions of Ni, Au, Pd and Pt and T₄₀₀ are 0.8, 1.1, 1.4 and 1.5 eV, respectively. This indicates that the height of the Schottky barrier formed at the TiO₂ surface in the presence of the decorated metal NPs can be ranked in the order of Pt₁/T₄₀₀ > Pd₁/T₄₀₀ > Au₁/T₄₀₀ > Ni₁/T₄₀₀, which, surprisingly, is consistent with the trend of H₂ production. Thus, the work function of the decorated metal NPs may play a significant role on the H₂ production rate from biodiesel wastewater.

Figure 10.

3.3 Effect of the amount of decorated Pd NPs on T₄₀₀

From the obtained results and considering the economic viewpoint as well as the photocatalytic activity, the Pd₁/T₄₀₀ photocatalyst was selected for further study because Pd is cheaper than Pt, yet Pd₁/T₄₀₀ gave almost the same photocatalytic activity for H₂ production as Pt₁/T₄₀₀. The minimization of the use of expensive noble metals would be a key priority for any industrial scale photocatalyst. To achieve a high H₂ production rate simultaneously with pollutant reduction, the effects of varying the amount (1–4 wt.%) of decorated Pd NPs on T₄₀₀ was evaluated. Figure 2(b) displayed the XRD patterns of the prepared Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts. It was evident that the main diffraction peaks of the Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts still appeared at the position of both the anatase and rutile phase structures, suggesting that all the Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts were in the mixed anatase-rutile phase. Increasing the Pd NPs content on the surface of T₄₀₀ did not significantly affect the anatase fraction and crystallinity of the parent substrate, but rather were all nearly similar at 0.8244–0.8371 and 37.0–38.7 nm, respectively, (Table 2).

The N₂ physisorption isotherms of the Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts still exhibited type IV isotherms with hysteresis loops at a high relative pressure and pore sizes distributed in a narrow range of 2–7 nm (data not shown). Their BET surface areas decreased as the Pd NPs content increased (Table 2), which was attributed to the agglomeration of Pd NPs at a high Pd content, as supported by the TEM analysis (Figure 11).

Figure 11.

With respect to the optical spectra of the Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts, shown in Figure 6(b), they possessed an absorption ability in both the UV ($\lambda < 400$ nm) and visible light regions ($\lambda > 400$ nm). The normalized absorbance increased slightly with increasing Pd NPs content from 1.0 to 4.0 wt.%, probably due to the LSPR effect of the decorated Pd NPs. However, the Tauc's plots (inset of Figure 6(b) and Table 2) revealed that increasing the decorated Pd NPs content slightly decreased the E_{bg} energy value, which was because the decorated Pd NPs can induce the formation of the Ti³⁺ defect structure, which can alter the principle electronic state position of the O2p valence orbital and the localized band bending of the O2p valence band edge maximum [52]. Figure 7(b) demonstrates the PL spectra of the Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts, where they displayed an almost flat PL spectra indicating a low rate of e⁻ - h⁺ recombination compared with the parent T₄₀₀ photocatalyst. Thus, a Pd content in the range of 1–4 wt.% had no significant effect on the e⁻ - h⁺ recombination rate.

The pollutant reduction and H₂ production from biodiesel wastewater by the Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts, using the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 3.10, catalyst loading of 4 g/L, light intensity of 5.93 mW/cm² and reaction time of 4 h, are displayed in Figure 12. All the Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts provided broadly similar COD, BOD and oil & grease reduction levels from the biodiesel wastewater at 22.7 - 30.2%, 62.8 - 73.7% and 33.4 - 57.9%, respectively (Figure 12(a)). However, the different Pd_x/T₄₀₀ photocatalysts gave different H₂ production rates from the same biodiesel wastewater (Figure 12(b)). That is, the H₂ production rate was increased from 110 to 135 mmol/h as the decorated Pd NPs content increased from 1 to 3 wt.% and then decreased to 113 mmol/h at a Pd content of 4 wt.%. It is believed that the decorated Pd can serve as

electron sink which can trap photogenerated e^- and reduce the recombination of h^+ and e^- . Moreover, the number of Schottky barriers at the interface of the decorated Pd and T_{400} could be increased as the Pd content increased between 1 - 3 wt.%, resulting in an increased photocatalytic activity [53]. However, the higher (excess) Pd content of 4 wt.% induced the accumulation of Pd NPs on the surface of parent T_{400} , preventing the light absorption capacity of the photocatalyst and scattering the incident light and so resulting in less active e^- being generated to participate the photocatalytic reaction [54, 55]. In addition, a higher Pd content (4 wt.%) than the optimum condition would serve as an $e^- - h^+$ recombination center leading to a decreased of H_2 production rate. Another possible reason is the isolation of the anatase-rutile crystallite in the presence of a high Pd content. As mentioned previously, a high content of deposited metal (*ex.* Au) created a large quantity of hotspot sites, which suppressed the photocatalytic activity by increasing the metal/rutile sites [56].

Figure 12.

The properties of the biodiesel wastewater after the photocatalytic process are summarized in Table 1. This resulted in an improvement in the biodiesel wastewater quality, as assessed from the decreased level of all the evaluated wastewater parameters (COD, BOD, oil & grease, TDS and TSS). However, some of them were still markedly higher than the acceptable values set by the Thai Government for discharge into the environment, especially the level of COD and TDS which were around 49.6- and 2.7-fold, respectively, too high. Thus, re-treatment or another physic -chemical process would be required.

Table 4 shows a comparison of the photocatalytic efficiency of the simultaneous H_2 production and pollutant reduction from this work compared to the two other reported works. This work provided a 3.04-fold lower COD reduction efficiency than a previous study using photocatalytic oxidation with mesoporous TiO_2 [30]. However, the utilized biodiesel wastewater in this study had a higher level of organic molecules, which can hinder the penetration of the incident light to the photocatalyst surface. Nevertheless, this system can achieve an extremely high H_2 production rate than the other works that

used acetic acid with a graphene-modified TiO₂ photocatalyst [31] or olive mill wastewater with mesoporous TiO₂ [30].

Table 4.

4. Conclusion

The M_x/TiO₂ photocatalysts prepared via sol-immobilization were used to produce H₂ simultaneously with pollutant reduction from biodiesel wastewater at an ambient atmosphere. The different types of decorated metal NPs (Ni, Au, Pt and Pd) and the amount of Pd NPs (1 – 4 wt.%) did not significantly affected the pollutant reduction level, as monitored in terms of the COD, BOD and oil & grease levels, but significantly affected the rate of H₂ production. The difference in the work function between the decorated metal NPs and parent TiO₂ had a seemingly more important effect on the rate of H₂ production than the BET surface area, size of decorated metal NPs, E_{bg} or the defective structure of the M₁/TiO₂ photocatalysts. Considering the economic point of view as well as the photocatalytic activity, the Pd₃/TiO₂ photocatalyst was recommended as an appropriate photocatalyst for the simultaneous H₂ production and pollutant reduction from real biodiesel wastewater, which can achieve a high rate of H₂ production (up to 135 mmol/h) with a COD, BOD and oil & grease reduction of 30.3, 73.7 and 58.0 %, respectively.

Acknowledgments

The authors thank the TRF-CHE Research Career Development Grant (RSA5980015) and the CU Graduate School Thesis Grant, Chulalongkorn University.

References

- [1] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, The US Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catalysis today*, 120 (2007) 246-256.
- [2] S. Dutta, A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1148-1156.
- [3] D.I. Kondarides, V.M. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions, *Catalysis Letters*, 122 (2008) 26-32.
- [4] N. Strataki, V. Bekiari, D.I. Kondarides, P. Lianos, Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 184-189.
- [5] J.R. Rostrup-Nielsen, Fuels and energy for the future: the role of catalysis, *Catalysis reviews*, 46 (2004) 247-270.
- [6] T. Riis, E.F. Hagen, P.J. Vie, Ø. Ulleberg, Hydrogen production and storage—R&D priorities and gaps, IEA Hydrogen Implementing Agreement (HIA), International Energy Agency (IEA), Paris, (2006).
- [7] R.D. Cortright, R. Davda, J.A. Dumesic, Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, in: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, pp. 289-292.
- [8] G. Deluga, J. Salge, L. Schmidt, X. Verykios, Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming, *Science*, 303 (2004) 993-997.
- [9] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 171-179.
- [10] A. Mills, S.-K. Lee, Platinum group metals and their oxides in semiconductor photosensitisation, *Platinum metals review*, 47 (2003) 2-12.

- [11] M. Jalalah, M. Faisal, H. Bouzid, A.A. Ismail, S.A. Al-Sayari, Dielectric and photocatalytic properties of sulfur doped TiO₂ nanoparticles prepared by ball milling, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3351-3356.
- [12] V.M. Daskalaki, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Production of peroxide species in Pt/TiO₂ suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming, *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 433-439.
- [13] Z. Lin, X. Wang, J. Liu, Z. Tian, L. Dai, B. He, C. Han, Y. Wu, Z. Zeng, Z. Hu, On the role of localized surface plasmon resonance in UV-Vis light irradiated Au/TiO₂ photocatalysis systems: pros and cons, *Nanoscale*, 7 (2015) 4114-4123.
- [14] Z. Ghasemi, H. Younesi, A.A. Zinatizadeh, Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology, *Chemosphere*, 159 (2016) 552-564.
- [15] Y. Li, G. Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂, *Applied Catalysis A: General*, 214 (2001) 179-185.
- [16] Q. Tay, X. Liu, Y. Tang, Z. Jiang, T.C. Sum, Z. Chen, Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO₂ nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 14973-14982.
- [17] Q. Wang, J. Lian, Y. Bai, J. Hui, J. Zhong, J. Li, N. An, J. Yu, F. Wang, Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO₂ with different crystal structures, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40 (2015) 418-423.
- [18] A. Beltram, I. Romero-Ocana, J.J.D. Jaen, T. Montini, P. Fornasiero, Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO₂ polymorphs for sustainable hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 518 (2016) 167-175.

- [19] S.-i. Fujita, H. Kawamori, D. Honda, H. Yoshida, M. Arai, Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: effects of preparation and reaction conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 818-824.
- [20] Z.H. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M= Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 355-367.
- [21] A.G. Dosado, W.-T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, G.I. Waterhouse, Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production in alcohol–water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors, *Journal of Catalysis*, 330 (2015) 238-254.
- [22] L. Clarizia, G. Vitiello, D.K. Pallotti, B. Silvestri, M. Nadagouda, S. Lettieri, G. Luciani, R. Andreozzi, P. Maddalena, R. Marotta, Effect of surface properties of copper-modified commercial titanium dioxide photocatalysts on hydrogen production through photoreforming of alcohols, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 28349-28362.
- [23] J. Kennedy, H. Bahruji, M. Bowker, P.R. Davies, E. Bouleghlimat, S. Issarapanacheewin, Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcohols, and saccharides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356 (2018) 451-456.
- [24] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catalysis Today*, 124 (2007) 94-102.
- [25] Y. Li, G. Lu, S. Li, Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy, *Chemosphere*, 52 (2003) 843-850.
- [26] Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂, *Chemosphere*, 63 (2006) 1312-1318.

- [27] J. Kim, Y. Park, H. Park, Solar hydrogen production coupled with the degradation of a dye pollutant using TiO₂ modified with platinum and nafion, *International Journal of Photoenergy*, 2014 (2014).
- [28] M.I. Badawy, M.E. Ali, M.Y. Ghaly, M.A. El-Missiry, Mesoporous simonkolleite–TiO₂ nanostructured composite for simultaneous photocatalytic hydrogen production and dye decontamination, *Process Safety and Environmental Protection*, 94 (2015) 11-17.
- [29] J. Wang, D. Zhang, J. Deng, S. Chen, Fabrication of phosphorus nanostructures/TiO₂ composite photocatalyst with enhancing photodegradation and hydrogen production from water under visible light, *Journal of colloid and interface science*, 516 (2018) 215-223.
- [30] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, M.E. Ali, Photocatalytic hydrogen production over nanostructured mesoporous titania from olive mill wastewater, *Desalination*, 267 (2011) 250-255.
- [31] Q. Zhang, D.D. Zheng, L.S. Xu, C.-T. Chang, Photocatalytic conversion of terephthalic acid preparation wastewater to hydrogen by graphene-modified TiO₂, *Catalysis Today*, 274 (2016) 8-14.
- [32] S. Preechajarn, P. Prasertsri, Thailand Bio-Fuels Annual 2016; USDA Foreign Agricultural Service, (2016).
- [33] P. Jaruwat, S. Kongjao, M. Hunsom, Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 531-537.
- [34] P. Pansa-Ngat, T. Jedsukontorn, M. Hunsom, Simultaneous H₂ production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO₂ photocatalysts, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78 (2017) 386-394.
- [35] P. Pansa-Ngat, T. Jedsukontorn, M. Hunsom, Optimal Hydrogen Production Coupled with Pollutant Removal from Biodiesel Wastewater Using a Thermally Treated TiO₂ Photocatalyst (P25): Influence of the Operating Conditions, *Nanomaterials*, 8 (2018) 96.
- [36] L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, APHA American Public Health Association, 1998.

- [37] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe, Biodiesel analytical methods, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, (2004) 37-47.
- [38] A. International, ASTM D 664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, in.
- [39] W. Pitakpoolsil, M. Hunsom, Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics, Journal of environmental management, 133 (2014) 284-292.
- [40] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol–gel-synthesized TiO₂ photocatalysts, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 16151-16157.
- [41] F.-F. Wang, S. Shao, C.-L. Liu, C.-L. Xu, R.-Z. Yang, W.-S. Dong, Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 264 (2015) 336-343.
- [42] A. Naldoni, F. Riboni, M. Marelli, F. Bossola, G. Ulisse, A. Di Carlo, I. Piš, S. Nappini, M. Malvestuto, M.V. Dozzi, Influence of TiO₂ electronic structure and strong metal–support interaction on plasmonic Au photocatalytic oxidations, Catalysis Science & Technology, 6 (2016) 3220-3229.
- [43] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 4212-4217.
- [44] G. De, C. Rao, Au–Pt alloy nanocrystals incorporated in silica films, Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 891-894.
- [45] M.C. Mathpal, A.K. Tripathi, P. Kumar, V. Agrahari, M.K. Singh, A. Agarwal, Distortion induced band gap and phase transformation in Ti_x Ag (1– x) O₂ system, Chemical Physics Letters, 614 (2014) 162-166.
- [46] A. Alghannam, C.L. Muhich, C.B. Musgrave, Adatom surface diffusion of catalytic metals on the anatase TiO₂ (101) surface, Physical Chemistry Chemical Physics, 19 (2017) 4541-4552.

- [47] K.-S. Yang, Y.-R. Lu, Y.-Y. Hsu, C.-J. Lin, C.-M. Tseng, S.Y.H. Liou, K. Kumar, D.-H. Wei, C.-L. Dong, C.-L. Chen, Plasmon-Induced Visible-Light Photocatalytic Activity of Au Nanoparticle-Decorated Hollow Mesoporous TiO₂: A View by X-ray Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 6955-6962.
- [48] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li, Synthesis of titania-supported platinum catalyst: the effect of pH on morphology control and valence state during photodeposition, *Langmuir*, 20 (2004) 9329-9334.
- [49] K. Shimura, H. Yoshida, Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2467-2481.
- [50] M.d.O. Melo, L.A. Silva, Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (2011) 1399-1406.
- [51] Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama, The function of metals in metal-compounded semiconductor photocatalysts, *Chemical physics letters*, 106 (1984) 128-131.
- [52] M. Rodríguez, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, *Universitat de Barcelona*, 2003.
- [53] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6484-6491.
- [54] J.B. Zhong, Y. Lu, W.D. Jiang, Q.M. Meng, X.Y. He, J.Z. Li, Y.Q. Chen, Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 1632-1635.
- [55] K.H. Leong, H.Y. Chu, S. Ibrahim, P. Saravanan, Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity, *Beilstein journal of nanotechnology*, 6 (2015) 428.

- [56] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I. Waterhouse, Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol–water mixtures, *Journal of catalysis*, 305 (2013) 307-317.

Table 1. Properties of the biodiesel wastewater.

Property	Thai standard	Raw biodiesel wastewater	Pretreated biodiesel wastewater ^a	Treated biodiesel wastewater ^b
pH	5.5 – 9.0	4.71 ± 0.01	2.32 ± 0.01	3.28 ± 0.07
Soap (wt.%)		62.92 ± 0.24	36.02 ± 1.00	11.03 ± 0.09
FFA (wt.%)		0.98 ± 0.18	7.64 ± 0.10	2.21 ± 0.01
COD (mg/L)	≤ 400	86,217 ± 4206	80,142 ± 1300	19,856 ± 4,189
BOD (mg/L)	≤ 60	646 ± 79	188 ± 92	6.0 ± 4.0
Oil & grease (mg/L)	≤ 15	739 ± 145	365 ± 60	84 ± 16
TDS (mg/L)	≤ 3,000	16,252 ± 1,608	21,274 ± 3620	7,995 ± 85
TSS	≤ 150	1,522 ± 143	1,388 ± 263	30 ± 24.9

^a Pretreated by acidification with H₂SO₄ to a pH of around 2.5

^b Treated by photocatalytic reaction with TiO₂ dosage of 4.0 g/L, UV light intensity of 5.93 mW/cm² and irradiation time of 4 h

Table 2. Properties of the parent T₄₀₀ and M/T₄₀₀ photocatalysts.

Photocatalyst	Anatase fraction ^a	TiO ₂ crystallite size (nm)	Metal loading (wt. %)	BET surface (m ² /g)	Size of decorated metal NPs (nm) ^b	<i>E_{bg}</i> (eV)
T ₄₀₀	0.8383	36.4		88.87		3.32
Ni ₁ /T ₄₀₀	0.8352	35.2	0.92 ± 0.07	64.75	15.5 ± 5.87	3.08
Au ₁ /T ₄₀₀	0.8377	37.3	1.16 ± 0.13	75.73	6.52 ± 3.93	3.06
Pt ₁ /T ₄₀₀	0.8363	37.1	1.06 ± 0.14	71.17	5.66 ± 2.10	3.08
Pd ₁ /T ₄₀₀	0.8371	37.3	0.92 ± 0.07	76.90	12.34 ± 4.91	3.06
Pd ₂ /T ₄₀₀	0.8313	37.0	2.09 ± 0.12	70.00	13.79 ± 4.53	3.04
Pd ₃ /T ₄₀₀	0.8282	37.9	2.94 ± 0.15	64.90	15.68 ± 6.93	3.02
Pd ₄ /T ₄₀₀	0.8244	38.7	4.05 ± 0.21	62.73	16.69 ± 5.87	3.01

Table 3. Defective structure and chemical states content of the decorated metal NPs of the parent T_{400} and M_1/T_{400} photocatalysts.

Photocatalyst	Ti^{3+}/Ti^{4+}	Chemical state of decorated metal NPs (%)		
		M^0	M^{2+}	M^{3+}
T_{400}	0.0919	-	-	-
Ni_1/T_{400}	0.0904	5.48	94.52	-
Au_1/T_{400}	0.0858	83.98	16.02	-
Pt_1/T_{400}	0.0872	63.19	19.26	17.55
Pd_1/T_{400}	0.1270	81.76	18.24	-

Table 4. Photocatalytic efficiency, in terms of the simultaneous H₂ production and pollutant reduction from wastewater.

Author	Wastewater	Photocatalyst	H ₂ production (mmol/h)	COD		BOD		TOC		Oil & grease	
				Initial	Reduction	Initial	Reduction	Initial	Reduction	Initial	Reduction
				(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)
Badawy et al. [30]	Olive mill wastewater	Mesoporous TiO ₂	19.0	8410	92.0						
Zhang et al. [31]	Acetic acid wastewater	Graphene-modified TiO ₂	0.42					10,600	np ^a		
This work	Biodiesel wastewater	Pd ₃ /T ₄₀₀	135.1	25,460 ± 688	30.3	25 ± 5	73.7			200 ± 24	58.0

^aNot reported

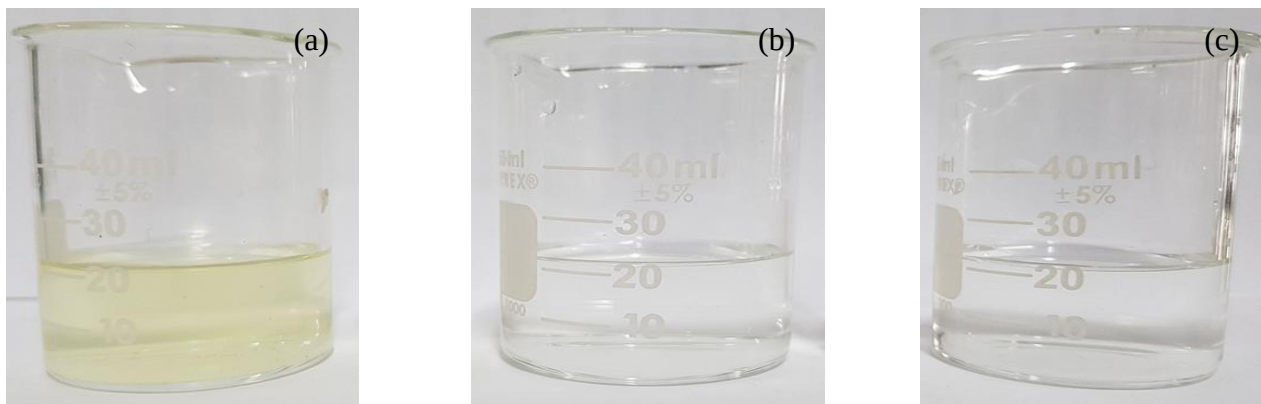


Figure 1. Visual appearance of the (a) fresh biodiesel wastewater, (b) 3.3-fold dilution of acid-pretreated biodiesel wastewater and (c) treated biodiesel wastewater.

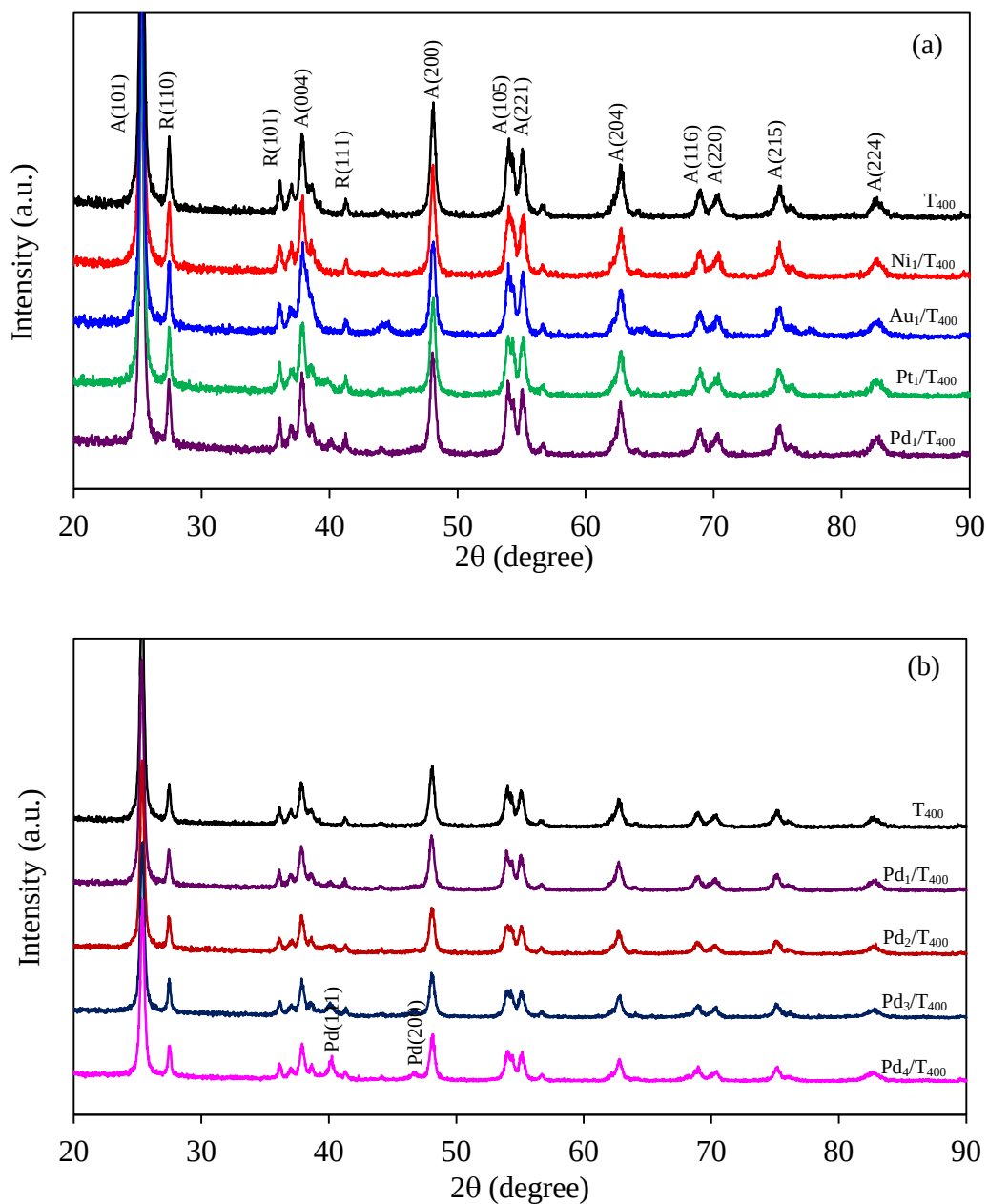


Figure 2. Representative XRD patterns of the (a) M_1/T_{400} and (b) Pd_x/T_{400} photocatalysts.

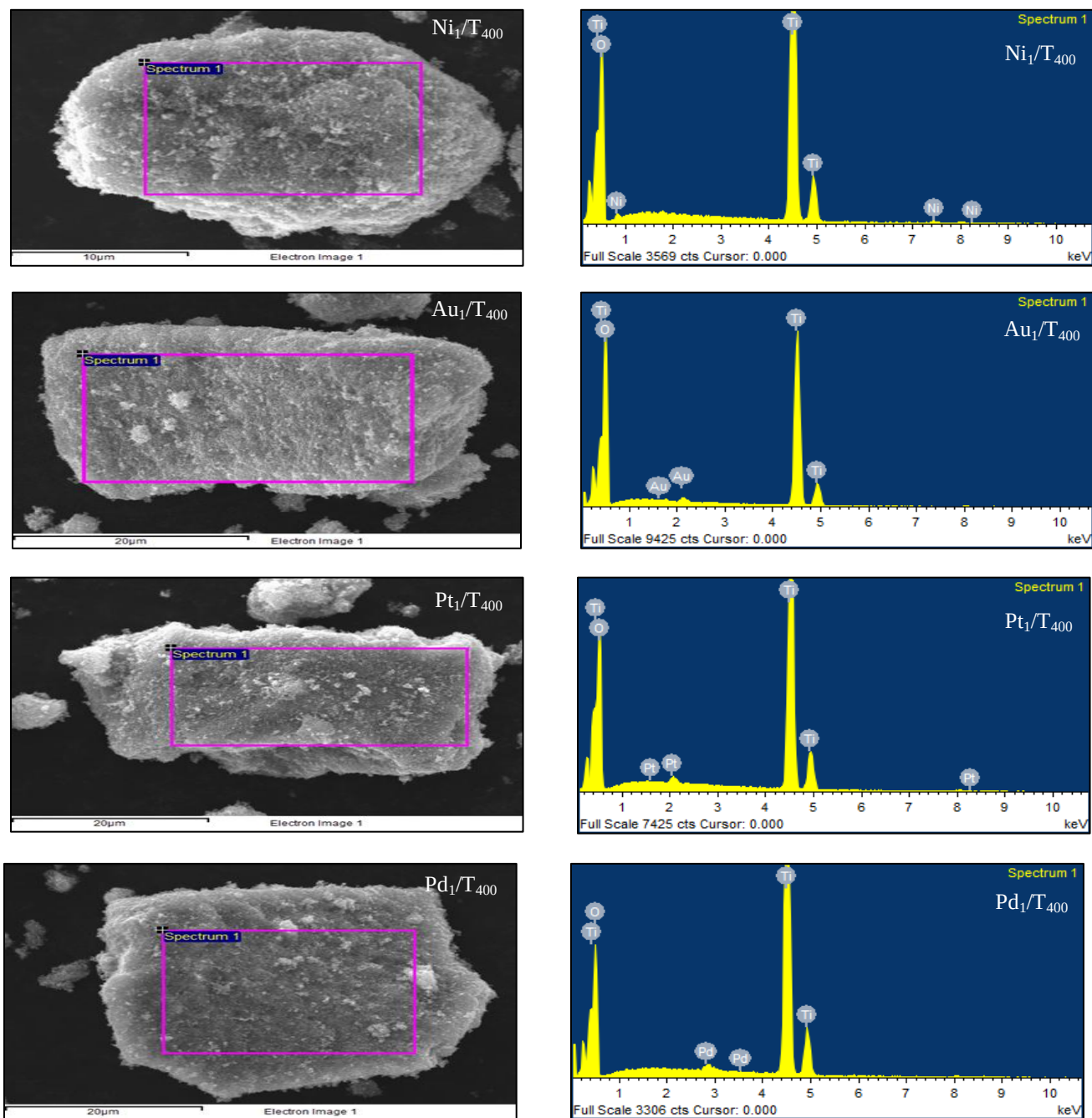


Figure 3. Representative (Left) SEM images and (Right) EDX spectra (from the box shown in the left panel) of the $\text{M}_1/\text{T}_{400}$ photocatalysts.

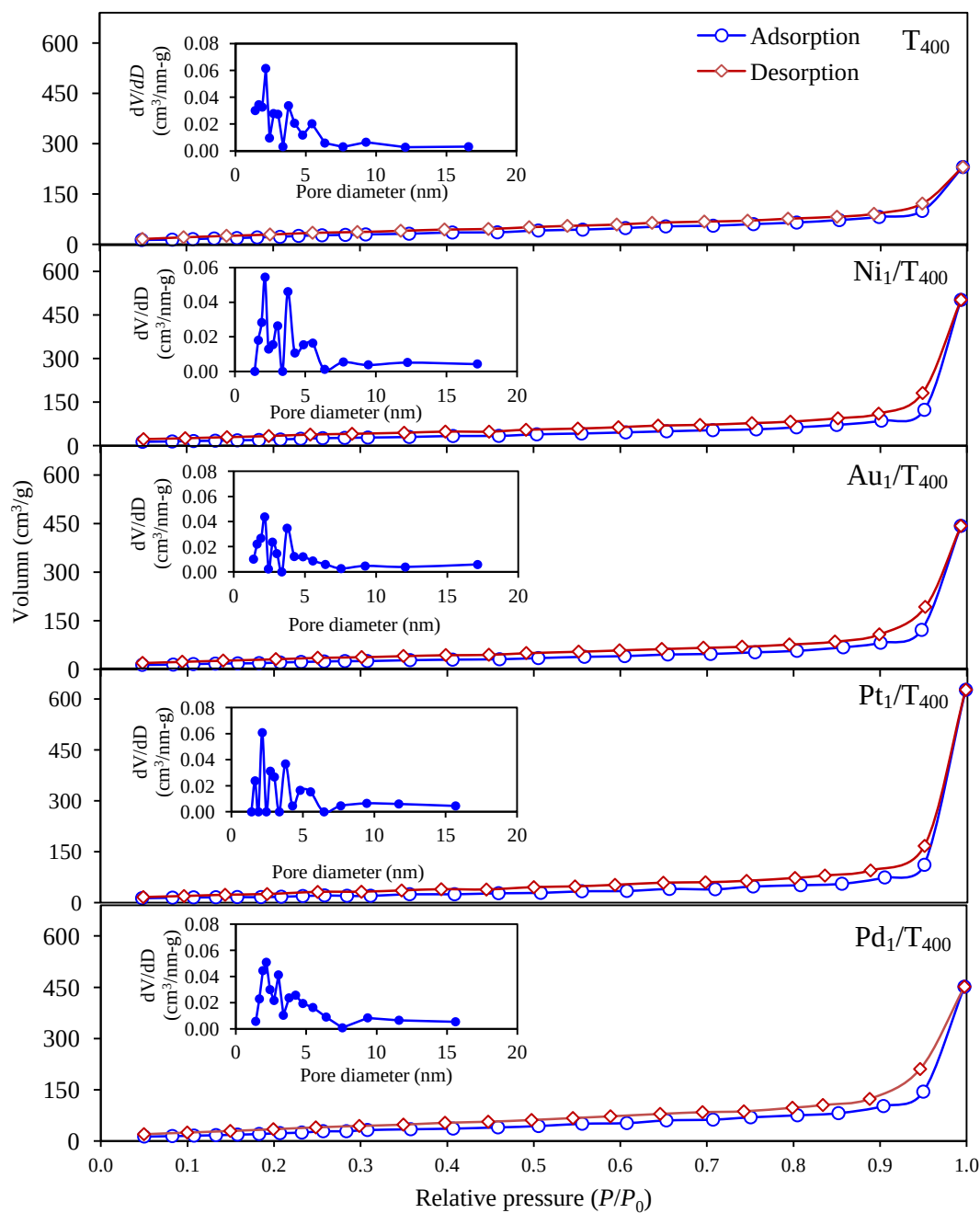


Figure 4. Representative N₂ physisorption isotherms and pore size distribution of the parent T₄₀₀ and M₁/T₄₀₀ photocatalysts.

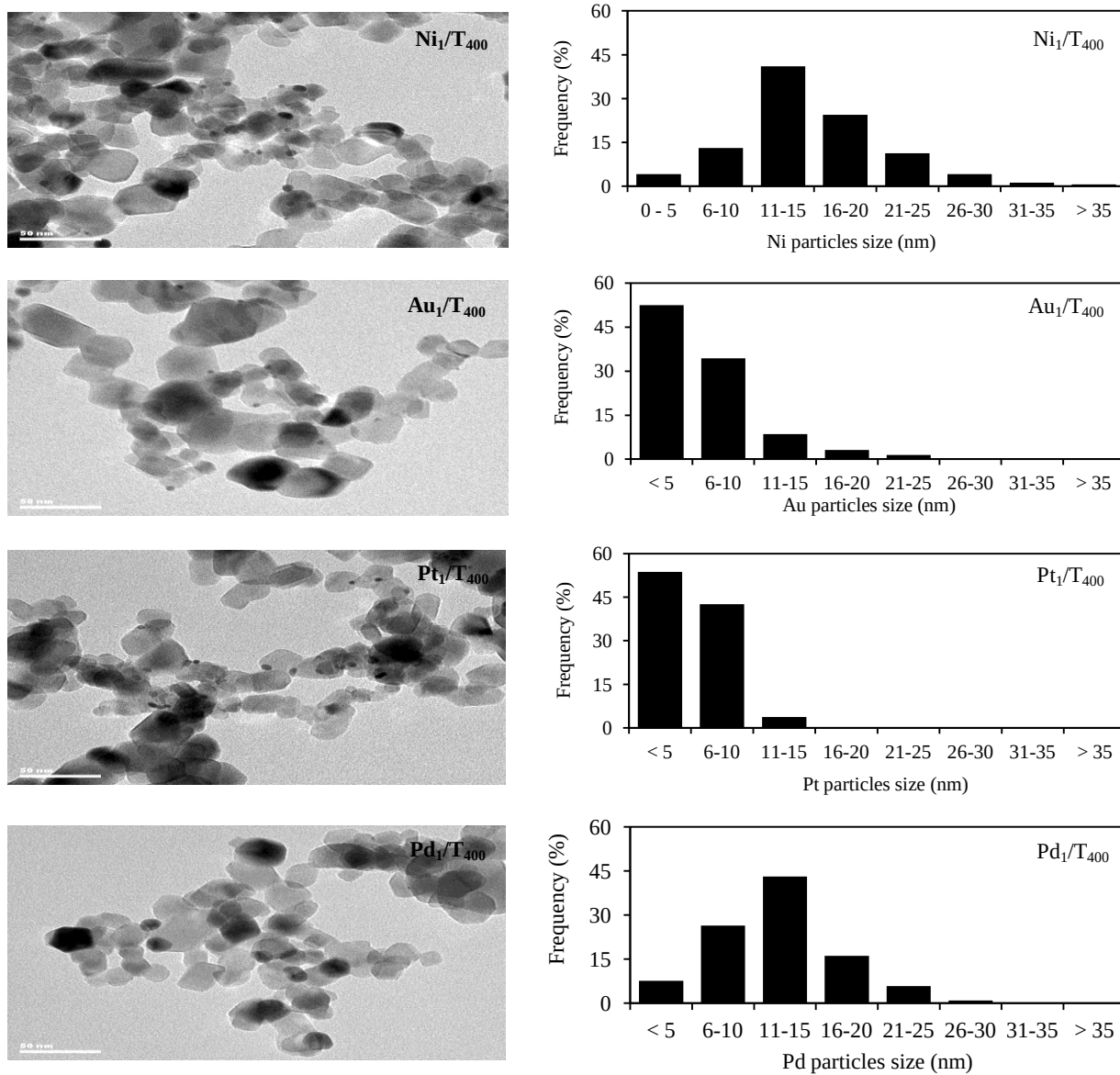


Figure 5. (Left) representative (250,000 $\times$ magnification) TEM images of the as-prepared $\text{M}_1/\text{T}_{400}$ photocatalysts with (Right) the derived metal NPs size distribution.

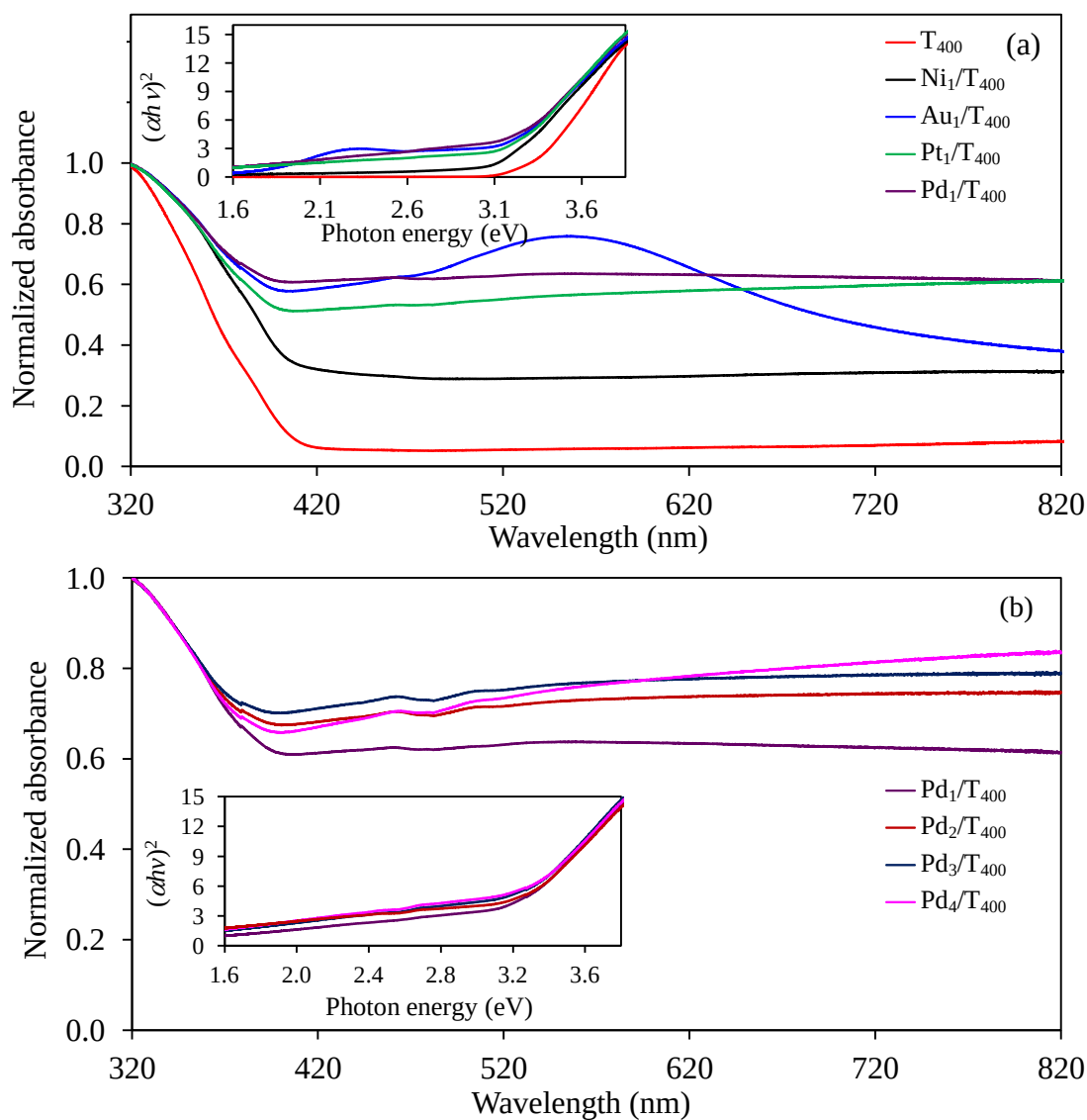


Figure 6. Representative UV-visible spectra and the dependence of $(\alpha h\nu)^2$ on the photon energy of the (a) M_1/T_{400} and (b) Pd_x/T_{400} photocatalysts.

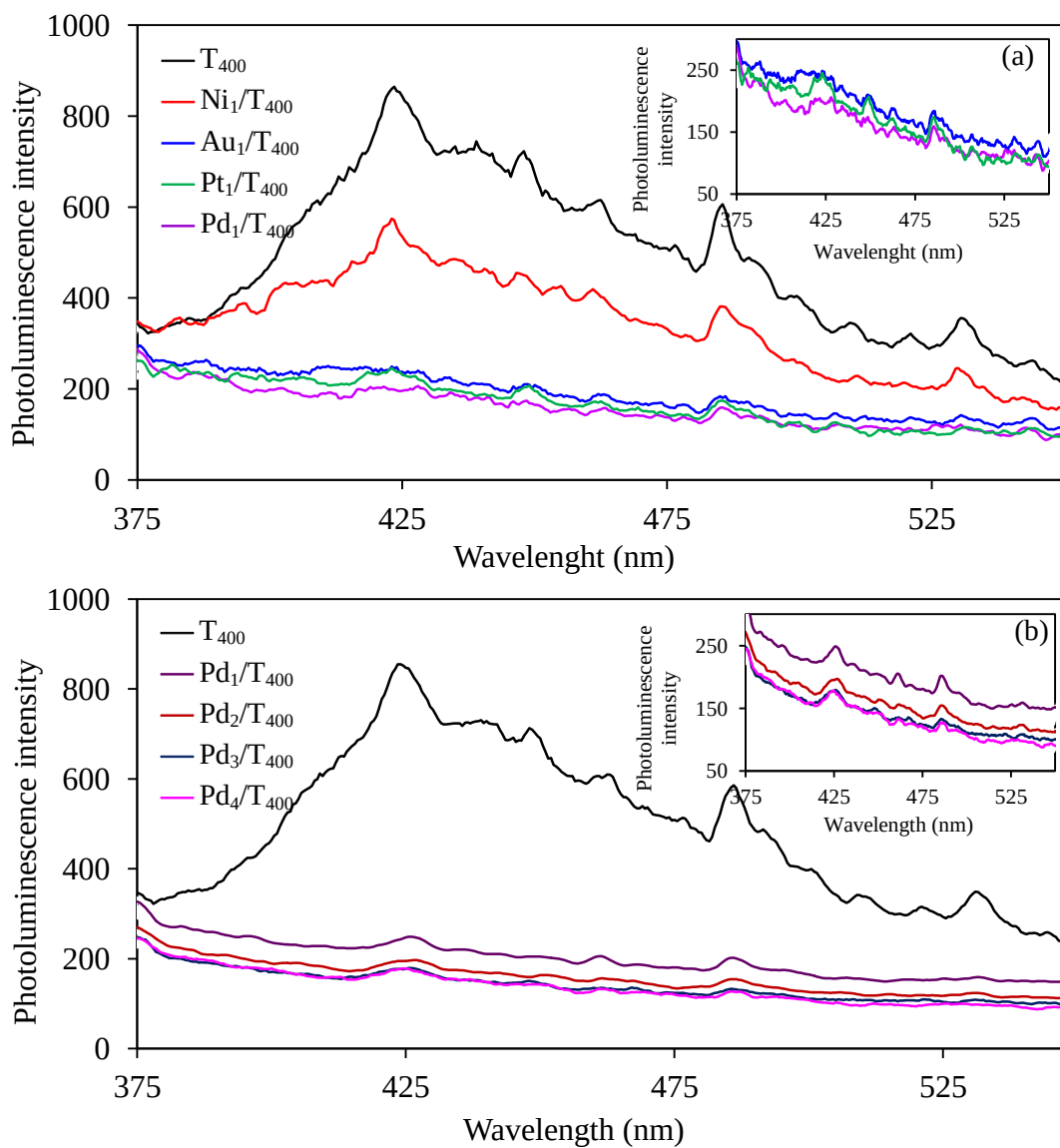


Figure 7. Representative photoluminescence spectral distribution of the (a) M_1/T_{400} and (b) Pd_x/T_{400} photocatalysts.

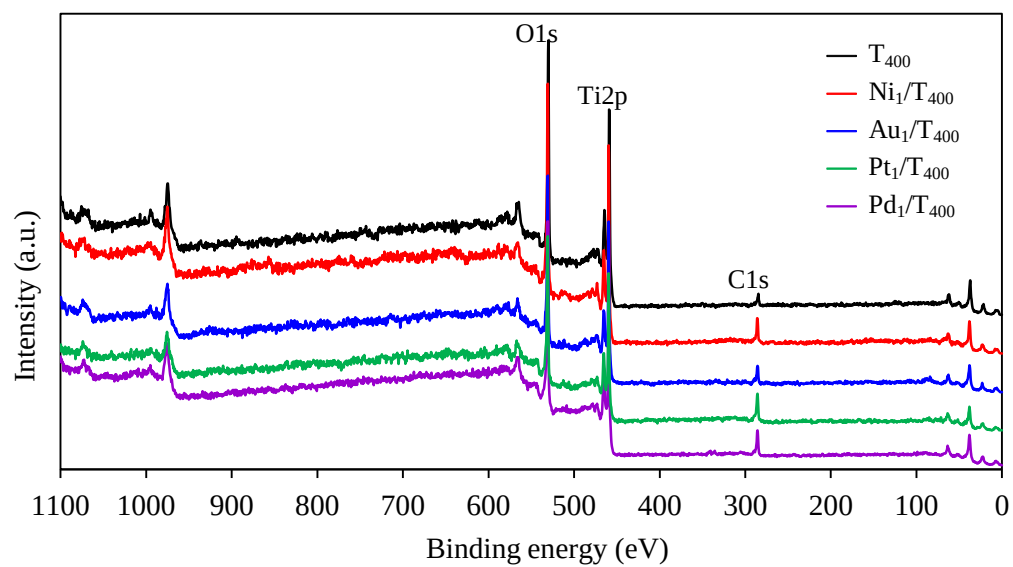


Figure 8. Representative survey XPS spectra of the parent T_{400} and M_1/T_{400} photocatalysts.

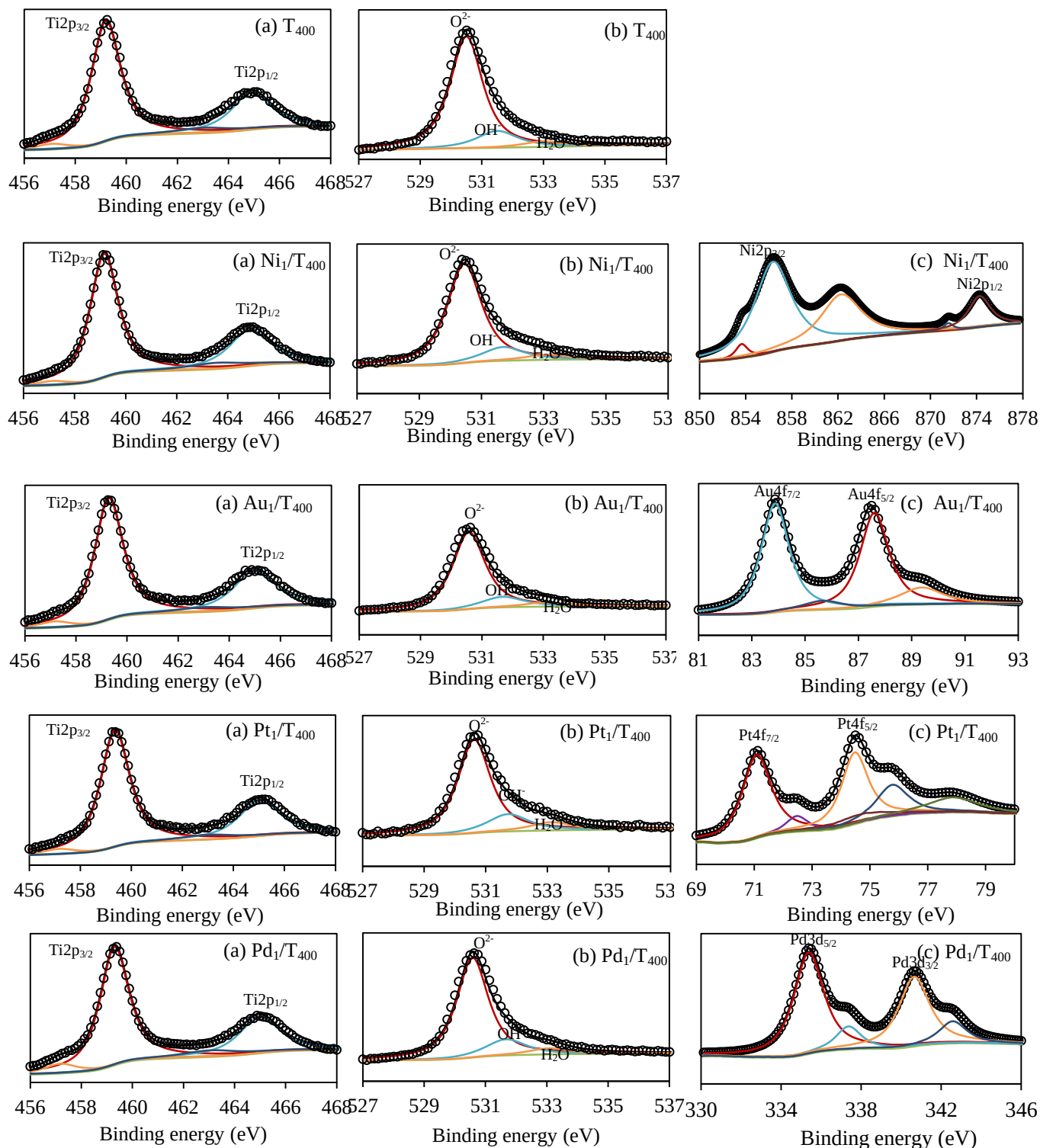


Figure 9. Representative HR-XPS spectra of the (a) $Ti2p$, (b) $O1s$ and (c) decorated metal NPs of the parent T_{400} and M_1/T_{400} photocatalysts.

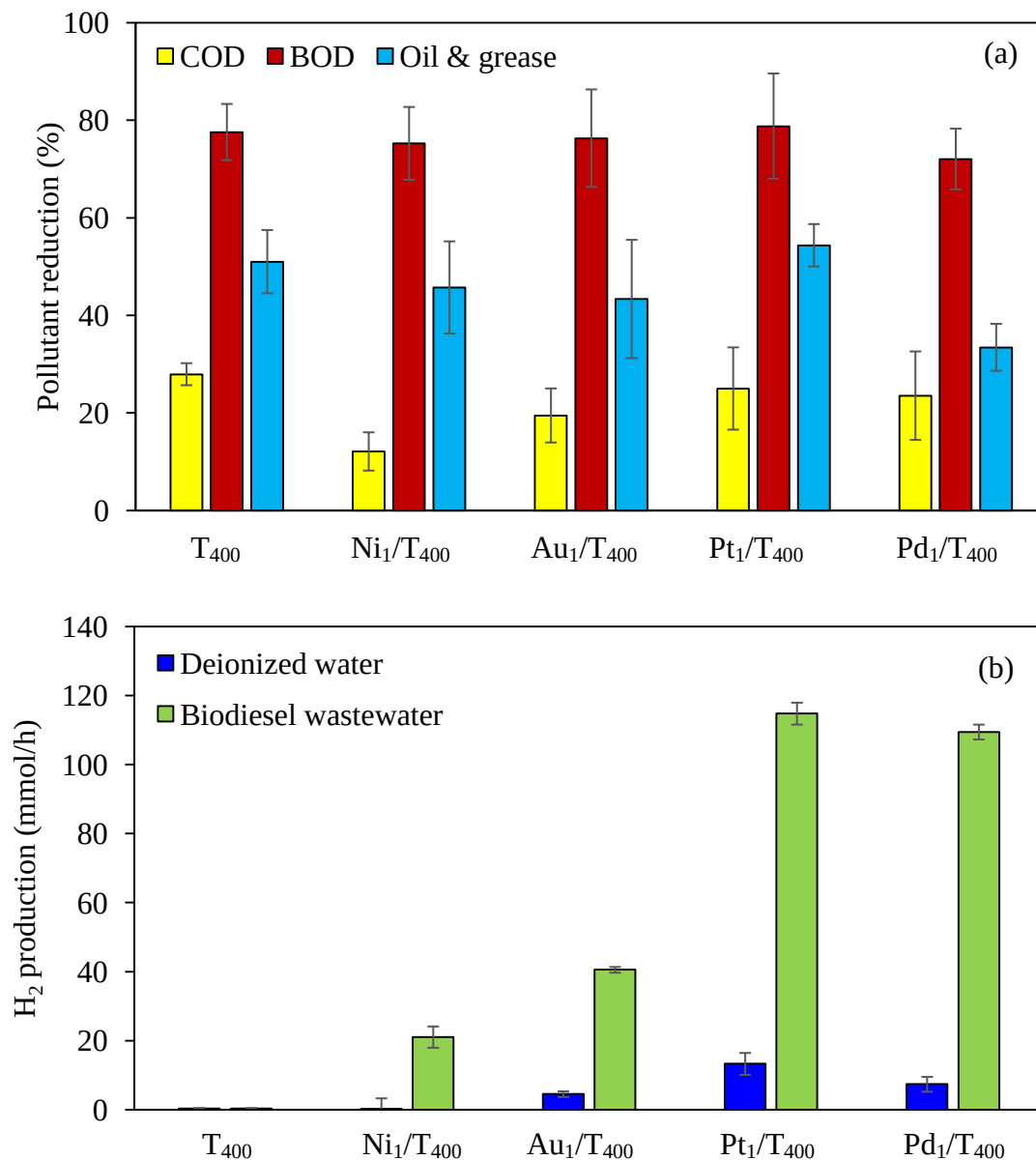


Figure 10. (a) Pollutant reduction and (b) H₂ production level from biodiesel wastewater with the M₁/T₄₀₀ photocatalysts at 4.0 g/L and a light intensity of 5.93 mW/cm² for 4 h.

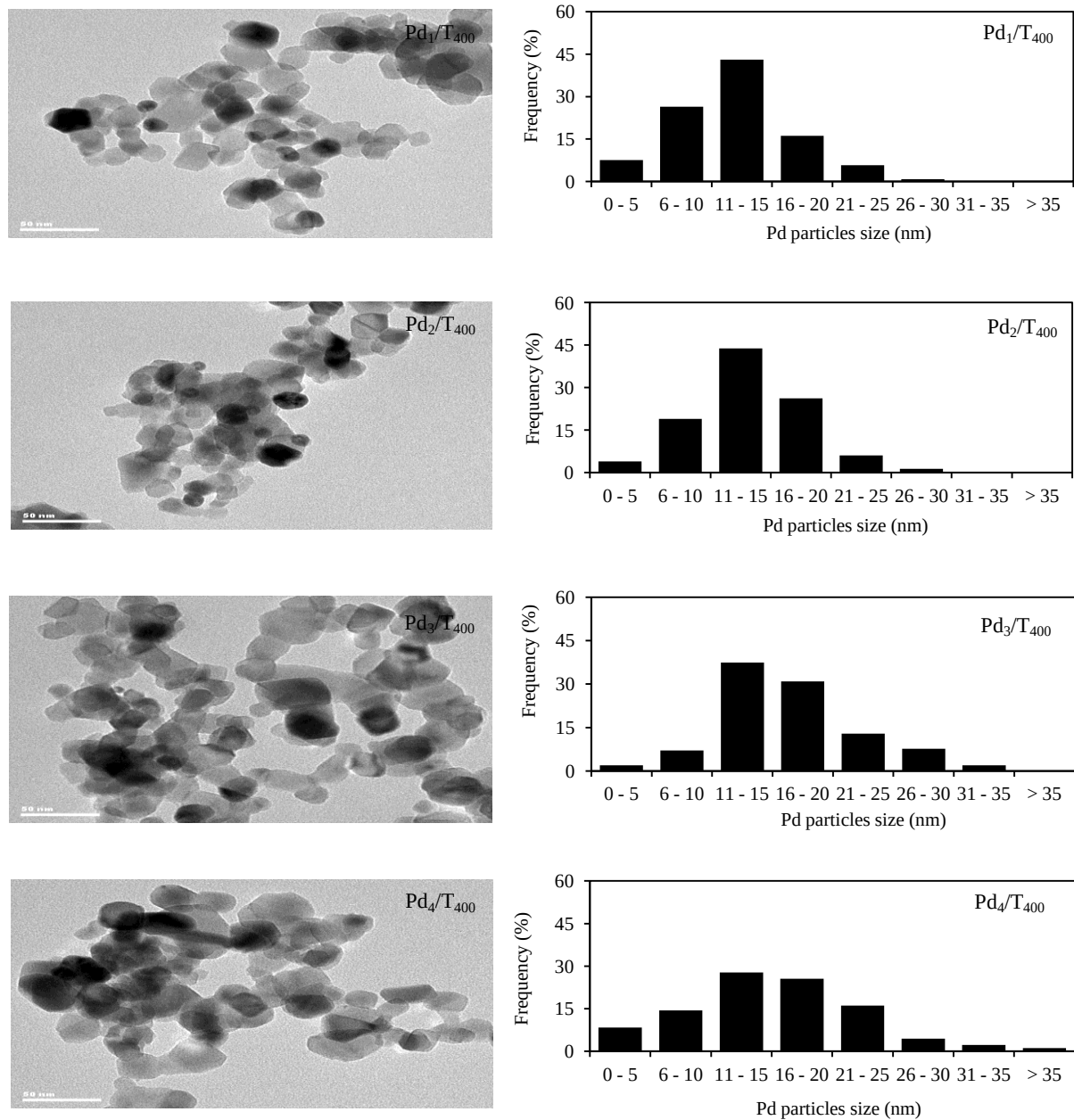


Figure 11. (Left) Representative TEM images (250,000 $\times$ magnification) of the $\text{Pd}_x/\text{T}_{400}$ photocatalysts and (Right) their deduced Pd metal NPs size distribution.

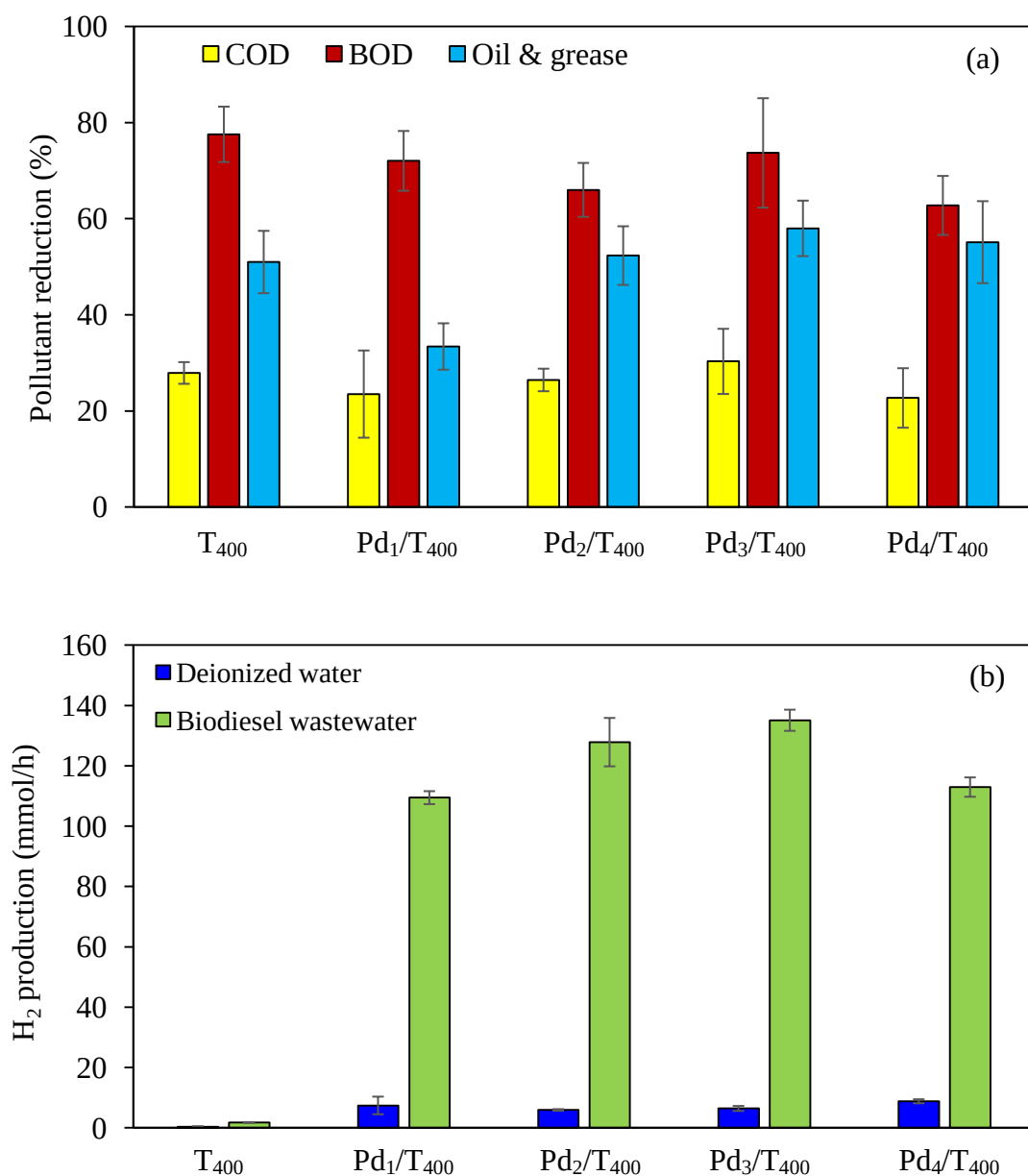


Figure 12. Variation in the (a) pollutant reduction and (b) H_2 production levels from biodiesel wastewater using the Pd_x/T_{400} photocatalysts at 4.0 g/L with a light intensity of 5.93 mW/cm² and irradiation for 4 h.