

การผลิตไฮโดรเจนและการขจัดสารมลพิษจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกัน
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ที่เจือด้วยโลหะ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND POLLUTANT REMOVAL FROM
BIODIESEL WASTEWATER USING METAL-DOPED TiO₂ PHOTOCATALYST



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2018
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตไฮโดรเจนและการขจัดสารมลพิษจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไปโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ที่เจือด้วยโลหะ
โดย	นายเพชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิริลักษณ์ เจียรากร)

พชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์ : การผลิตไฮโดรเจนและการขจัดสารมลพิษจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ที่เจือด้วยโลหะ. (SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND POLLUTANT REMOVAL FROM BIODIESEL WASTEWATER USING METAL-DOPED TiO_2 PHOTOCATALYST) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.มะลิ หุ่นสม

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ โดยใช้ น้ำเสียที่เจือจาก 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 องศาเซลเซียส) ส่วนแรกเป็นการศึกษาชนิดของโลหะ (Au Pt Pd และ Ni) ที่เจือลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (M_1/T_{400}) พบว่าชนิดของโลหะไม่ส่งผลต่อการลดค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ส่งผลต่อการผลิตไฮโดรเจน โดยกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเรียงได้ดังนี้ $\text{Pt}_1/T_{400} > \text{Pd}_1/T_{400} > \text{Au}_1/T_{400} > \text{Ni}_1/T_{400}$ เนื่องจากผลของความต่างของ Work function ระหว่างโลหะเจือและตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ในส่วนที่สองเป็นการศึกษาปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม (ร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก) บนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pd_x/T_{400}) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_3/T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด โดยสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงถึง 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง และลดค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมันเท่ากับร้อยละ 31.9 81.5 และ 58.2 ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5972018423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Hydrogen production, Pollutant removal, Biodiesel wastewater,
Metal-doped T400 photocatalyst

Patsakol Prayoonpunrath : SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND
POLLUTANT REMOVAL FROM BIODIESEL WASTEWATER USING METAL-DOPED
TiO₂ PHOTOCATALYST. Advisor: Prof. Mali Hunsom, Ph.D.

This research aimed to study the simultaneous H₂ production and pollutant removal from biodiesel wastewater by the photooxidation process via metal-doped TiO₂ using wastewater with 3.3-dilution, initial pH of 3.10, photocatalyst dosage of 4 g/L, UV light intensity of 5.93 mW/cm² and irradiation time of 4 h at ambient temperature (~30°C). Firstly, the different metal nanoparticles (Au, Pt, Pd and Ni) doped on TiO₂ photocatalyst at metal content of 1 wt.% (M₁/T₄₀₀) was investigated. It was found that types of doped metal provided insignificantly for the COD, BOD and Oil & grease removal. However, the H₂ production rate was enhanced and ranked in order of Pt₁/T₄₀₀ > Pd₁/T₄₀₀ > Au₁/T₄₀₀ > Ni₁/T₄₀₀ due to the different work function between doped metal and T₄₀₀ photocatalyst. Additionally, the effect of Pd content (1 – 4 wt.%) on T₄₀₀ photocatalyst (Pd_x/T₄₀₀) was performed. The results revealed that the Pd₃/T₄₀₀ photocatalyst showed the highest photocatalytic activity for hydrogen production (135 mmol/h) and COD, BOD and Oil & grease removal of 31.9%, 81.5% and 58.2%, respectively.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2018

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์และช่วยเหลืออย่างดียิ่งจาก ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็น และข้อเสนอแนะ นอกจากนี้ยังช่วยแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ข้าพเจ้า ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ ประธานกรรมการ วิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวิไล พลุกษาทกร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิริลักษณ์ เจียรกร ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำ และ ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้ความเมตตาและเอาใจใส่แก่ข้าพเจ้าตลอดมา และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาเคมี เทคนิคที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ต่างๆ ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ นิสิตปริญญาโท-เอกทุกท่าน สำหรับความช่วยเหลือ คำปรึกษา คำแนะนำ มิตรภาพ ตลอดจนให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเพื่อ สถานที่และเครื่องมือในการทำงานวิจัย และขอขอบพระคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิจัย ทำให้การทำวิทยานิพนธ์ของ ข้าพเจ้าสำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ทุนผู้ช่วย นักวิจัยระดับปริญญาโท สำหรับเงินอุดหนุนการศึกษาและการดำเนินชีวิต

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และครอบครัว สำหรับกำลังใจ คำปรึกษา และส่งเสริมสนับสนุนข้าพเจ้าให้ประสบความสำเร็จด้วยดีตลอดมา และขอขอบคุณทุกท่านที่มีได้กล่าว นาม ณ ที่นี้ที่มีส่วนช่วยให้งานวิจัยนี้สมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

พชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 พลังงานทดแทน.....	4
2.1.1 พลังงานแสงอาทิตย์.....	4
2.1.2 พลังงานลม.....	5
2.1.3 พลังงานน้ำ.....	5
2.1.4 พลังงานไฮโดรเจน.....	5
2.1.5 พลังงานชีวมวล และเชื้อเพลิงชีวภาพ.....	5
2.2 ไบโอดีเซล.....	6
2.2.1 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	6

2.2.2	วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล	7
2.2.3	สมบัติของไบโอดีเซลและการควบคุมคุณภาพ.....	8
2.2.4	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	12
2.3	น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	13
2.4	กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง	15
2.4.1	กระบวนการโอโซนขั้นสูง	15
2.4.2	กระบวนการโฟโต-เพนตัน.....	16
2.4.3	กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	16
2.5	ไทเทเนียมไดออกไซด์	19
2.5.1	โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	19
2.5.2	กลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์.....	21
2.5.3	ข้อจำกัดของไทเทเนียมไดออกไซด์	22
2.5.4	การเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์	22
2.6	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
บทที่ 3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	29
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	29
3.1.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	29
3.1.2	การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจน	29
3.1.3	การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย.....	30
3.2	วัตถุดิบ	31
3.3	เครื่องมือและอุปกรณ์การวิจัย	31
3.3.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	31
3.3.2	การผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสีย	31
3.3.3	การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย.....	32

3.4	ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย	33
3.4.1	การบำบัดน้ำเสียขั้นต้น.....	33
3.4.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	33
3.4.3	การผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสีย	34
บทที่ 4	การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	36
4.1	สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	36
4.2	ผลของชนิดโลหะเจือ	37
4.2.1	การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง M_1/T_{400}	37
4.2.2	กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา เชิงแสง M_1/T_{400}	49
4.3	ผลของปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม	52
4.3.1	การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pd_x/T_{400}	52
4.3.2	กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา เชิงแสง Pd_x/T_{400}	58
4.4	ผลของเวลา	61
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	63
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	63
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	64
บรรณานุกรม.....		65
ภาคผนวก.....		72
ภาคผนวก ก.....		73
ภาคผนวก ข.....		80
ภาคผนวก ค.....		83
ภาคผนวก ง.....		85

ประวัติผู้เขียน..... 86



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 การใช้พลังงานทดแทนในประเทศไทย	4
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	7
ตารางที่ 2.3 สมบัติของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล	9
ตารางที่ 2.4 มาตรฐานไบโอดีเซล.....	9
ตารางที่ 2.5 มาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม	13
ตารางที่ 2.6 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์	20
ตารางที่ 4.1 ตารางสมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	36
ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}	39
ตารางที่ 4.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างบรอนซ์และสถานะออกซิเดชันของโลหะ	47
ตารางที่ 4.4 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}	53

สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1	ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล	13
ภาพที่ 2.2	แบบจำลองแถบพลังงาน.....	17
ภาพที่ 2.3	แถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด.....	17
ภาพที่ 2.4	โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ.....	19
ภาพที่ 2.5	กลไกการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลบนไทเทเนียมไดออกไซด์	21
ภาพที่ 2.6	การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างวัฏภาคอะนาเทสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ...	23
ภาพที่ 2.7	การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารกึ่งตัวนำ.....	23
ภาพที่ 2.8	การเติมไนโตรเจนในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์.....	24
ภาพที่ 2.9	การเกิดรอยต่อชอทท์กี	25
ภาพที่ 3.1	น้ำเสียจากกระบวนการล้างไบโอดีเซล (ก) น้ำเสียจากโรงงาน (ข) น้ำเสียที่บำบัดขั้นต้น ด้วยกรดซัลฟิวริก.....	31
ภาพที่ 3.2	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น.....	33
ภาพที่ 3.3	เครื่องปฏิกรณ์เชิงแสง.....	35
ภาพที่ 4.1	กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}	38
ภาพที่ 4.2	SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}	40
ภาพที่ 4.3	TEM และการแจกตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}	41
ภาพที่ 4.4	ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่ง ปฏิกิริยา M_1/T_{400}	42
ภาพที่ 4.5	(ก.) การดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ T_{auc} ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่ง ปฏิกิริยา M_1/T_{400}	43
ภาพที่ 4.6	กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ...	45

ภาพที่ 4.7 XPS ในช่วงกว้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}	46
ภาพที่ 4.8 HR-XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}	48
ภาพที่ 4.9 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) การลดลงของสารมลพิษ และ (ข) ปริมาณการผลิตไฮโดรเจน ภายใต้ภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	50
ภาพที่ 4.10 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}	53
ภาพที่ 4.11 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}	54
ภาพที่ 4.12 TEM และการแจกตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}	55
ภาพที่ 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}	56
ภาพที่ 4.14 (ก.) การดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ $Tauc$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}	57
ภาพที่ 4.15 กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}	58
ภาพที่ 4.16 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) การลดลงของสารมลพิษ และ (ข) ปริมาณการผลิตไฮโดรเจน ภายใต้ภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	59
ภาพที่ 4.17 การเปรียบเทียบภาวะ (1) ใช้แสง UV เท่ากับ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_3/T_{400} เท่ากับ 4 กรัมต่อลิตร (2) ใช้แสง UV เท่ากับ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เพียงอย่างเดียว และ (3) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_3/T_{400} เท่ากับ 4 กรัมต่อลิตร เพียงอย่างเดียว ในการผลิตไฮโดรเจนและการลดลงของสารมลพิษจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	60
ภาพที่ 4.18 ผลของเวลาในการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร	62

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากอัตราการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในประเทศไทยทำให้พลังงานทดแทนเข้ามามีบทบาทสำคัญอย่างมากต่อการพัฒนาประเทศในปัจจุบัน เพราะนอกจากจะลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศแล้ว ยังเป็นการลดการปลดปล่อยสารมลพิษสู่สิ่งแวดล้อมอีกด้วย ไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนที่ถูกพัฒนาขึ้นในประเทศไทย เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงสะอาด เผาไหม้สมบูรณ์ มีจุดวาบไฟสูง มีค่าซีเทนสูง และมีดัชนีการหล่อลื่นสูง การผลิตไบโอดีเซลมีขั้นตอนหลักคือ การเตรียมน้ำมันก่อนทำปฏิกิริยา การทำปฏิกิริยา การแยกกลีเซอรอล การล้างสิ่งปนเปื้อนออกจากไบโอดีเซล และการขจัดน้ำที่เหลือในชั้นไบโอดีเซล ในขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลจะก่อให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมาก และน้ำเสียที่เกิดขึ้นมีคุณภาพต่ำกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งจึงไม่สามารถปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมได้ การบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการดูดซับ (Adsorption) กระบวนการตกตะกอนด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrocoagulation) กระบวนการโอโซนเนชัน (Ozonation) กระบวนการโฟโต-เฟนตอน (Photo-fenton process) และกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation processes) ปัจจุบันกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงวิธีฟันทูได้รับ ความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีต้นทุนไม่สูง และนอกจากจะมีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดยังสามารถผลิตไฮโดรเจนได้พร้อมกันอีกด้วย เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากโครงสร้างมีความเสถียร ทนทานต่อการกัดกร่อน ราคาถูก และไม่เป็นพิษ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ยังไม่สูงนัก เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) ต่ำ และมีอัตราการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอนและโฮล (e^-h^+ Recombination) ที่เร็ว งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะเพิ่มกัมมันตภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตไฮโดรเจนและบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันด้วยการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเติมโลหะ เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้และลดอัตราการรวมกลุ่มกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาผลของการเจือโลหะบนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และเติมโลหะทอง (Au) แพลเลเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) และนิกเกิล (Ni) วิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ ศึกษาผลการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการบำบัดน้ำเสีย

1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์ และตรวจสอบสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย
3. วิเคราะห์สมบัติของน้ำล้างไบโอดีเซลก่อนการบำบัด ด้วยการวัดปริมาณของออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องใช้สำหรับปฏิกิริยาเคมีกับสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ (Chemical Oxygen Demand หรือซีโอดี) ปริมาณออกซิเจนที่จุลินทรีย์ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ (Biological Oxygen Demand หรือบีโอดี) และน้ำมันและไขมันในน้ำ (Oil & grease)
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเผาภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เติมโลหะทอง (Au) แพลเลเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) และนิกเกิล (Ni) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซล-อิมมوبิไลเซชัน (Sol-immobilization)
5. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่ โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ปริมาณโลหะที่ถูกเติมด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning electron microscopy – energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDS) และค่าพลังงานยึด

เหนี่ยวอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

6. ศึกษาสัมพันธภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน ภายใต้ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง วิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) ตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) และความสามารถในการลดปริมาณซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันในน้ำ
7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมในระดับห้องปฏิบัติการได้อย่างมีประสิทธิภาพ

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลังงานทดแทน

จากการขยายตัวของเศรษฐกิจอย่างต่อเนื่องทำให้มีการบริโภคทรัพยากรต่างๆ มากขึ้น ส่งผลให้ทรัพยากรทางธรรมชาติค่อยๆ หมดไป ดังนั้นจึงมีการคิดค้นและพัฒนาพลังงานหมุนเวียนขึ้นมาทดแทนเพื่อลดการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงจากต่างประเทศและยังลดต้นทุนจากการใช้เชื้อเพลิงเป็นพลังงานอีกด้วย จากนโยบายการพัฒนาพลังงานทดแทนในประเทศไทยทำให้มีการใช้พลังงานทดแทนเพิ่มขึ้นโดยจะใช้ในรูปของไฟฟ้า ความร้อน และเชื้อเพลิงชีวภาพ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การใช้พลังงานทดแทนในประเทศไทย [1]

การใช้พลังงานทดแทน	ปริมาณ (พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ)				
	2556	2557	2558	2559	2560
1. ไฟฟ้า (แสงอาทิตย์ ลม พลังน้ำ ชีวมวล ขยะ และแก๊สชีวภาพ)	1,341	1,467	1,556	2,122	2,473
2. ความร้อน (แสงอาทิตย์ ชีวมวล ขยะ และ แก๊สชีวภาพ)	5,279	5,775	6,579	7,182	7,322
3. เชื้อเพลิงชีวภาพ	1,612	1,783	1,942	1,747	1,936
เอทานอล	707	874	879	684	733
ไบโอดีเซล	905	909	1,063	1,063	1,203
รวม	8,232	9,025	10,077	11,051	11,731

พลังงานทดแทนสามารถจำแนกได้ดังนี้

2.1.1 พลังงานแสงอาทิตย์

พลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานธรรมชาติที่สะอาดและสามารถใช้ได้ไม่มีวันหมด ปัจจุบันมีการพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆ เพื่อนำพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้เป็นพลังงานความร้อน เช่น ใช้แลกเปลี่ยนความร้อนในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ใช้อบแห้งทางการเกษตร หรือเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ใช้เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

2.1.2 พลังงานลม

ปัจจุบันพลังงานลมถูกนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการผลิตพลังงานไฟฟ้าแทนการผลิตด้วยถ่านหินและซากดึกดำบรรพ์ โดยการใช้กังหันลมติดตั้งร่วมกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าและระบบควบคุมการทำงานเพื่อเปลี่ยนพลังงานลมเป็นพลังงานไฟฟ้า สถานที่ติดตั้งจะต้องใช้ข้อมูลทางด้านภูมิศาสตร์ และปรากฏการณ์ต่างๆ มาพิจารณาการติดตั้ง การติดตั้งกังหันลมจำนวนมากจนเป็นทุ่งกังหันลมสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้เพียงพอที่จะทดแทนการผลิตไฟฟ้าจากพลังงานปิโตรเลียมได้ ปัจจุบันประเทศไทยมีทุ่งกังหันลมที่ใหญ่ที่สุดอยู่ที่อำเภอห้วยบง จังหวัดนครราชสีมา ซึ่งมีกำลังการผลิตไฟฟ้าสูงถึง 213 เมกะวัตต์

2.1.3 พลังงานน้ำ

น้ำเป็นแหล่งพลังงานตามธรรมชาติที่มีให้ใช้หมุนเวียนอย่างไม่มีวันหมด พลังงานที่ได้จากน้ำเป็นพลังงานที่สะอาด สามารถลดมลพิษอันเกิดจากการใช้เชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ในการผลิตไฟฟ้า จึงมีการนำเทคโนโลยีมาใช้เปลี่ยนพลังงานน้ำเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยใช้พลังงานจลน์ หรือพลังงานศักย์ของน้ำจากการไหลไปขับเคลื่อนกังหันน้ำและเครื่องกำเนิดไฟฟ้า

2.1.4 พลังงานไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนเป็นอีกหนึ่งพลังงานทางเลือกที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้และให้ความร้อน หรือใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า ข้อดีของไฮโดรเจนคือเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด ไม่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ให้พลังงานสูง โดยแก๊สไฮโดรเจนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น เช่น การไพโรไลซิส (Pyrolysis) การแก๊ซิฟิเคชัน (Gasification) และการรีฟอร์มมิง (Reforming) เป็นต้น

2.1.5 พลังงานชีวมวล และเชื้อเพลิงชีวภาพ

ชีวมวลเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ หรือเกิดจากกระบวนการทางชีวภาพ เช่น พืชต่างๆ เศษวัสดุจากการแปรรูปหรือการเก็บเกี่ยว (ขี้เลื่อย เปลือกไม้ ฟางข้าว) รวมถึงของเสียอินทรีย์ ขยะและวัสดุเหลือใช้จากชุมชนหรืออุตสาหกรรม ชีวมวลประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่มีคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ การใช้พลังงานชีวมวลเริ่มขึ้นจากการใช้ไม้ฟืนมาเผาไหม้ให้พลังงานโดยตรง ต่อมาเป็นการทำถ่านไม้จากไม้ฟืนแล้วจึงนำไปใช้เป็นพลังงาน จนในปัจจุบันได้พัฒนาเป็นการนำชีวมวลมาผ่าน

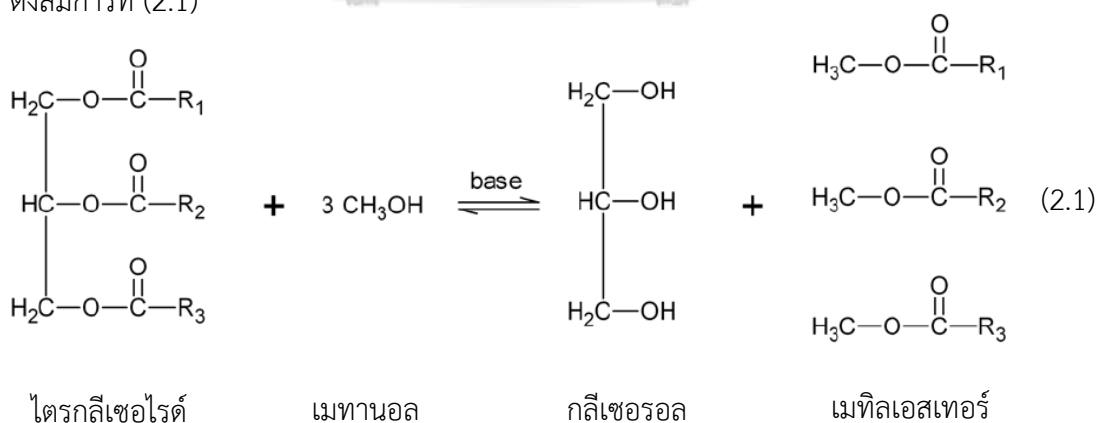
กระบวนการแปรสภาพ ประเทศไทยมีการใช้ชีวมวลเป็นพลังงานอยู่ 2 แบบ คือ พลังงานในรูปเอทานอล และพลังงานเชื้อเพลิงชีวภาพทดแทนดีเซลหรือไบโอดีเซล

2.2 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงจากน้ำมันพืชหรือสัตว์ ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลแต่ให้การเผาไหม้ที่สมบูรณ์กว่า ลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไม่มีกำมะถัน ไบโอดีเซลจึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าน้ำมันดีเซล [2] ปัจจุบันมีการนำไบโอดีเซลมาใช้มากขึ้น เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลที่กำลังจะหมดไป เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตได้จากทรัพยากรหมุนเวียนในชีวิตประจำวัน

2.2.1 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) เป็นปฏิกริยาที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิไม่สูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความจำเพาะเจาะจงและมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล [3] ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์กับสารจำพวกแอลกอฮอล์ เช่น เอทานอล เมทานอล โดยใช้กรดแก่หรือเบสแก่เป็นตัวเร่งปฏิกริยาจนได้เป็นเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ [4] ดังสมการที่ (2.1)



ตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ในการทำปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันมีทั้งชนิดที่เป็นกรด และชนิดที่เป็นเบส อุตสาหกรรมในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดเบส เนื่องจากให้อัตราการเกิดปฏิกริยาและผลผลิตสูง ใช้เวลาในการทำปฏิกริยาเร็วกว่าตัวเร่งชนิดกรด แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเบสนี้อาจทำ

ให้เกิดปฏิกิริยาแซพฟอนนิฟิเคชัน (Saponification) ได้สบู่เป็นสารปนเปื้อนเมื่อน้ำเจือปนอยู่ในกรดไขมัน

2.2.2 วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมีหลายประเภท [5] ในยุคแรกไบโอดีเซลถูกผลิตจากน้ำมันพืชที่รับประทานได้ (Edible vegetable oils) เช่น น้ำมันถั่วเหลือง (Soybean oil) น้ำมันปาล์ม (Palm oil) น้ำมันเมล็ดเรพ (Rapeseed oil) และอื่นๆ แต่เนื่องจากวัตถุดิบเหล่านี้มีราคาที่สูงกว่าพืชที่ไม่สามารถรับประทานได้ (Non-edible vegetable oils) เช่น น้ำมันสบู่ดำ (*Jatropha curcas*) ที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันคล้ายคลึงกับกรดไขมันที่อยู่ในน้ำมันพืชที่รับประทานได้มาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล [2] ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [6]

กรดไขมัน	น้ำมัน สบู่ดำ	น้ำมัน เมล็ด ปาล์ม	น้ำมัน ดอกทานตะวัน	น้ำมัน ถั่วเหลือง	น้ำมัน ปาล์ม
กรดโอเลอิก (Oleic 18:1)	44.7	15.4	21.1	23.4	39.2
กรดไลโนเลอิก (Linolenic 18:2)	32.8	2.4	66.2	53.2	10.1
กรดปาล์มิติก (Palmitic 16:0)	14.2	8.4	-	11.0	44.0
กรดสเตียริก (Stearic 18:0)	7.0	2.4	4.5	4.0	4.5
กรดปาล์มิโตเลอิก (Palmitoleic 16:1)	0.7	-	-	-	-
กรดลิโนเลอิก (Linolenic 18:3)	0.2	-	-	7.8	0.4
กรดอะราชิดิก (Arachidic 20:0)	0.2	0.1	0.3	-	-
กรดมาจาริก (Margaric 17:0)	0.1	-	-	-	-

กรดไขมัน	น้ำมัน สบู่ดำ	น้ำมัน เมล็ด ปาล์ม	น้ำมัน ดอกทานตะวัน	น้ำมัน ถั่วเหลือง	น้ำมัน ปาล์ม
กรดไมริสติก (Myristic 14:0)	0.1	16.3	-	0.1	1.1
กรดแคโปรอิก (Caproic 6:0)	-	0.2	-	-	-
กรดแคพโรลิก (Caprylic 8:0)	-	3.3	-	-	-
กรอลอริก (Lauric 12:0)	-	47.8	-	-	0.2
กรดแคพริก (Capric 10:0)	-	3.5	-	-	-
กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated)	21.6	82.1	11.3	15.1	49.9
กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Monounsaturated)	45.4	15.4	21.1	23.4	39.2
กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated)	33.0	2.4	66.2	61.0	10.5

นอกจากนี้ น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว (Used oils or Waste oils) ก็เป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากมีราคาถูกกว่าน้ำมันพืชใหม่ประมาณ 2.5 – 3.5 เท่า [5] ซึ่งเป็นการลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลและยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับน้ำมันเหลือทิ้งอีกด้วย

2.2.3 สมบัติของไบโอดีเซลและการควบคุมคุณภาพ

ไบโอดีเซลที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะมีสมบัติที่คล้ายกับน้ำมันดีเซลดังตารางที่ 2.3 จึงสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรง ไบโอดีเซลที่ใช้แทนน้ำมันดีเซลโดยไม่มีการผสมจะถูกเรียกว่า B100 หรือหากนำไปโอดีเซลมาผสมกับน้ำมันดีเซลก่อนนำไปใช้จะมีชื่อเรียกตามสัดส่วนของไบโอดีเซล เช่น B20 คือไบโอดีเซลร้อยละ 20 ผสมกับน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 สมบัติของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล [7, 8]

สมบัติ	ไบโอดีเซล	ดีเซล
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	130	60
ปริมาณซัลเฟอร์ (ส่วนในล้านส่วน)	น้อยกว่า 15	15
ความหนาแน่นสัมพัทธ์	0.88	0.85
ดัชนีซีเทน	45-55	44
ความหนืดเชิงจลน์ ที่ 40 องศาเซลเซียส (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)	6.0	2.6
ค่าความร้อน (กิโลจูลต่อกิโลกรัม)	40,600	42,700
ปริมาณคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	76.2	86.8
ปริมาณไฮโดรเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	12.6	13.2
ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	11.2	0
อุณหภูมิการกลั่น (T_{90} , องศาเซลเซียส)	330-360	300-330

เนื่องจากไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบหลายชนิด ทำให้ไบโอดีเซลที่ได้มีองค์ประกอบและสมบัติขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่ใช้ จึงต้องมีการกำหนดมาตรฐาน เพื่อควบคุมคุณภาพของไบโอดีเซลที่ผลิตขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 มาตรฐานไบโอดีเซล [8]

สมบัติ	ไบโอดีเซล B100				B6-B20	
	U.S.		E.U.		U.S.	
	(ASTM D6751-08)		(EN 14214)		(ASTM D7467-08)	
	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ
น้ำและตะกอน (ร้อยละโดย ปริมาตร, สูงสุด)	0.05	D 2709	0.05	EN 12937	0.05	D 2709
สารปนเปื้อนรวม (มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม, สูงสุด)			24	EN 12662		
ความหนืดเชิงจลน์ ที่ 40 องศา เซลเซียส (ตารางมิลลิเมตรต่อ วินาที)	1.9-6.0	D 445	3.5-5.0	EN 3104 /3105	1.9-4.1	D 445
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส, ต่ำสุด)	93	D 93	101	EN 3679	52	D 93

สมบัติ	ไบโอดีเซล B100				B6-B20	
	U.S. (ASTM D6751-08)		E.U. (EN 14214)		U.S. (ASTM D7467-08)	
	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ
เมทานอล (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.20	EN 14110	0.20	EN 14110		
ค่าซีเทน (ต่ำสุด)	47	D 613	51	EN 5165	40	D 613
จุดขุ่น (องศาเซลเซียส)	Report	D 2500	Country Specific		Report	D 2500
เถ้าซิลเฟต (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.020	D 874	0.020	EN 3987		
เถ้ารวม (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)					0.01	D 482
โลหะ I Na + K (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม, สูงสุด)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14108 /14109		
โลหะ II Ca + Mg (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม, สูงสุด)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14538		
ซัลเฟอร์รวม (ส่วนในล้านส่วน, สูงสุด)	15	D 5453	10	EN 20846	15	D 5453
ฟอสฟอรัส (ส่วนในล้านส่วน, สูงสุด)	10	D 4951	4	EN 14107		
ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม, สูงสุด)	0.50	D 664	0.50	EN 14104	0.3	D 664
กากคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.05	D 4530	0.30	EN 10370	0.35	D 524
กลีเซอรินอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.02	D 6584	0.02	EN 14105 /14106		
กลีเซอรินรวม (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.24	D 6584	0.25	EN 14105		
มอนอกลิเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			0.80	EN 14105		

สมบัติ	ไบโอดีเซล B100				B6-B20	
	U.S. (ASTM D6751-08)		E.U. (EN 14214)		U.S. (ASTM D7467-08)	
	ข้อกำหนด	วิธีการ	ข้อกำหนด	วิธีการ	ข้อกำหนด	วิธีการ
ไดกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			0.20	EN 14105		
ไตรกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			0.20	EN 14105		
การกลั่น (T ₉₀ องศาเซลเซียส, สูงสุด)	36	D 1160			343	D 86
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (3 ชั่วโมง ที่ 50 องศาเซลเซียส, สูงสุด)	No. 3	D 130	No. 1	EN 2160	No. 3	D 130
เสถียรภาพการเกิดออกเดชั่น (ชั่วโมง @ 110 องศาเซลเซียส, ต่ำสุด)	3.0	EN 14112	6.0	EN 14112	6	EN 14112
ลิโนเลนิก เมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			12.0	EN 14103		
Polyunsaturated acid methyl esters (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			1.0	prEN 15799		
ปริมาณเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, ต่ำสุด)			96.5	EN 14103	6-20	D 7371
ค่าไอโอดีน (กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัม, สูงสุด)			120	EN 14111		
ความหนาแน่น (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)			860-900	EN 3675		
ดัชนีการหล่อลื่น @ 60 องศาเซลเซียส, WSD, microns (สูงสุด.)					520	D 6079
Cold Soak Filterability (วินาที, สูงสุด.)	360	D 7501				

2.2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

การผลิตไบโอดีเซลสามารถผลิตได้หลายรูปแบบ ซึ่งแต่ละรูปแบบมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ดังนี้ [9]

ก. การผลิตไบโอดีเซลแบบกะ (Batch) เหมาะกับการผลิตไบโอดีเซลจำนวนน้อยๆ โดยน้ำมันจะถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ไปทำปฏิกิริยากับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลประมาณ 1:6 โดยโมล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ร้อยละ 0.3 – 1.5 โดยน้ำหนัก ในระบบจะมีการกวนที่ดีเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึง

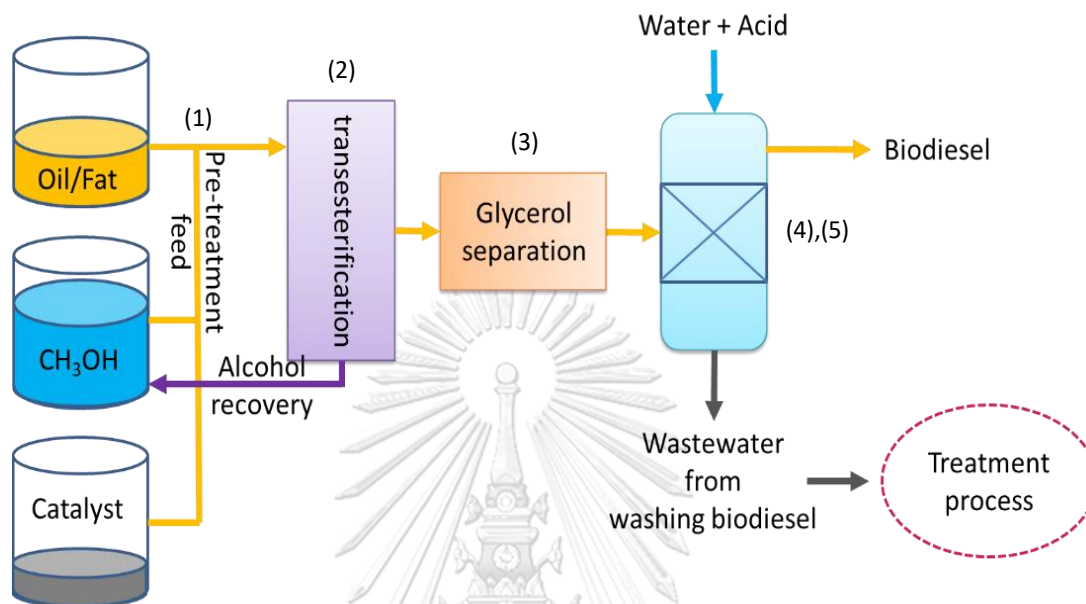
ข. การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง (Continuous process) นิยมใช้ในโรงงานขนาดใหญ่ สามารถทำงานต่อเนื่องได้ตลอดเวลา สารตั้งต้นที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์มีปริมาณคงที่ ให้ผลผลิตสูงถึงร้อยละ 98

ค. การผลิตไบโอดีเซลแบบใช้เอนไซม์ ปัจจุบันมีการวิจัยนำเอนไซม์ไลเปสมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถลดกระบวนการหลังการผลิตไบโอดีเซลได้ เช่น การแยกตัวเร่งและผลิตภัณฑ์และการทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ และยังมีการใช้พลังงานน้อย และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงต่ำ แต่เทคนิคนี้ยังไม่เหมาะในการนำมาใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาก่อนข้างนาน และได้ผลผลิตที่ยังไม่คุ้มค่าในเชิงพาณิชย์

ง. การผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อลดปัญหาการเกิดสบู่จากตัวเร่งปฏิกิริยา ลดความยุ่งยากในขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและการล้างสบู่ออกจากไบโอดีเซล กระบวนการนี้จะใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงเข้ามาช่วยในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสามารถให้ผลผลิตได้ถึงร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ในเวลาเพียง 10 นาที

อย่างไรก็ดีปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริเคชันโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสยังเป็นที่ยอมรับอยู่ในปัจจุบัน เนื่องจากมีความความปลอดภัยและคุ้มค่าในการติดตั้งอุปกรณ์ในโรงงาน กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแสดงดังภาพที่ 2.1 กล่าวคือขั้นตอนแรก (1) เป็นขั้นตอนการเตรียมน้ำมันก่อนทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริเคชัน เพื่อขจัดสิ่งเจือปนอื่นๆ ตะกอน และน้ำออกจากน้ำมัน ทำให้น้ำมันมีความบริสุทธิ์ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาขั้นตอนที่ (2) หรือขั้นตอนการทำปฏิกิริยา เช่น การนำน้ำมันจากการเตรียมในขั้นตอนแรกมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลที่ได้จะถูกส่งต่อไปขั้นตอนที่ (3) ซึ่งเป็นขั้นตอนการแยกกลีเซอรอล ขั้นตอน (4) เป็นขั้นตอนการล้างสิ่งปนเปื้อนออกจากไบโอดีเซลหลักจากแยกกลีเซอรอล เพื่อขจัดกลีเซอรอลที่ตกค้างและสารปนเปื้อนอื่นๆ เช่น สบู่ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ รวมถึง

สารตั้งต้นที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลโดยการใช้ น้ำอุ่นเติมเข้าไปกวนแล้วรอให้แยกชั้นแล้ว ถ่ายชั้นน้ำออก ทำซ้ำหลายๆ ครั้งเพื่อให้ไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์ที่สุด จากนั้นไบโอดีเซลจะถูกส่ง ต่อไปขั้นตอนที่ (5) ซึ่งเป็นขั้นตอนการขจัดน้ำที่เหลือในชั้นไบโอดีเซล [10]



ภาพที่ 2.1 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล [10]

2.3 น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ไบโอดีเซลจะถูกล้างด้วยน้ำประมาณ 2 – 5 ครั้ง เพื่อขจัดสิ่งปนเปื้อน ทำให้มีน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก โดยในการผลิตไบโอดีเซลทุกๆ 100 ลิตร อาจก่อให้เกิดน้ำเสียสูงถึง 120 ลิตร [11] และน้ำเสียจากการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์นี้ประกอบไปด้วยไขมันและกรดไขมันที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา สบู่ และสารอินทรีย์ไม่บริสุทธิ์ เช่น เมทิลเอสเทอร์ เมทานอล กลีเซอรอล เป็นต้น [12] ทำให้น้ำเสียมีคุณภาพต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 มาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม [13]

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน
ความเป็นกรด - เบส	5.5-9.0
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ไม่เกิน 40

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน
สี (เอทีเอ็มไอ)	300
ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 3,000
ของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 50
บีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 20
ซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 120
ซัลไฟด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
ไซยาไนด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.2
น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 5
ฟอร์มาลดีไฮด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
สารประกอบฟีนอล (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
คลอรีนอิสระ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
สารฆ่าศัตรูพืชและสัตว์	ต้องไม่พบ
ทีเคเอ็น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 100
สังกะสี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 5.0
โครเมียมเฮกซะวาเลนท์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.25
โครเมียมไตรวาเลนท์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.75
สารหนู (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.25
ทองแดง (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 2.0
ปรอท (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.005
แคดเมียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.03
แบเรียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1.0
ซีลีเนียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.02
ตะกั่ว (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.2
นิกเกิล (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1.0
แมงกานีส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 5.0

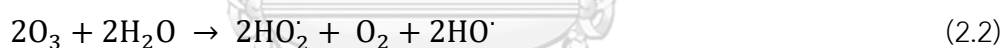
น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนี้จึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งกระบวนการบำบัดน้ำเสียดังกล่าวสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการดูดซับ (Adsorption) กระบวนการบำบัดด้วยกรด (Acidifications) กระบวนการตกตะกอนด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrocoagulation) และกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง [14]

2.4 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation process) เป็นกระบวนการทางเคมีที่ผลิตตัวออกซิไดซ์ เช่น ไฮดรอกซิลแรดิคัล (HO^\cdot) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ได้ [15] ปัจจุบันมีการนำกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงมาใช้ในการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง [16] กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง สามารถจำแนกได้เป็นหลายกระบวนการดังนี้

2.4.1 กระบวนการโอโซนเนชัน

โอโซน (O_3) เป็นรูปหนึ่งของออกซิเจนที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูง สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ได้ โมเลกุลของโอโซนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์โดยตรง หรือเกิดปฏิกิริยาผ่าน HO^\cdot จากการสลายตัวของโอโซนแสดงดังสมการ (2.2) [15]



การเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโอโซนเนชันสามารถทำได้โดยการใช้แสงยูวี โดยโอโซนจะเกิดปฏิกิริยาโฟโตไลซิส ดังสมการ (2.3) – (2.4)



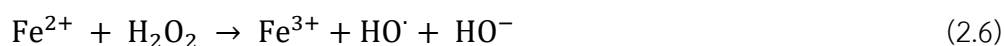
และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกตัวเชิงแสงเป็น HO^\cdot ดังสมการ (2.5) ไปสลายสารอินทรีย์ต่อไป



ปฏิกิริยานี้มีข้อดีคือโอโซนมีความไวต่อปฏิกิริยาสูง ไม่เหลือสิ่งตกค้างที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม แต่มีข้อเสียคือใช้พลังงานค่อนข้างสูง วัสดุที่ใช้ในระบบต้องทนต่อการกัดกร่อน [14]

2.4.2 กระบวนการโฟโต-เฟนตัน

ปฏิกิริยาเฟนตันได้ถูกนำมาใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย โดยมีกลไกในการย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วย HO^{\cdot} ซึ่งเกิดจากการออกซิไดซ์ไฮดรอกซิลไอออน (II) เป็นไฮดรอกซิลไอออน (III) ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดังสมการ (2.6) ปฏิกิริยาเฟนตันนี้จะเกิดได้ดีในช่วงความเป็นกรด – เบสประมาณ 3 – 4 และมีอัตราส่วนระหว่างไฮดรอกซิลไอออนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสม [17]



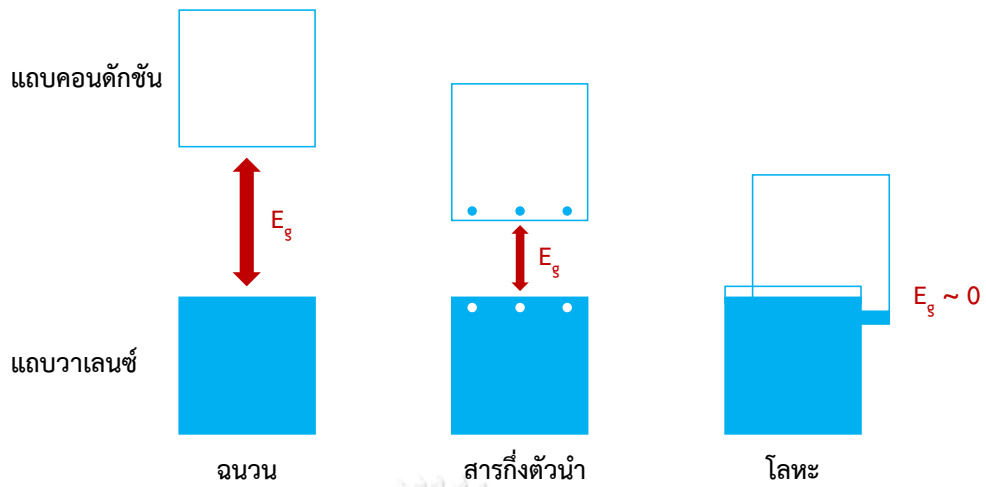
การใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตเข้าร่วมกับกระบวนการเฟนตันสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการขจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียให้สูงขึ้น เนื่องจากเกิดการรีดักชันเชิงแสงของไฮดรอกซิลไอออน (III) กลับไปเป็นไฮดรอกซิลไอออน (II) แล้วผลิต HO^{\cdot} ออกมาออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสียดังสมการ (2.7) [18]



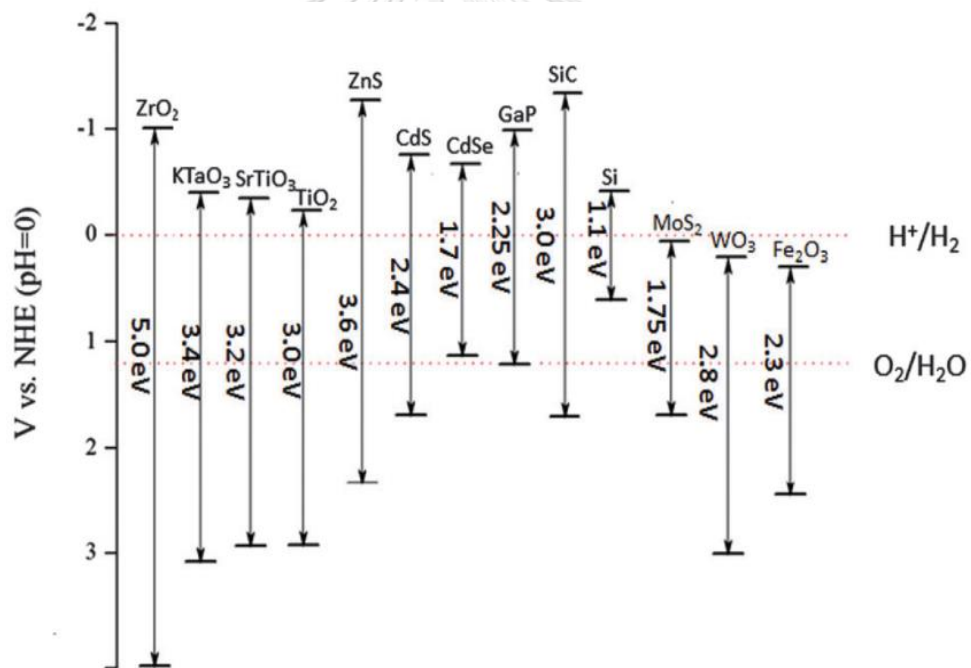
ปฏิกิริยานี้มีข้อดีคือสามารถใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์แต่มีข้อเสียคือระบบต้องทำในภาวะกรด และการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาเหลือหลังกระบวนการค่อนข้างยาก

2.4.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis process) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีความนิยมอย่างมากในการขจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีต้นทุนที่ไม่สูง [14] กระบวนการนี้ใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) สารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่ และแถบช่องว่างพลังงานที่ไม่มีอิเล็กตรอน แถบพลังงานชั้นในบริเวณที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสของกลุ่มอะตอมจะมีพลังงานต่ำ อะตอมสร้างพันธะระหว่างกันเกิดเป็นโครงสร้างทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ เรียกว่า แถบวาเลนซ์ (Valence band) ส่วนแถบพลังงานชั้นนอกจะมีพลังงานสูงกว่าและอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ เรียกว่า แถบคอนดักชัน (Conduction band) ดังแสดงในภาพที่ 2.2 โดยสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่างกันตามสมบัติของธาตุนั้นๆ ดังแสดงในภาพ 2.3



ภาพที่ 2.2 แบบจำลองแถบพลังงาน [19]



ภาพที่ 2.3 แถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด [20]

เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีค่าพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) อิเล็กตรอน (e^-) ที่อยู่บนแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบคอนดักชัน และจะเกิดโฮล (hole, h^+) ที่แถบวาเลนซ์ดังสมการ (2.8)



h^+ ที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำหรือ OH^- เกิดเป็น HO^\cdot ได้ดังสมการ (2.9) และ (2.10) และ e^- บนแถบคอนดักชันสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ละลายในน้ำเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (Superoxide radical, $O_2^{\cdot-}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงดังสมการ (2.11)

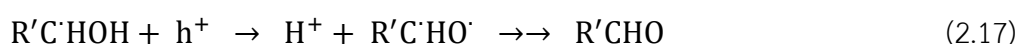
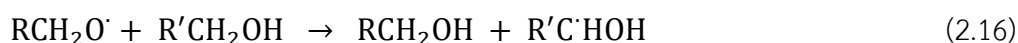


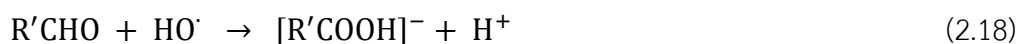
ข้อดีของกระบวนการนี้คือสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ และแยกตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย แต่มีข้อจำกัดในการทะลุผ่านของแสงมายังตัวเร่งปฏิกิริยา จึงต้องมีการเจือจางน้ำเสียก่อนนำเข้าสู่กระบวนการ

สารกึ่งตัวนำบางชนิดมีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนควบคู่ไปกับการบำบัดน้ำเสีย เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีแถบคอนดักชันต่ำกว่าศักย์ของการเกิดรีดักชัน ($E(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$ ที่ $pH = 0$) จะสามารถเกิดไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีดักชันของโปรตอน (H^+) ได้ และมีแถบวาเลนซ์สูงกว่าศักย์ของการเกิดออกซิเดชัน ($E(O_2/H_2O) = 1.23 \text{ V}$ ที่ $pH = 0$) จะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำได้ดังสมการที่ (2.12) และ (2.13) [21]



นอกจากนี้ h^+ ยังออกซิไดซ์สารอินทรีย์ (RCH_2OH) ได้โดยตรงผ่านกลไกดังสมการ (2.14) – (2.18) [22] และเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์สารอินทรีย์จะถูกสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการ (2.19)



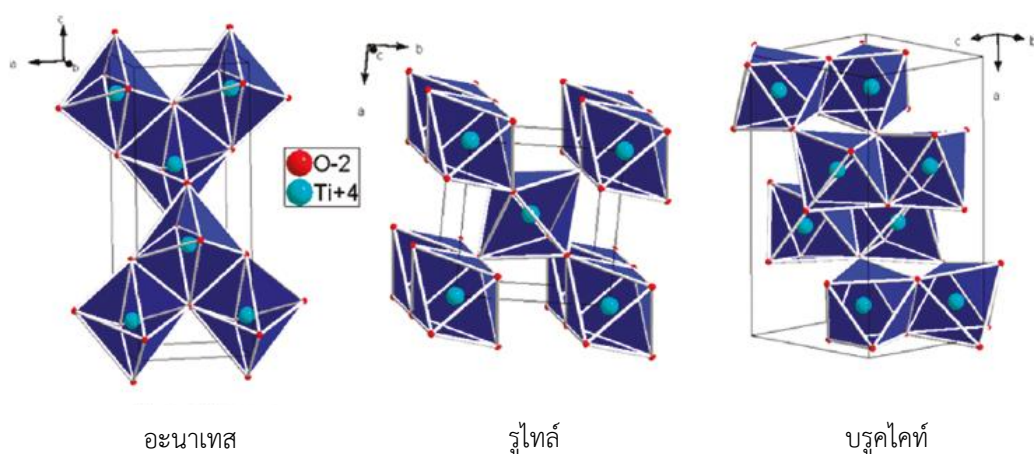


2.5 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (IV) dioxide, TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมากที่สุดในปัจจุบัน เนื่องจากโครงสร้างมีความเสถียร ทนทานต่อการกัดกร่อน ราคาถูก ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [23] ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มีพลังงานแถบช่องว่างอยู่ระหว่าง 2.9 – 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลักษณะของโครงสร้างผลึก [24] สามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้ และยังมีสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ จึงมีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาประยุกต์อย่างหลากหลาย เช่น การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการขจัดมลพิษในน้ำและอากาศ ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางเป็นส่วนผสมในครีมกันแดด [25] รวมไปถึงการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานเคมี เช่น การผลิตไฮโดรเจนหรือเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนเป็นเชื้อเพลิง [26, 27]

2.5.1 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึก 3 แบบ โครงสร้างแต่ละแบบขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวระหว่างอะตอมไทเทเนียม (Ti) กับอะตอมออกซิเจน (O) ดังแสดงในภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาคต่างๆ [28]

ก. วัฏภาคอะนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล (Tetragonal) การจัดเรียงอะตอมเป็นแบบทรงแปดหน้า (Octahedron) มีการบิดตัวของอะตอมที่ใหญ่ นิยมนำมาใช้งานเนื่องจากมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่รวดเร็ว และมีความหนาแน่นต่ำ โทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทสสามารถถูกเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์ได้เมื่อให้อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส

ข. วัฏภาครูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล และจัดเรียงอะตอมเป็นแบบทรงแปดหน้าเช่นเดียวกับอะนาเทส แต่การบิดตัวของอะตอมจะเล็กกว่า โครงสร้างแบบรูไทล์เป็นชนิดที่พบมากที่สุด ในธรรมชาติ มีความคงทน และมีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสูง

ค. วัฏภาคบรูคไคท์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ในหนึ่งเซลล์ (Unit cell) จะมี TiO_2 อยู่ 8 ชุด จัดเรียงตัวเป็นทรงแปดหน้าแบบใช้มุมร่วมกัน (Edge-sharing) และมีปริมาตรเซลล์ (Cell volume) ที่ใหญ่ โครงสร้างแบบบรูคไคท์ไม่นิยมนำมาใช้วิจัยและเป็นชนิดที่พบน้อยในธรรมชาติ หากได้รับความร้อนมากกว่า 750 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นรูไทล์ สมบัติของโทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.6 [29, 30]

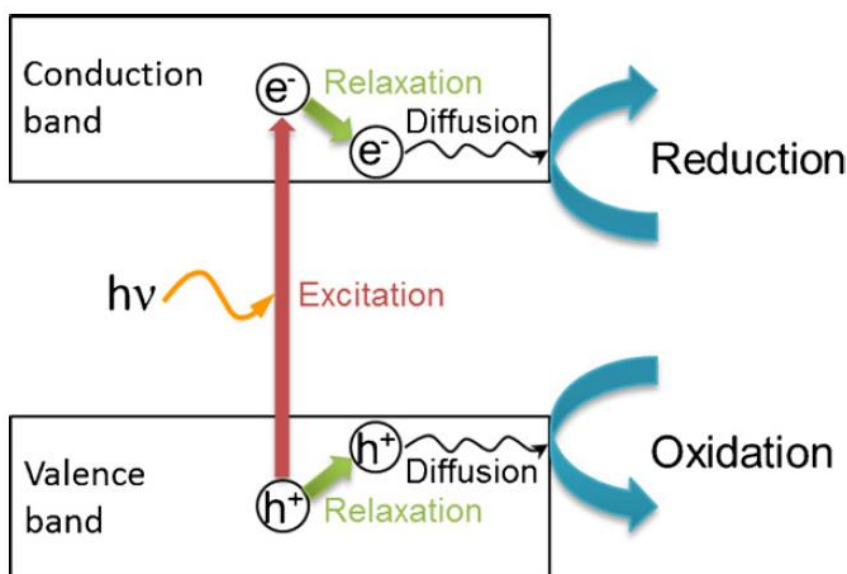
ตารางที่ 2.6 สมบัติของโทเทเนียมไดออกไซด์

สมบัติ	อะนาเทส	รูไทล์	บรูคไคท์
โครงสร้างผลึก	เตตระโกนอล	เตตระโกนอล	ออร์โธโรมบิก
Lattice constant (อังสตรอม)	a = 3.784 c = 9.515	a = 4.5936 c = 2.9587	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.154
Space group	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca
โมเลกุล (เซลล์)	2	2	4
ปริมาตรต่อโมเลกุล (ลูกบาศก์ อังสตรอม)	34.061	31.216	32.172
ความหนาแน่น (กรัมต่อ ลูกบาศก์เซนติเมตร)	3.79	4.13	3.99
ความยาวพันธะ Ti-O (อังสตรอม)	1.937 (4) 1.965 (2)	1.949 (4) 1.980 (2)	1.87-2.04

สมบัติ	อะนาเทส	รูไทล์	บรูคไคล์
มุมพันธะ O-Ti-O	77.7°	81.2°	77.0°-105°
	92.6°	90.0°	
แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	3.20	3.02	3.26

2.5.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์

เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์มีการดูดกลืนแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนบนแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบคอนดักชัน เกิดโฮลบนแถบวาเลนซ์ ปฏิกิริยานี้ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันได้พร้อมกัน (Redox reaction) [31] ดังแสดงในภาพที่ 2.5 กล่าวคืออิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนตัวจากบัลก์ (Bulk) ไปยังพื้นผิว (Surface) และทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว โมเลกุลออกซิเจนสามารถเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (สมการ (2.11)) และ h^+ จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลน้ำเพื่อผลิต HO^\bullet ตามสมการ 2.9 นอกจากนี้สารอินทรีย์จำพวก แอลกอฮอล์เป็นตัวล่อโฮล (hole scavengers) ที่ดี สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ h^+ ได้โดยตรงตามสมการ 2.15 [32]



ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลบนไทเทเนียมไดออกไซด์ [33]

2.5.3 ข้อจำกัดของไทเทเนียมไดออกไซด์

แม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีข้อดีมากมายดังที่กล่าวมาในหัวข้อ 2.5 แต่ก็มีข้อเสียหลายประการ เช่น

ก. มีอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่รวดเร็ว เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีความไม่เสถียร จึงพยายามที่จะคายพลังงานออกมาเพื่อกลับสู่สถานะพื้น

ข. มีแถบพลังงานที่ค่อนข้างกว้าง เช่น อะนาเทสมีแถบพลังงานอยู่ที่ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ จึงสามารถดูดกลืนแสงได้ที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 390 นาโนเมตร [34] ซึ่งเป็นช่วงของแสงยูวี (UV light) และมีการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ (Visible light) ได้เพียงเล็กน้อย

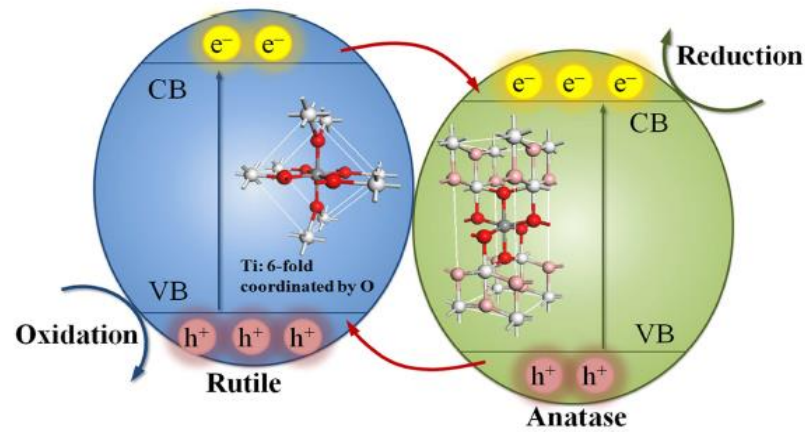
เพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้จึงมีการวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นที่กว้างขึ้นและลดอัตราการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอนและโฮล เช่น การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้าง 2 ชนิดร่วมกัน การสร้างรอยต่อวิวิธพันธุ์ (heterojunction) การเจือด้วยไอโลหะหรือแอนไอออน (Non-metal or anion doping) และการเจือด้วยโลหะหรือแคทไอออน (Metal or cation doping) [29, 30] ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

2.5.4 การเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์

งานวิจัยหลายงานได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีต่างๆ เช่น การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้าง 2 ชนิดร่วมกัน การสร้างรอยต่อวิวิธพันธุ์ การเจือด้วยไอโลหะหรือแอนไอออน และการเจือด้วยโลหะหรือแคทไอออน เป็นต้น

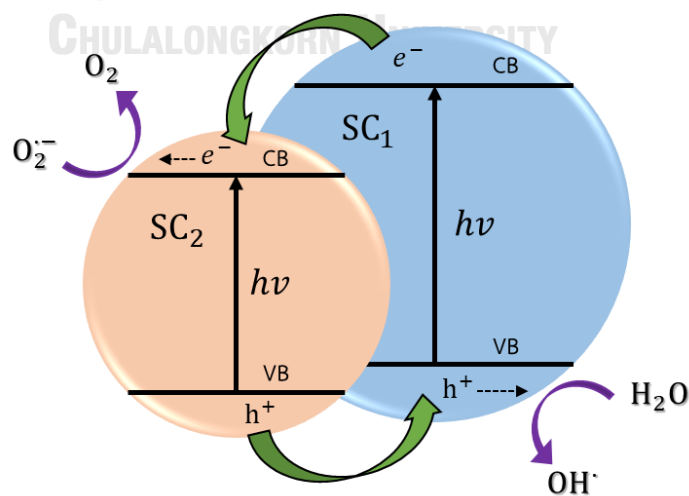
ก. การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้าง 2 ชนิดร่วมกัน เมื่อมีการผสมระหว่างไทเทเนียม-ไดออกไซด์วัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ แล้วนำมาใช้ทดสอบกัมมันตภาพเชิงแสง พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมจะให้กัมมันตภาพที่สูงกว่าผลรวมของกัมมันตภาพจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์แยกกัน [35] โดยเรียกปรากฏการณ์ลักษณะนี้ว่า “ผลการเสริมกัน (Synergistic effect)” เช่น งานวิจัยของ Wahab และคณะ [36] ได้ศึกษาผลของการเสริมกันระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอะนาเทสกับวัฏภาครูไทล์ ต่อการผลิตไฮโดรเจนจากระบวนการรีฟอร์มแอลกอฮอล์ พบว่าการเสริมกันของอะนาเทสและรูไทล์ส่งผลให้ได้กัมมันตภาพที่สูง การเสริมกันของไทเทเนียมไดออกไซด์อะนาเทสและรูไทล์นี้ทำให้เกิดการเชื่อมต่อ (Interconnecting) ระหว่าง 2 วัฏภาค ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลสามารถเกิดการถ่ายโอน

ระหว่างวัสดุภาค ส่งผลให้เพิ่มเวลาในการแยกตัวของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นกับโฮล ลดการรวมกลุ่มกัน ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคผสมนี้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น



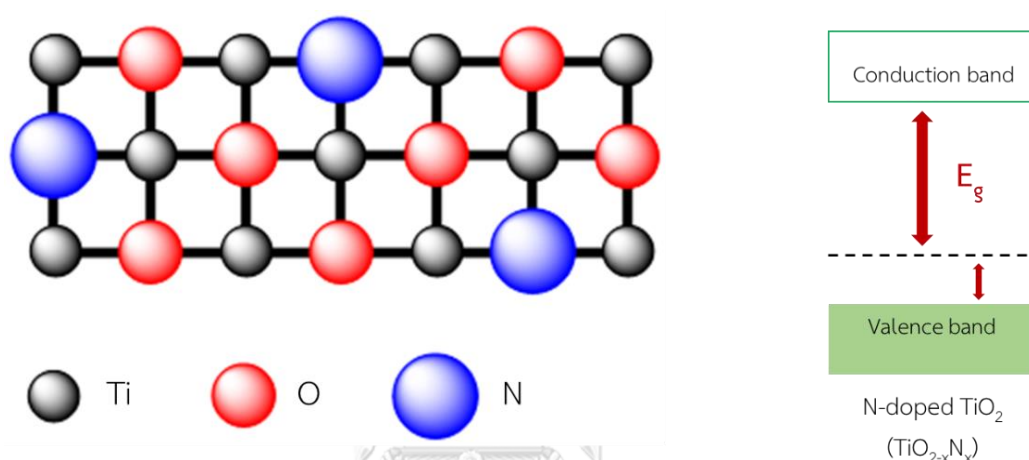
ภาพที่ 2.6 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างวัสดุภาคอะนาทาสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [37]

ข. การสร้างรอยต่อวิวิธพันธุ์เป็นการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปผสมรวมเข้ากับสารกึ่งตัวนำอื่นๆ ที่มีแถบพลังงานที่แตกต่างกันจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ และลดการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอนกับโฮล ส่งผลให้กัมมันตภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น การนำสารกึ่งตัวนำ 2 ตัว มาผสมกันจะนิยมใช้สารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานต่างกัน ทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นบนแถบคอนดักชันที่มีความเป็นลบสูงไปยังแถบคอนดักชันที่มีความเป็นลบต่ำกว่า [38] ดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารกึ่งตัวนำ [39]

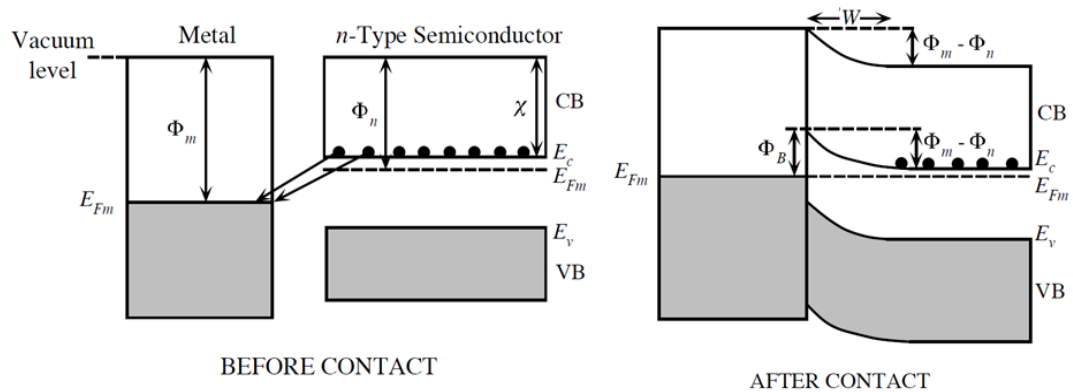
ค. การเจือด้วยโลหะหรือแอนไอออน เช่น ไนโตรเจน (N) ซัลเฟอร์ (S) คาร์บอน (C) และ ฟอสฟอรัส (F) อโลหะแอนไอออนนี้จะเข้าไปแทนที่ออกซิเจนในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ เกิดเป็นโครงสร้างที่มีอะตอมบนโครงสร้างพื้นผิว 2 อะตอมดังแสดงในภาพที่ 2.8 [29] การอยู่ร่วมกันระหว่างออร์บิทัล p ของอโลหะแอนไอออนกับออร์บิทัล O 2s ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แทรกตัวอยู่ระหว่างกันจะทำให้แถบวาเลนซ์เกิดการเลื่อนขึ้น ส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบลง เพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ [40]



ภาพที่ 2.8 การเติมไนโตรเจนในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ [41, 42]

ง. การเจือด้วยโลหะมีตระกูลสามารถลดอัตราการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอนและโฮล เนื่องจากโลหะมีตระกูลที่นำมาเจือจะมีระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ต่ำกว่าระดับพลังงานแถบคอนดักชันของไทเทเนียมไดออกไซด์ [29, 30] เมื่อเกิดการสัมผัสระหว่างโลหะกับไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นบนแถบคอนดักชันจะเคลื่อนย้ายจากไทเทเนียมไดออกไซด์ไปยังโลหะและถูกกักไว้ เมื่อระดับพลังงานแฟร์มีของโลหะและไทเทเนียมไดออกไซด์ปรับตัวเข้าหากันจนกระทั่งระดับพลังงานแฟร์มีอยู่ในระดับเดียวกัน ส่งผลให้แถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ส่วนที่สัมผัสกับโลหะเบนขึ้นเกิดเป็นกำแพงป้องกันอิเล็กตรอนไหลย้อนกลับจากโลหะไปสู่ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยกำแพงนี้ถูกเรียกว่า กำแพงชอทท์กี (Schottky barrier) ส่งผลให้ยับยั้งการรวมตัวกลับของอิเล็กตรอนและโฮลที่แถบวาเลนซ์ [35] การเกิดปรากฏการณ์รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นนี้จะเรียกว่ารอยต่อชอทท์กี (Schottky junction) ดังแสดงในภาพที่ 2.9 นอกจากนี้เมื่อมีแสงที่มีความยาวคลื่นมาตกกระทบอิเล็กตรอนในโครงสร้างของโลหะ อิเล็กตรอนจะ

เกิดการสั่นและการโพลาไรซ์ เป็นปรากฏการณ์เชิงแสง Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) ส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้มากขึ้นเมื่อมีการเจือโลหะลงไป [43]



ภาพที่ 2.9 การเกิดรอยต่อชอท์กกี [44]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chen และคณะ [45] ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากสารละลายผสมเอทานอล-น้ำ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมโลหะนิกเกิล (Ni) โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเติมด้วยโลหะนิกเกิล (Ni) และนิกเกิลออกไซด์ (NiO) พบว่าโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ni/TiO₂) มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน 20.7 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ซึ่งสูงกว่านิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (NiO/TiO₂) ที่ผลิตได้ 4.8 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง เนื่องจากนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาโฟโต-รีดักชัน (Photo-reduction) กับไฮโดรเจนที่ผลิตขึ้น และยังศึกษาปริมาณการเติมโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ตั้งแต่ร้อยละ 0-4 โดยน้ำหนักนิกเกิล พบว่าประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะนิกเกิล แต่เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลมากกว่าร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนจะลดลง เนื่องจากโลหะนิกเกิลไปดบังตำแหน่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโต-ออกซิเดชัน (Photo-oxidation) กับเอทานอลและน้ำ

Al-Azri และคณะ [46] ศึกษาผลของการเติมโลหะแพลเลเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) และทอง (Au) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตไฮโดรเจนจากสารละลายผสม แอลกอฮอล์-น้ำชนิดต่างๆ เช่น เมทานอล (Methanol) เอทานอล (Ethanol) ไอโซโพรพานอล (2-propanal) เทอร์เชียรี-บิวทานอล (Tert-butanol) เอทิลีนไกลคอล (1,2-ethanediol) โพรไพลีน-ไกลคอล (1,2-propanediol) และกลีเซอรอล (Glycerol) เป็นต้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เติมแพลเลเดียม (Pd/TiO₂) มีกัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เติมแพลทินัม (Pt/TiO₂) และทอง (Au/TiO₂) เนื่องจากระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ของโลหะแพลเลเดียมมีค่าสูงกว่าโลหะแพลทินัมและทอง อีกทั้งโลหะแพลเลเดียมยังมีสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron affinity) ต่ำทำให้มีความสามารถในการดักจับ e⁻ ได้ดีกว่า และจากการศึกษาผลของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ พบว่า การผลิตไฮโดรเจนสามารถผลิตได้มากที่สุดจากกลีเซอรอล เนื่องจากกลีเซอรอลมีค่าศักย์ออกซิเดชัน (Oxidation potential) ที่ต่ำที่สุด จึงมีระยะห่างจากค่าศักย์ออกซิเดชันของแถบวาเลนซ์บนไทเทเนียมไดออกไซด์มากที่สุด การรวมกลุ่มของ e⁻ และ h⁺ จึงลดลง

Koh และคณะ [47] ศึกษาการขจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) และคองโกเรด (Congo red) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเติมด้วยโลหะโครเมียม (Cr/TiO₂) ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ถูกเติมโลหะโครเมียม พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเติมด้วยโลหะโครเมียมมีความสามารถในการขจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (ร้อยละ 50.01) และคองโกเรด (ร้อยละ 61.0) ได้ดีกว่า เนื่องจากโลหะโครเมียมสามารถทำหน้าที่เป็นตัวดักจับ e⁻ บนแถบคอนดักชันของไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงลดการรวมกลุ่มของ e⁻ และ h⁺ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของสปีชีส์ที่ว่องไว (Active species) ต่อการขจัดสีย้อมเมทิลีนบลู และคองโกเรด โดยการเติมเทอร์เชียรี-บิวทิล แอลกอฮอล์ (Tert-butyl alcohol, TBA) แสดงถึง HO[•] แอมโมเนียมออกซาลेट (Di-ammonium oxalate monohydrate, AO) แสดงถึง h⁺ และเบนโซควิโนน (1,4-benzoquinone, BQ) แสดงถึงซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (O₂⁻) พบว่าสปีชีส์ที่ส่งผลต่อการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู คือ O₂⁻ และสีย้อมคองโกเรด คือ h⁺

Lin และคณะ [48] ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการสลายสารอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกดัดแปลงด้วยพอลิแอนิลิน (Polyaniline, PANI) ภายใต้ระบบที่มีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยา ระบบที่กำจัดตัวสปีชีส์ที่ว่องไว ระบบที่เติมออกซิเจน (O₂) และระบบที่เติมไนโตรเจน (N₂) โดยในระบบที่กำจัดตัวสปีชีส์ที่ว่องไว สคาเวนเจอร์ (Scavengers) สำหรับแต่ละสปีชีส์จะถูกเติมเข้าไปในระบบ กล่าวคือแอมโมเนียมออกซาลेट เบนโซควิโนน

เทอร์เชียรีบิวทิลแอลกอฮอล์เพื่อทำปฏิกิริยากับ h^+ , O_2^- และ HO^* ตามลำดับ พบว่าตัวสปีชีส์ที่มีผลต่อการสลายสารอินทรีย์ในระบบเป็นส่วนมากคือ h^+ และ O_2^- โดยจะเห็นว่าเมื่อเติมแอมโมเนียมออกซาลेटหรือเบนโซควิโนน ก็ม้ันตภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจะต่ำลง ส่วนในระบบที่เติมออกซิเจน ออกซิเจนที่เติมจะก่อให้เกิดสปีชีส์ที่หลากหลายเป็นผลให้ม้ันตภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูง ในทางกลับกันระบบที่เติมไนโตรเจน ไนโตรเจนจะไปไล่ออกซิเจนออกจากระบบทำให้การสลายสารอินทรีย์ค่อนข้างต่ำ

Sandeep และคณะ [49] ศึกษาการขจัดกรดไคคลอโรฟีนอกซีแอซีติก (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยเปรียบเทียบกับม้ันตภาพระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P25) ฮอมบิแคท ยูวี-100 (Hombicat UV-100) ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ ($C-TiO_2$) และไฮโดรเทอร์มอลไทเทเนียมไดออกไซด์ ($H-TiO_2$) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 Hombicat และ $H-TiO_2$ มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.26 3.29 และ 3.16 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เมื่อนำไปทดสอบม้ันตภาพพบว่า $H-TiO_2$ มีม้ันตภาพที่สูงที่สุดโดยสามารถขจัดกรดไคคลอโรฟีนอกซีแอซีติกได้ถึงร้อยละ 96 เนื่องจาก $H-TiO_2$ มีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำที่สุดเกิดจาก $H-TiO_2$ มีช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ และยังได้ทดลองศึกษาระหว่างผลของแสงยูวีจากหลอดยูวีและจากแสงอาทิตย์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้แสงจากหลอดยูวีสามารถขจัดกรดไคคลอโรฟีนอกซีแอซีติกได้สูงกว่า เนื่องจากแสงอาทิตย์มีแสงยูวีน้อยกว่าเมื่อเทียบกับแสงจากหลอดยูวีทำให้มีพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนบนไทเทเนียมไดออกไซด์น้อยกว่า และเมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์ทดลองนำกลับมาใช้ใหม่จำนวน 3 ครั้ง พบว่าม้ันตภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลงประมาณร้อยละ 10

Nguyen และคณะ [50] ศึกษาการขจัดสีย้อมเมทิลินบลู และเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) ในน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยแพลเลเดียม ($Pd-TiO_2$) พบว่าเมื่อเติมโลหะแพลเลเดียมลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการขจัดสีย้อมเมทิลินบลู และเมทิลออเรนจ์ เนื่องจากแพลเลเดียมไปยับยั้งการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอนบนไทเทเนียมไดออกไซด์ และเมทิลินบลูถูกขจัดได้ง่ายกว่าเมทิลออเรนจ์เนื่องจากในโครงสร้างของเมทิลออเรนจ์มีพันธะอะโซ ($Azo\ bond, -N=N-$) ซึ่งเกิดการแตกตัวได้ยากกว่าโครงสร้างของเมทิลินบลู และทดสอบการนำมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา $Pd-TiO_2$ ในการขจัดสีย้อมเมทิลินบลูเป็นจำนวน 10 ครั้ง โดยก่อนนำมาใช้ซ้ำทุกครั้งจะทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอล และ

อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อนำไปทดสอบกัมมันตภาพพบว่า Pd-TiO₂ มีกัมมันตภาพเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อนำมาใช้ใหม่จำนวน 10 ครั้ง

Pansa-Ngat และคณะ [22] ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกัน ด้วยกระบวนการออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน พบว่าสามารถผลิตไฮโดรเจนและบำบัดน้ำเสียได้เมื่อเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นวัฏภาคผสมระหว่าง อะนาเทสและรูไทล์มีกัมมันตภาพที่ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคเดียว เนื่องจาก e^- บนแถบคอนดักชันของวัฏภาครูไทล์สามารถถ่ายโอนไปยังแถบคอนดักชันของวัฏภาคอะนาเทส เป็นผลให้ลดอัตราการรวมตัวของ e^- และ h^+ และไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สามารถผลิตไฮโดรเจนและบำบัดน้ำเสียได้ดีที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูง



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาชนิดและปริมาณของโลหะเจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์ในการผลิตไฮโดรเจนและบำบัดน้ำเสียจากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกัน เพื่อหาชนิดและปริมาณโลหะเจือที่เหมาะสมในการผลิตไฮโดรเจน และมีศักยภาพในการบำบัดน้ำเสียจากระบวนการผลิตไบโอดีเซล สารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยและขั้นตอนการทดลอง แสดงได้ดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

- | | |
|--|---------------|
| 1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂ P25, 99.5%) | Sigma Aldrich |
| 2. กรดเตตระคลอโรอริก (HAuCl ₄ ·3H ₂ O, 49% Au basis) | Sigma Aldrich |
| 3. กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก (H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O, 38% Pt basis) | Sigma Aldrich |
| 4. แพลเลเดียมคลอไรด์ (PdCl ₂ , 99%) | Sigma Aldrich |
| 5. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ([-CH ₂ CHOH-] _n , 99%) | Sigma Aldrich |
| 6. นิกเกิลคลอไรด์ (NiCl ₂ ·6H ₂ O, 97%) | Q Rec |
| 7. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH ₄ , 97%) | Loba Chemie |
| 8. แก๊สไนโตรเจน (N ₂ , 99.99%) | Praxair |
| 9. แก๊สไฮโดรเจน (H ₂ , 99.99%) | Praxair |

3.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจน

- | | |
|---|-------|
| 1. แก๊สอาร์กอน (Ar, 99.999%) | Linde |
| 2. แก๊สผสมมาตรฐาน (CH ₄ 1%, H ₂ 1%, CO ₂ 1%, C ₂ H ₆ 1%, and C ₂ H ₄ 1% in Ar balance) | Linde |

3.1.3 การวิเคราะห์สมบัติน้ำเสีย

- | | |
|--|-------------|
| 1. โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$, AR grade) | Ajax |
| 2. เมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$, AR grade) | Q Rec |
| 3. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (H_2SO_4 , AR grade) | Q Rec |
| 4. ซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4 , AR grade) | Poch |
| 5. เฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ (Ferroun Indicator, 0.025 M) | Merck |
| 6. เฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, AR grade) | Ajax |
| 7. แมงกานีสซัลเฟต ($MnSO_4 \cdot H_2O$, AR grade) | Ajax |
| 8. โซเดียมไอโอดด์ (NaI, AR grade) | Ajax |
| 9. โซเดียมเอไซด์ (NaN_3 , AR grade) | Ajax |
| 10. แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$, AR grade) | Ajax |
| 11. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, AR grade) | Carlo Erba |
| 12. โซเดียมไธโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, AR grade) | Q Rec |
| 13. ไอออน(III)คลอไรด์ ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, AR grade) | Q Rec |
| 14. แมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, AR grade) | Q Rec |
| 15. เฮกเซน (C_6H_{14} , Ar grade) | Q Rec |
| 16. ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (C_3H_8O , AR grade) | Q Rec |
| 17. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl, AR grade) | Q Rec |
| 18. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, AR grade) | Q Rec |
| 19. โทลูอีน (C_7H_8 , AR grade) | Fisher Sci |
| 20. โบรโมฟีนอลบลู (Indicator solution) | Loba Chemie |
| 21. ฟีนอล์ฟทาลีน (Indicator) | Loba Chemie |
| 22. น้ำแป้ง (Starch Indicator) | |

3.2 วัสดุดิบ

น้ำเสียจากกระบวนการล้างไปโอดีเซลที่ใช้ในงานวิจัยนี้ (ภาพที่ 3.1(ก)) ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัทผลิตไปโอดีเซลหนึ่งในกรุงเทพมหานคร แสดงดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 น้ำเสียจากกระบวนการล้างไปโอดีเซล (ก) น้ำเสียจากโรงงาน (ข) น้ำเสียที่บำบัดขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริก

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์การวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

- | | |
|---|-----------------|
| 1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204 | Mettler Toledo |
| 2. เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อ | Vecstar furnace |
| 3. เตาเผาความร้อนสูง | PROTHERM |
| 4. อุปกรณ์วัดอัตราการไหลของแก๊ส | NEW-FLOW |
| 5. ตัวควบคุมอุณหภูมิ รุ่น PFY400 | TAIE |
| 6. ตู้อบ | |

3.3.2 การผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสีย

- | | |
|---|---------|
| 1. ถังเก็บแก๊สขนาด 0.6 ลิตร | Supelco |
| 2. เครื่องให้ความร้อนและปั่นกวนสารแบบแม่เหล็ก | IKA |
| 3. อุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน | AALBORG |

- | | |
|---|----------|
| 4. แก๊สโครมาโทกราฟี (GC) รุ่น 2014 | Shimadzu |
| 5. หลอดปรอทความดันไอสูง รุ่น RUV 533 BC | |
| 6. เครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วหน้าต่างควอตซ์ | |
| 7. แท่งแม่เหล็กกวนสาร | |
| 8. ตู้ป้องกันแสงยูวี | |

3.3.3 การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย

- | | |
|---|---------|
| 1. หลอดย่อยสลาย ขนาด 16x100 มิลลิเมตร | Pyrex |
| 2. ปีกเกอร์ ขนาด 50 100 250 และ 1000 มิลลิลิตร | Pyrex |
| 3. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 125 และ 250 มิลลิลิตร | Pyrex |
| 4. กระบอกตวง ขนาด 10 100 และ 1000 มิลลิลิตร | Witeg |
| 5. ขวดปรับปริมาตร ขนาด 50 100 250 500 มิลลิลิตร | Witeg |
| 6. ไมโครปิเปตขนาด 100 และ 1000 ไมโครลิตร | Witeg |
| 7. บิวเรต ขนาด 10 และ 25 มิลลิลิตร | Witeg |
| 8. ปิเปตแบบขีด ขนาด 2 5 และ 10 มิลลิลิตร | HBG |
| 9. กรวยแยกสาร ขนาด 125 มิลลิลิตร | Sci |
| 10. ขวดกรอง ขนาด 500 มิลลิลิตร | KIMAX |
| 11. ขวดปิโอดี ขนาด 300 มิลลิลิตร | Wheaton |
| 12. เครื่องปั๊มสุญญากาศ รุ่น WJ-20 | Sibata |
| 13. กระดาษกรอง เบอร์ 5 และ 42 | Whatman |
| 14. Glass microfiber filters | Whatman |
| 15. เครื่องวัดความเข้มแสง | |
| 16. กรวยกรองแบบสุญญากาศ 40 และ 110 มิลลิเมตร. | |
| 17. ถ้วยกระเบื้อง ขนาด 50 มิลลิลิตร | |
| 18. เครื่องเติมอากาศ | |
| 19. ตู้บ่มควบคุมอุณหภูมิ | |
| 20. เครื่องวัดค่า pH สารละลาย | |
| 21. ช้อนตักสาร | |
| 22. โถดูดความชื้น | |

3.4 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การบำบัดน้ำเสียขั้นต้น

1. ปรับความเป็นกรด - เบสของน้ำเสียจากโรงงานผลิตไบโอดีเซล ด้วยการเติมกรดซัลฟิวริก เข้มข้น ให้น้ำเสียมีค่าพีเอชประมาณ 2
2. ทิ้งไว้ให้แยกชั้นโดยชั้นบนจะเป็นชั้นของน้ำมัน ส่วนชั้นล่างเป็นชั้นของน้ำเสีย ดังแสดงในภาพที่ 3.2
3. แยกชั้นน้ำออกจากชั้นน้ำมันโดยใช้กรวยแยก
4. เก็บชั้นน้ำไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เพื่อรอการใช้งาน



ภาพที่ 3.2 น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

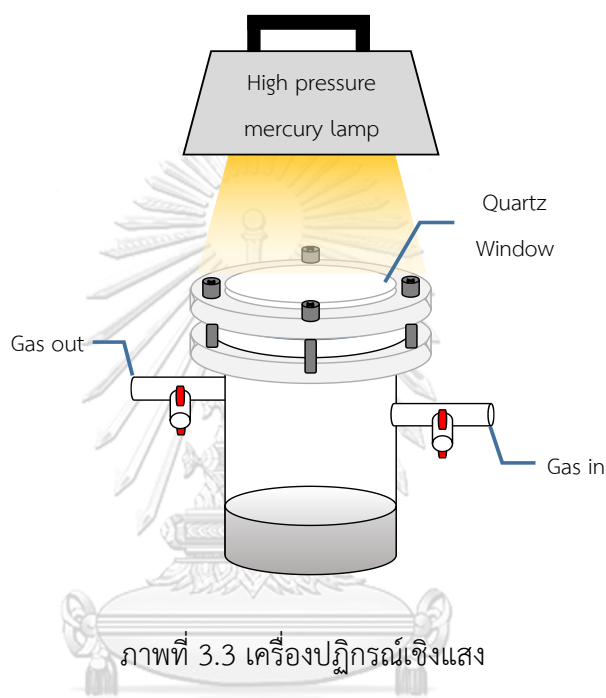
1. ชั่งน้ำหนักไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 ในถ้วยกระเบื้อง ถ้วยละ 0.5 กรัม นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงในเตาเผาให้อุณหภูมิสูง
2. นำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (T_{400}) มา 1.98 กรัม ปั่นกวนในน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร

3. ชั่ง $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 0.0399 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร แล้วเติมลงในสารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์ซ้ำๆ
4. เติมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้นร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักปริมาณ 1 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนต่อเป็นเวลา 10 นาที
5. เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์เข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร ปริมาณ 20 มิลลิลิตร โดยการหยดซ้ำๆ แล้วปั่นกวนต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. กรองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องกรองลดความดัน และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนน้ำล้างสุดท้ายไม่มีคลอไรด์เหลืออยู่
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
8. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปเผาให้ความร้อนด้วยเตาเผาให้ความร้อนแบบท่อในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วตามด้วยบรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิและเวลาเดียวกัน
9. จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะ Au ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ($\text{Au}_1/\text{T}_{400}$) และนำไปเก็บในโถดูดความชื้น
10. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_1/\text{T}_{400}$ $\text{Pt}_1/\text{T}_{400}$ $\text{Pd}_1/\text{T}_{400}$ $\text{Pd}_2/\text{T}_{400}$ $\text{Pd}_3/\text{T}_{400}$ และ $\text{Pd}_4/\text{T}_{400}$ ตามข้อ 1 – 9 โดยเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็น $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0835 กรัม $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0531 กรัม PdCl_2 0.0340 0.0680 0.1020 และ 0.1360 กรัม ตามลำดับ

3.4.3 การผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสีย

1. เจือจางน้ำล้างไบโอดีเซล 3.3 เท่า โดยการเปิดน้ำล้าง 30 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร
2. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.4 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสง พร้อมกับใส่น้ำล้างไบโอดีเซลที่ถูกเจือจาง และแท่งแม่เหล็กกวนสาร ประกอบเข้ากับหน้าต่างควอตซ์ ดังแสดงในภาพที่ 3.3
3. นำไปปั่นกวนภายใต้บรรยากาศอาร์กอนในตู้ป้องกันแสงยูวีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. หยุดการไหลของแก๊สอาร์กอนและปิดวาล์วทุกตัวบนเครื่องปฏิกรณ์ แล้วเปิดอุปกรณ์จำลองแสงยูวี ดำเนินปฏิกิริยาจนครบ 4 ชั่วโมง จึงปิดอุปกรณ์ฯ

5. นำถุงเก็บแก๊สต่อเข้ากับวาล์วขาออก เก็บแก๊สผลิตภัณฑ์โดยใช้แก๊สอาร์กอนเปิดไล่เข้าถุงเก็บแก๊สจนเต็มถุง
6. นำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ภายใต้ภาวะตามภาคผนวก ค
7. วิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงตามภาคผนวก ก



บทที่ 4

การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนร่วมกับการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ตัวแปรที่ศึกษาคือผลของชนิดโลหะ (Au Pt Pd และ Ni) ที่เจือลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ และปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม (ร้อยละ 1 2 3 และ 4 โดยน้ำหนัก) ต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้และการลดค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมัน ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

4.1 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

น้ำเสียจากกระบวนการล้างไบโอดีเซลที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะเป็นสีเหลืองขุ่นดังแสดงในภาพที่ 3.1 มีความเป็นกรดอ่อน มีสปูในปริมาณที่สูง มีกรดไขมันเล็กน้อย มีสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในรูปของค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมัน ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดสูงเกินมาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทย กล่าวคือมีปริมาณสูงกว่าประมาณ 215.5 10.8 51.5 5.4 และ 10.2 เท่า ตามลำดับ (ตารางที่ 4.1) เมื่อทำการบำบัดขั้นต้นโดยการเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นไปที่ค่าความเป็นกรด - เบสเท่ากับ 2.32 พบว่า สปูมีปริมาณลดลง แต่มีปริมาณของกรดไขมันอิสระมากขึ้นอาจเป็นเพราะโปรตอนจากกรดไปทำปฏิกิริยากับโมเลกุลสปูแล้วเกิดเป็นกรดไขมันอิสระ [51] และการบำบัดขั้นต้นยังสามารถลดค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมัน และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดในปริมาณ 0.93 0.37 0.47 และ 0.91 เท่า แต่ของแข็งละลายน้ำทั้งหมดมีปริมาณเพิ่มขึ้น 1.31 เท่า อาจเนื่องมาจากการเกิดแอลคาไลน์ไอออน (Na^+ K^+) จากปฏิกิริยาโปรโตเนชันของสปู และซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) จากกรดที่เติมลงไปในการบำบัด

ตารางที่ 4.1 ตารางสมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

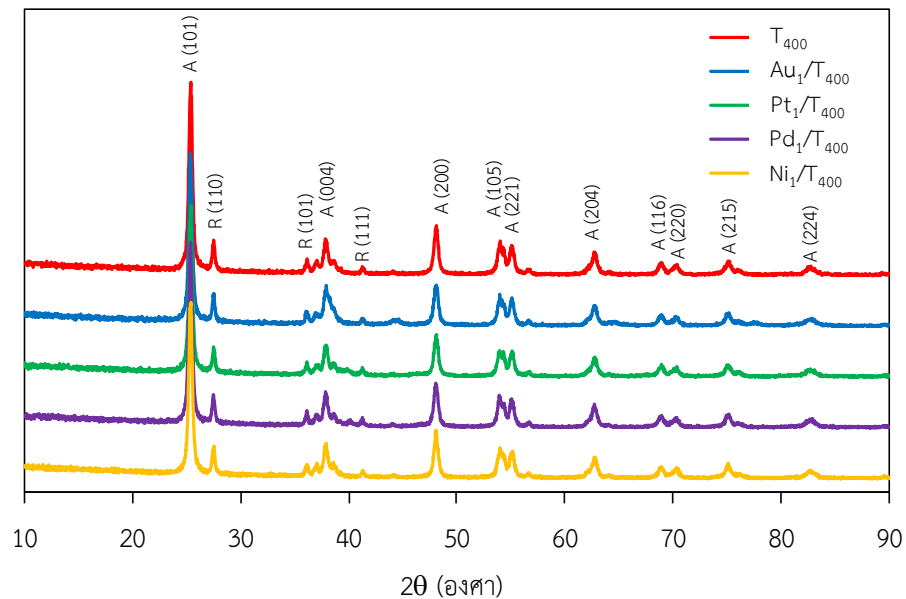
สมบัติ	มาตรฐาน	น้ำเสียไบโอดีเซล จากโรงงาน	น้ำเสียไบโอดีเซล ที่ผ่านการบำบัด ขั้นต้น	น้ำเสียไบโอดีเซล หลังการบำบัด
ค่าความเป็นกรด-เบส	5.5-9	4.71 ± 0.01	2.32 ± 0.01	3.28 ± 0.07
สปู (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	62.92 ± 0.24	36.02 ± 0.88	11.03 ± 0.09

สมบัติ	มาตรฐาน	น้ำเสียไปไอดีเซล จากโรงงาน	น้ำเสียไปไอดีเซล ที่ผ่านการบำบัด ขั้นต้น	น้ำเสียไปไอดีเซล หลังการบำบัด
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	0.98 ± 0.18	7.64 ± 0.10	2.21 ± 0.01
ซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	86,217 ± 4,206	80,142 ± 1,300	19,856 ± 4,189
บีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	648 ± 72	237 ± 75	6.0 ± 4.0
น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	773 ± 112	365 ± 60	84 ± 16
ของแข็งละลายน้ำ ทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3000	16,252 ± 1,608	21,247 ± 3,621	7,995 ± 85
ของแข็งแขวนลอย ทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	1,523 ± 143	1,388 ± 263	30 ± 24.9

4.2 ผลของชนิดโลหะเจือ

4.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง M_1/T_{400}

สัญญาณวิทยาและวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (T_{400}) และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะชนิดต่างๆ (M_1/T_{400}) ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีวัฏภาคผสมระหว่างวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ โดยวัฏภาคอะนาเทสแสดงพีคที่ 2θ เท่ากับ 25.3 37.9 48.1 53.9 55.1 62.7 68.8 70.3 75.1 และ 82.6 ในระนาบผลึก (101) (004) (200) (105) (221) (204) (116) (220) (215) และ (224) ตามลำดับ (JCPDS No.21-1272) ส่วนวัฏภาครูไทล์แสดงพีคที่ 2θ เท่ากับ 27.5 36.1 และ 40.4 ในระนาบผลึก (110) (101) และ (111) ตามลำดับ (JCPDS No.4-0802)



ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

สัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการของ Spurr [52] (สมการ (4.1)) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสเท่ากับ 0.8383

$$A = 1 - \frac{1}{1 + 0.8(I_A/I_R)} \quad (4.1)$$

เมื่อ A คือ สัดส่วนวัฏภาคอะนาเทส

I_A คือ พื้นที่ใต้พีคของวัฏภาคอะนาเทสในระนาบ (101)

I_R คือ พื้นที่ใต้พีคของวัฏภาครูไทล์ในระนาบ (110)

ส่วนขนาดผลึก (Crystallite size) ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} สามารถคำนวณได้จากสมการ Debye-Scherrer (สมการ (4.2)) [53] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีขนาดผลึกเท่ากับ 20.8 นาโนเมตร

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (4.2)$$

เมื่อ D_p คือ ขนาดผลึก (อังสตรอม)

λ คือ ความยาวคลื่น (อังสตรอม)

$\beta_{1/2}$ คือ ค่าความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีกอะนาเทสที่ระนาบ (101)

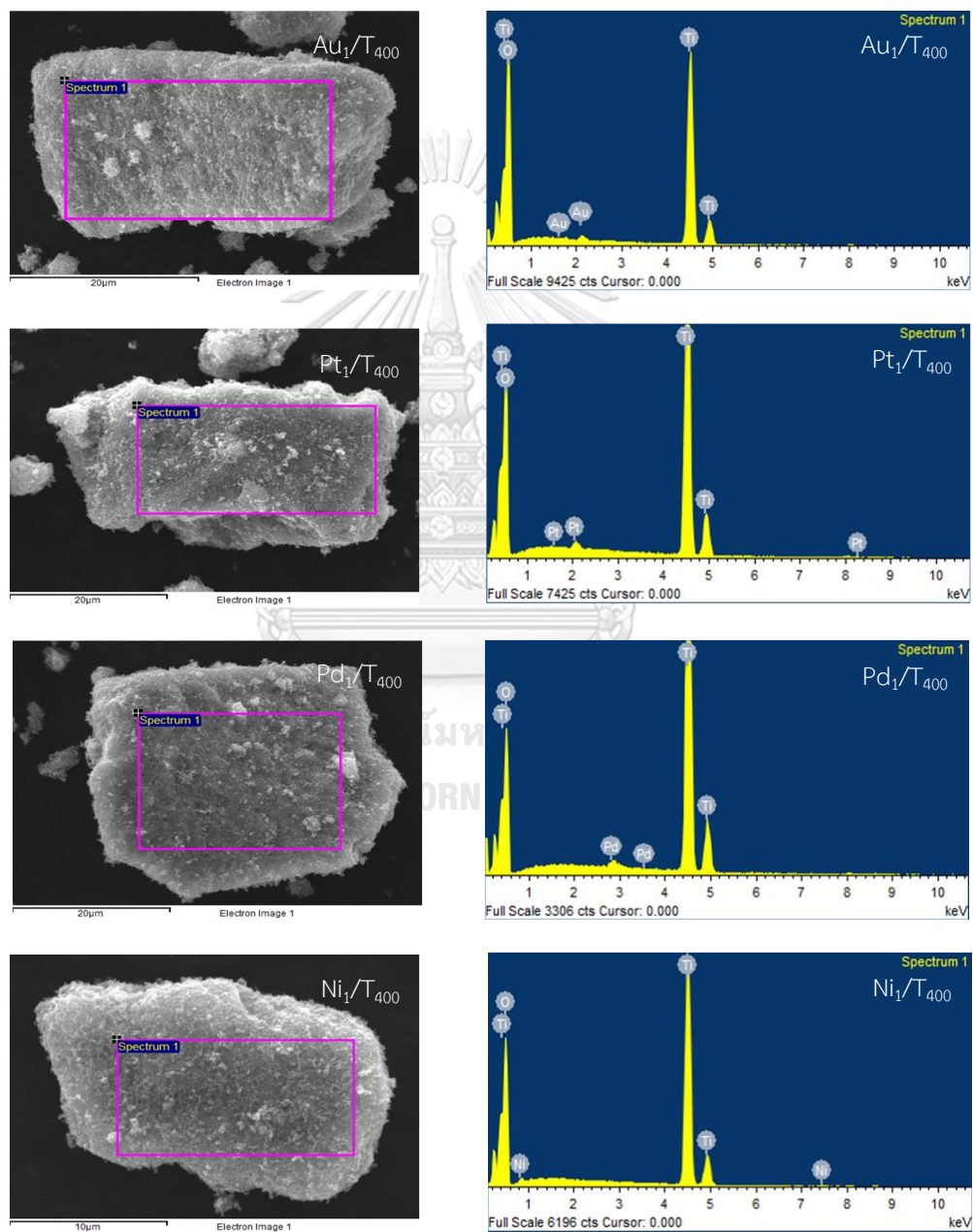
ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ทุกตัวแสดงพีก XRD ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ที่ตำแหน่ง 2θ ตำแหน่งเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} โดยไม่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของพีก แสดงว่าโลหะที่เติมลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ได้เข้าไปฝังในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงแต่กระจายตัวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} เมื่อคำนวณสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสและขนาดผลึก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} มีสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสและขนาดของผลึกใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ในช่วง $0.8352 - 0.8377$ และ $20.2 - 21.4$ นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	สัดส่วน วัฏภาค อะนาเทส	ขนาดผลึก ไทเทเนียม ไดออกไซด์ (นาโนเมตร)	ปริมาณโลหะ (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	แถบช่องว่าง พลังงาน (อิเล็กตรอน โวลต์)	พื้นที่ผิว (ตาราง เมตรต่อ กรัม)	ขนาดอนุภาค โลหะ (นาโน เมตร)
T_{400}	0.8383	20.8	-	3.32	88.87	-
Au_1/T_{400}	0.8377	21.4	1.16 ± 0.13	3.06	75.73	6.52 ± 3.93
Pt_1/T_{400}	0.8363	21.3	1.06 ± 0.14	3.08	71.17	5.66 ± 2.10
Pd_1/T_{400}	0.8371	21.4	0.92 ± 0.07	3.06	76.90	12.34 ± 4.91
Ni_1/T_{400}	0.8352	20.2	0.92 ± 0.07	3.08	64.75	15.50 ± 5.87

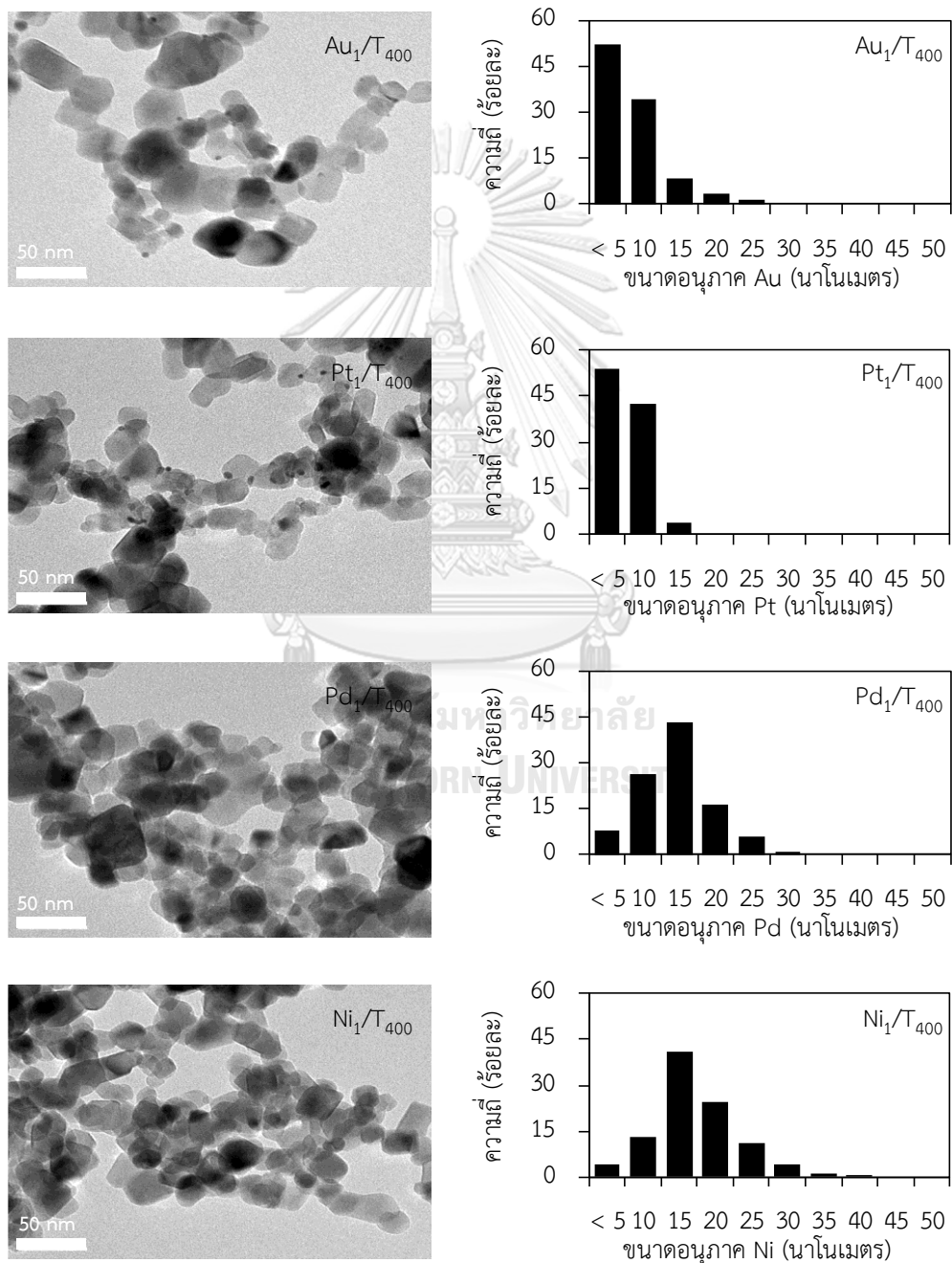
อย่างไรก็ตามกราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวไม่แสดงพีกของโลหะเจือที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ไม่ว่าจะเป็นโลหะทอง แพลเลเดียม แพลทินัม หรือโลหะนิกเกิล เนื่องจากโลหะที่เติมลงไปมีปริมาณน้อย (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) ซึ่งปริมาณดังกล่าวอาจไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD

ภาพที่ 4.2 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} พบว่าการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงฟีกของโลหะชนิดต่างๆ ที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และจากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ทุกตัวมีปริมาณโลหะเจืออยู่ในช่วงที่ต้องการคือประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (ตารางที่ 4.2)



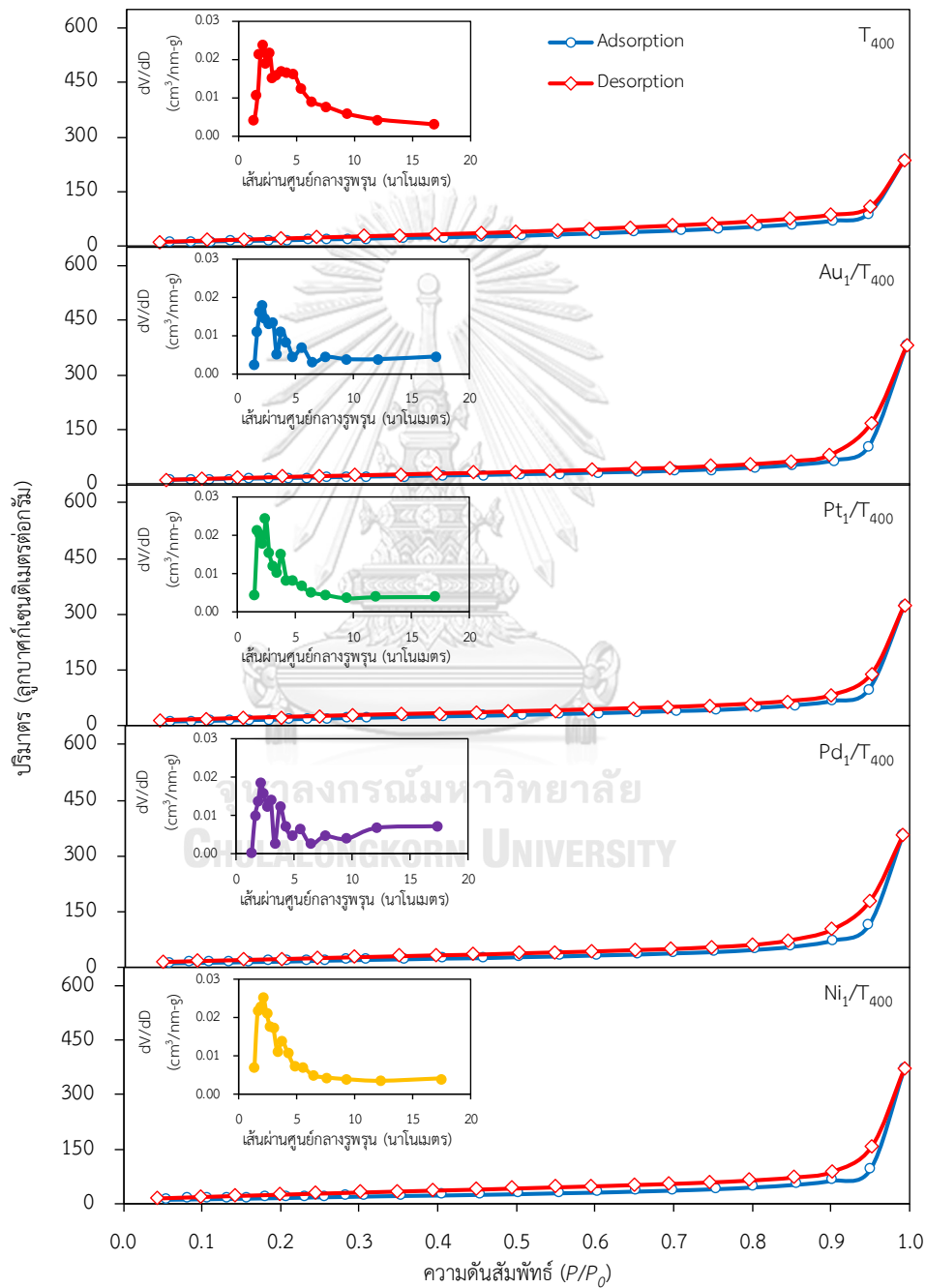
ภาพที่ 4.2 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

ภาพที่ 4.3 แสดงขนาดของอนุภาคโลหะเจือแต่ละชนิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} โดยขนาดของโลหะเจือจะถูกเฉลี่ยจากอนุภาคโลหะเจืออย่างน้อย 150 อนุภาค พบว่าขนาดอนุภาคของโลหะเจือสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $Ni > Pd > Au > Pt$ โดยมีค่าเท่ากับ 15.5 12.34 6.52 และ 5.66 ตามลำดับ เนื่องจากสารตั้งต้นของโลหะ (Metal precursor) ต่างชนิด มีค่าการละลายน้ำและความเกาะของโมเลกุลต่างกัน ส่งผลให้มีขนาดอนุภาคบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ไม่เท่ากัน [54]



ภาพที่ 4.3 TEM และการแจกตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

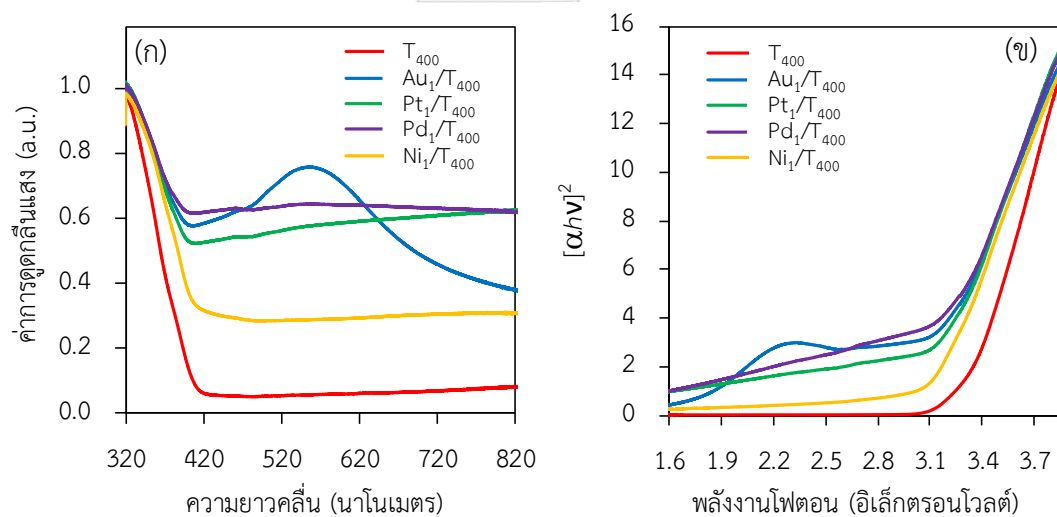
ภาพที่ 4.4 แสดงไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวมีไอโซเทอมรูปแบบที่ 4 ซึ่งแสดงถึงการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลาง [55] และมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-7 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.4 ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} เนื่องจากโลหะที่เติมไปปกคลุมพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 4.5 แสดงความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} สามารถดูดกลืนแสงในช่วงของแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น ≤ 400 นาโนเมตร แต่ไม่สามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงของแสงที่มองเห็นได้ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง แต่เมื่อมีการเติมโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะสามารถดูดกลืนแสงทั้งในช่วงของแสงยูวีและแสงที่มองเห็นได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเติมโลหะทองลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดการดูดกลืนแสงที่สูงชัดเจนที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร เนื่องจากการเกิดปรากฏการณ์ LSPR ของโลหะทองขนาดอนุภาคนาโน ซึ่งเกิดจากการสั่นและการไหลไรซ์ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของอนุภาคทอง [56]



ภาพที่ 4.5 (ก.) การดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ T_{auc} ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานโฟตอนและค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงดังแสดงโดยสมการ (4.3) [57]

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.3)$$

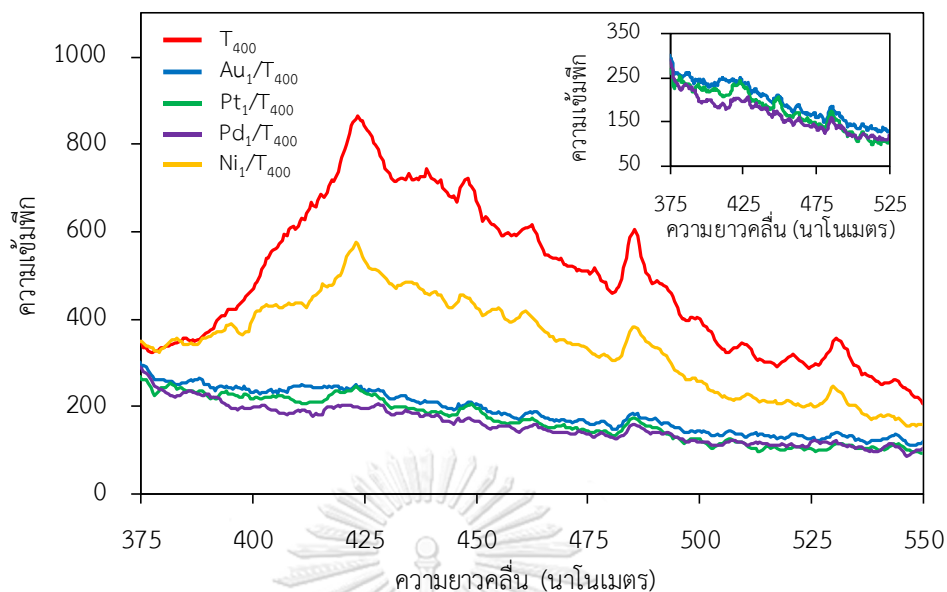
เมื่อ A คือ ค่าคงที่ (Proportional constant)

E_g คือ ค่าแถบช่องว่างพลังงาน

n คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ $1/2$ สำหรับสารกึ่งตัวนำแบบ direct band gap

เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (ภาพที่ 4.5(ข)) แล้วลากเส้นความชันของกราฟแต่ละเส้นมาตัดที่แกน x จะได้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.32 อิเล็กตรอนโวลต์ ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ทั่วไป และยังพบว่าการเจือโลหะลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถลดค่าแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ T_{400} ได้ถึง 0.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ที่เจือโลหะสามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้

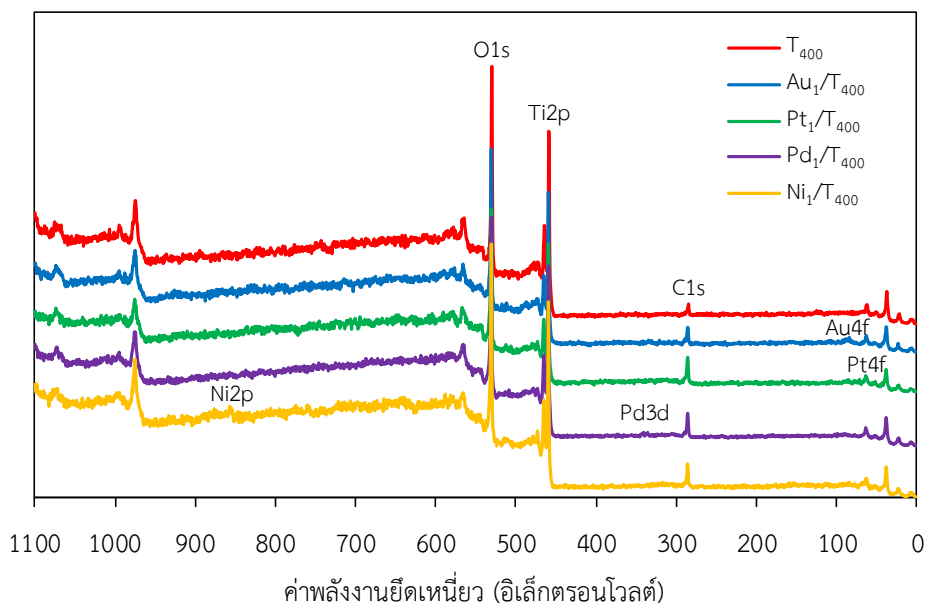
ภาพที่ 4.6 แสดงกราฟ Photoluminescence ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ความสามารถในการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยการตรวจวัดค่าพลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมาระหว่างการเคลื่อนที่จากแถบคอนดักชันลงมายังแถบวาเลนซ์ในช่วงความยาวคลื่น 375 – 550 นาโนเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และ Ni_1/T_{400} มีความเข้มของฟลักสูงแสดงถึงการมีอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่เร็ว โดยฟลักหลักที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร แสดงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบคอนดักชันลงมายังแถบวาเลนซ์ และฟลักอื่นๆ ที่ความยาวคลื่นสูงกว่า 450 นาโนเมตร แสดงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในโครงสร้างบกพร่องของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Defect structure, Ti^{3+}) [58]



ภาพที่ 4.6 กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Au_1/T_{400} Pt_1/T_{400} และ Pd_1/T_{400} จะไม่แสดงฟลัก Photoluminescence แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ช้าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และ Ni_1/T_{400} แสดงว่าโลหะ Au Pt และ Pd สามารถดักจับอิเล็กตรอนบนแถบคอนดักชันส่งผลให้อัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ลดลง

สถานะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ดังแสดงในภาพที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวแสดงฟลัก O1s Ti2p และ C1s ของธาตุ O Ti และ C (จากคาร์บอนเทป) ตามลำดับ แต่จะแสดงฟลักของโลหะเจือไม่ชัดเจน เนื่องจากโลหะที่เติมลงไปมีปริมาณน้อย การสแกนในช่วงกว้างจึงเห็นไม่ชัด



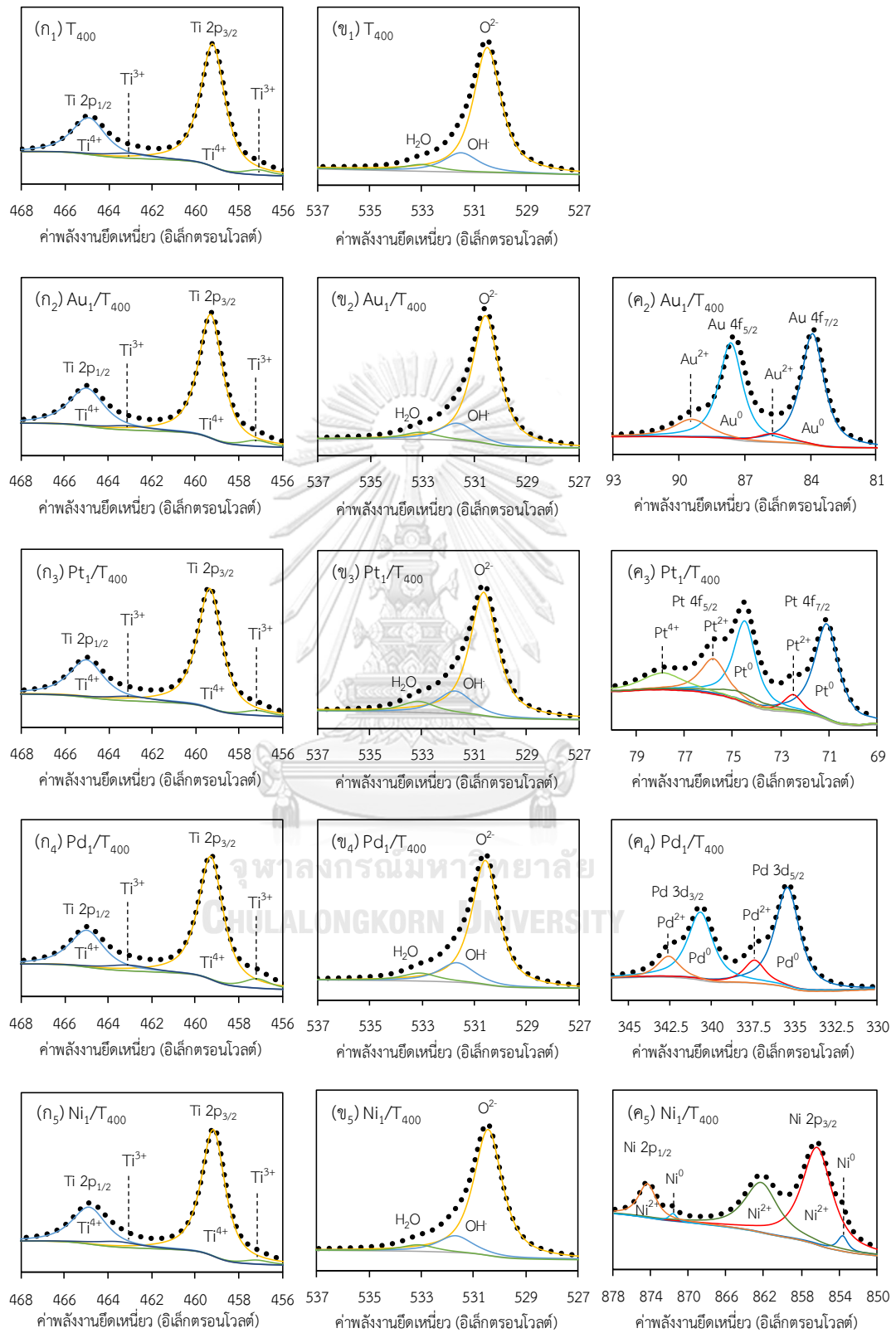
ภาพที่ 4.7 XPS ในช่วงกว้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400}

แต่เมื่อวิเคราะห์ XPS ที่ความละเอียดสูง (High Resolution-XPS spectra) จะพบพีก Ti 2p O 1s ที่ชัดเจนขึ้นและยังปรากฏพีกของโลหะเจือชนิดต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.8 กล่าวคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์จะแสดงพีก Ti $2p_{1/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 465.0 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Ti $2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 459.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึง Ti^{4+} ในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ T_{400} (ภาพที่ 4.8 (ก₁) – (ก₅)) และพบพีก Ti $2p_{1/2}$ ของไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างบกพร่อง Ti^{3+} ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 463.0 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Ti $2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 457.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ความบกพร่องของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดจากการสูญเสียออกซิเจนระหว่างกระบวนการปรับปรุงสภาพทางความร้อนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Au_1/T_{400} Pt_1/T_{400} และ Ni_1/T_{400} พบว่าการเจือโลหะ Au Pt และ Ni ไม่ทำให้เกิดการเลื่อนของพีก Ti 2p ไปยังตำแหน่งโครงสร้างบกพร่องที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำกว่า แต่จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/T_{400} มีการเลื่อนของพีก Ti 2p ไปยังตำแหน่งโครงสร้างบกพร่องที่มากขึ้น ซึ่งอัตราส่วนระหว่าง Ti^{3+}/Ti^{4+} ของตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} ทุกตัวแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าการเจือโลหะ Pd สามารถส่งเสริมการเกิดไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างบกพร่องได้มากกว่าการเจือด้วยโลหะตัวอื่น ซึ่งเหตุผลดังกล่าวยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจน จึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในด้านการจำลองเชิงโมเลกุลต่อไป นอกจากนี้ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวยังแสดงพีก O 1s ของออกซิเจนในโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} จำนวน 3 พีก

(ภาพที่ 4.8 (ข₁) – (ข₅)) ประกอบด้วยฟีกออกซิเจนในโครงสร้างที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 530.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ฟีกไฮดรอกไซด์ไอออนที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 531.7 อิเล็กตรอนโวลต์ และฟีกของน้ำที่เกาะอยู่บนพื้นผิวที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 533.1 อิเล็กตรอนโวลต์

ตารางที่ 4.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างบกพร่องและสถานะออกซิเดชันของโลหะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺	สถานะออกซิเดชัน		
		M ⁰	M ²⁺	M ⁴⁺
T ₄₀₀	0.0919	-	-	-
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	-
Ni ₁ /T ₄₀₀	0.0904	5.48	94.52	-



ภาพที่ 4.8 HR-XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา T₄₀₀ และตัวเร่งปฏิกิริยา M₁/T₄₀₀

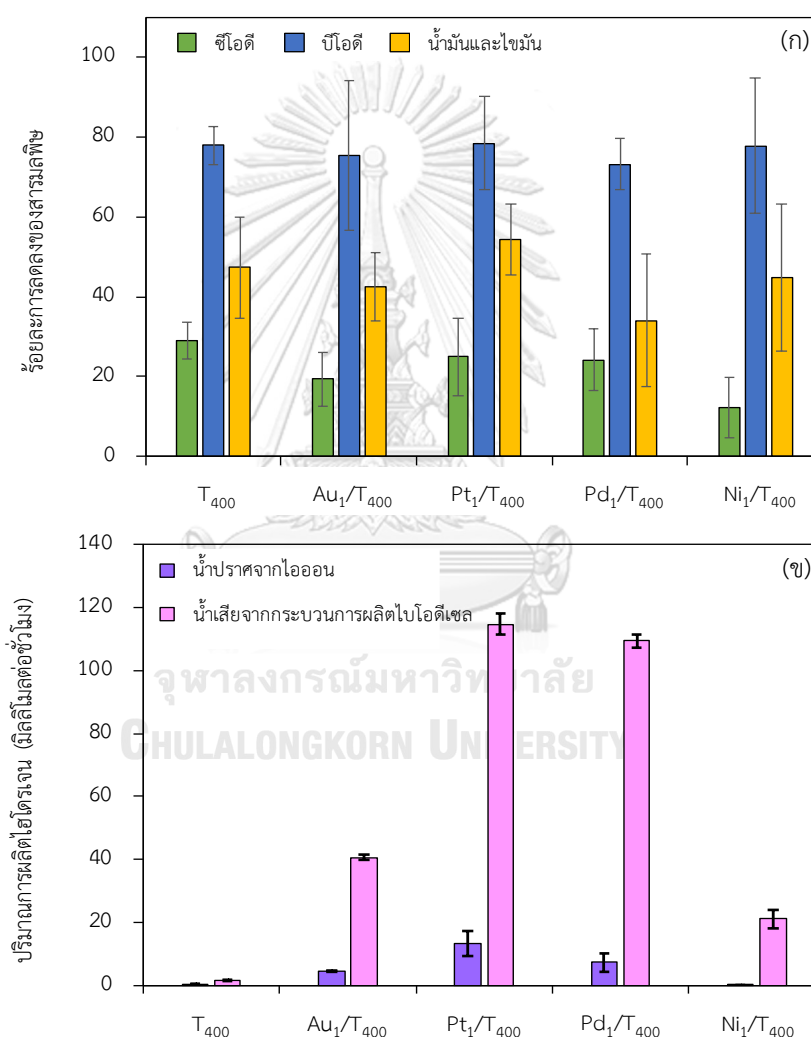
เมื่อพิจารณาสถานะทางเคมีของโลหะ Au Pt Pd และ Ni พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au_1/T_{400} จะแสดงฟีกโลหะ Au $4f_{5/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 87.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Au $4f_{7/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 83.9 อิเล็กตรอนโวลต์ (ภาพที่ 4.8 (ค₂)) แสดงถึงโลหะ Au ที่มีสถานะออกซิเดชันเป็นศูนย์ (Au^0) และยังปรากฏฟีกของโลหะ Au สถานะออกซิเดชัน 2+ (Au^{2+}) ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 89.4 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับ Au $4f_{5/2}$ และ 85.7 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับ Au $4f_{7/2}$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} แสดงฟีกโลหะ Pt $4f_{5/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 74.5 อิเล็กตรอนโวลต์และ Pt $4f_{7/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 71.1 อิเล็กตรอนโวลต์ (ภาพที่ 4.8 (ค₃)) แสดงถึงโลหะ Pt⁰ อีกทั้งยังพบฟีกโลหะ Pt²⁺ (Pt $4f_{5/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 75.8 อิเล็กตรอนโวลต์และ Pt $4f_{7/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 72.5 อิเล็กตรอนโวลต์) และโลหะ Pt⁴⁺ (Pt $4f_{5/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 77.9 อิเล็กตรอนโวลต์และ Pt $4f_{7/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 74.6 อิเล็กตรอนโวลต์) ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/T_{400} แสดงฟีกโลหะ Pd⁰ (Pd $3d_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 340.7 อิเล็กตรอนโวลต์และ Pd $3d_{5/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 335.4 อิเล็กตรอนโวลต์) และฟีกโลหะ Pd²⁺ (Pd $3d_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 342.6 อิเล็กตรอนโวลต์และ Pd $3d_{5/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 337.4 อิเล็กตรอนโวลต์) (ภาพที่ 4.8 (ค₄)) และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_1/T_{400} จะปรากฏฟีก Ni^{2+} ((Ni $2p_{1/2}$) ในรูปของ Ni-O) Ni^{2+} ((Ni $2p_{3/2}$) ในรูปของ Ni-(OH)₂) และ Ni^{2+} ((Ni $2p_{3/2}$) ในรูปของ Ni-O) ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 874.5 862.5 และ 856.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ (ภาพที่ 4.8 (ค₅)) และพบฟีก Ni ในรูปของโลหะประจุศูนย์ (Ni^0) เพียงเล็กน้อยทั้งในสปีนออร์บิทัล Ni $2p_{1/2}$ และ Ni $2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 871.8 และ 853.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งปริมาณโลหะที่มีสถานะออกซิเดชันต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.3 เห็นได้ชัดว่าโลหะมีตระกูลถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนในชั้นบรรยากาศได้ยากกว่าโลหะทรานซิชัน เช่น โลหะนิกเกิล ซึ่งโลหะที่ถูกออกซิไดซ์เปลี่ยนเป็นสถานะไอออนิก (M^{X+}) จะมีตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) ที่น้อยกว่าโลหะที่ไม่ถูกออกซิไดซ์และอยู่ในสถานะโลหะ (M^0) [59]

4.2.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิง

แสง M_1/T_{400}

กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} สำหรับการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ความเป็นกรด – เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง

3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [22] แสดงในภาพที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} สามารถบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยลดค่า COD BOD และค่าน้ำมันและไขมันได้ร้อยละ 29.1 77.9 และ 47.3 การเติมโลหะชนิดต่างๆ ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ส่งผลต่อการบำบัดน้ำเสียอย่างมีนัยสำคัญโดยสามารถลดค่า COD BOD และค่าน้ำมันและไขมันได้ประมาณร้อยละ 12.3 – 25.0 73.3 – 78.5 และ 34.0 – 54.3 ตามลำดับ (ภาพที่ 4.9(ก))



ภาพที่ 4.9 ก็มันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) การลดลงของสารมลพิษ และ (ข) ปริมาณการผลิตไฮโดรเจน ภายใต้ภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาความสามารถในการผลิตไฮโดรเจน พบว่าการเติมโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนทั้งจากน้ำเสียจากระบวนการผลิตไบโอดีเซล และน้ำปราศจากไอออน (ภาพที่ 4.9(ข)) เนื่องจากโลหะที่เติมสามารถลดแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้สามารถดูดกลืนแสงได้กว้างขึ้นทั้งช่วงของแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้อีกทั้งโลหะยังไปยับยั้งการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล และทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการผลิตไฮโดรเจน [60]

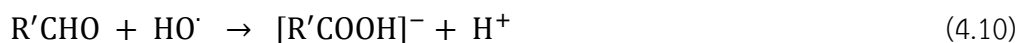
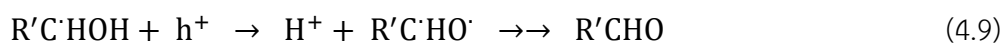
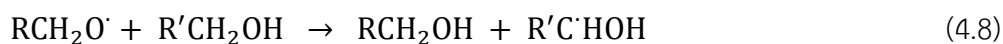
การที่น้ำเสียจากระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่าน้ำปราศจากไอออน เนื่องจากไฮโดรเจนจากน้ำปราศจากไอออนเกิดจากปฏิกิริยาการแยกโมเลกุลน้ำ (Water splitting) ดังแสดงในสมการ (4.4) – (4.5) [61] แตกต่างจากน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งมาจากปฏิกิริยาฟิโตออกซิเดชันดังแสดงในสมการ (4.6) – (4.11) [22, 62] โดยสารอินทรีย์ในน้ำเสียจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนแกโฮลหรือที่เรียกว่าตัวล่าโฮล (Hole scavenger) จึงลดอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนที่สูง [63]

ปฏิกิริยาแยกโมเลกุลน้ำ



ปฏิกิริยาฟิโตออกซิเดชัน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY



เมื่อ RCH_2OH และ $R'CH_2OH$ คือตัวแทนสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

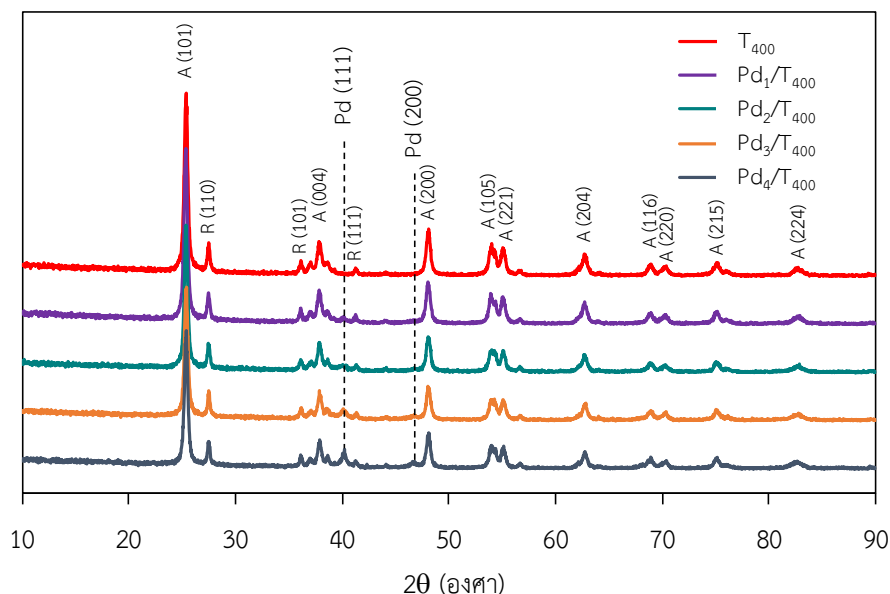
เมื่อพิจารณาโลหะที่เติมลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ละชนิดต่อการผลิตไฮโดรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} สามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงที่สุดตามด้วย Pd_1/T_{400} Au_1/T_{400} และ Ni_1/T_{400} ซึ่งไม่สอดคล้องกับสมบัติไดเลเยอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้วิเคราะห์และแสดงไว้ดังตารางที่ 4.2 ไม่ว่าจะ เป็นค่าแถบช่องว่างพลังงาน ขนาดอนุภาคโลหะ พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน แต่สอดคล้องกับค่า Work functions ตามทฤษฎีโลหะที่อธิบายว่าเมื่อเกิดการสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ถ้าโลหะและสารกึ่งตัวนำนั้นมีความแตกต่างของ Work function มาก จะเกิดกำแพงชอทท์กึ่งที่สูง (ภาพที่ 2.9) จึงสามารถลดอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ดี [46] ซึ่งโลหะ Pt Pd Au และ Ni มีค่าความต่าง Work function กับไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 1.5 1.4 1.1 และ 0.8 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} จึงมีกัมมันตภาพต่อการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด

อย่างไรก็ตามแม้ว่า Pt จะมีกัมมันตภาพต่อการผลิตไฮโดรเจนได้ในปริมาณมากที่สุด แต่ตัวโลหะ Pt มีราคาที่สูง เมื่อมองในด้านเศรษฐศาสตร์ Pd ที่มีราคาถูกกว่าแต่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ Pt โลหะเจือ Pd จึงถูกนำมาศึกษาต่อในส่วนถัดไป

4.3 ผลของปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม

4.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pd_x/T_{400}

ภาพที่ 4.10 แสดงพีก XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะแพลเลเดียม (Pd_x/T_{400} เมื่อ x คือร้อยละโดยน้ำหนักในช่วง 1 – 4) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} แสดงพีกของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ที่ตำแหน่ง 2θ เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และไม่เกิดการขยับตำแหน่งของพีก แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ โลหะแพลเลเดียมยังคงกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ไม่แทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ อีกทั้งยังพบพีกของโลหะแพลเลเดียมที่ชัดเจนขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะแพลเลเดียม โดยพบ Pd ในระนาบ (111) ที่ 2θ เท่ากับ 40.1 องศาและในระนาบ (200) ที่ 2θ เท่ากับ 46.7 องศา



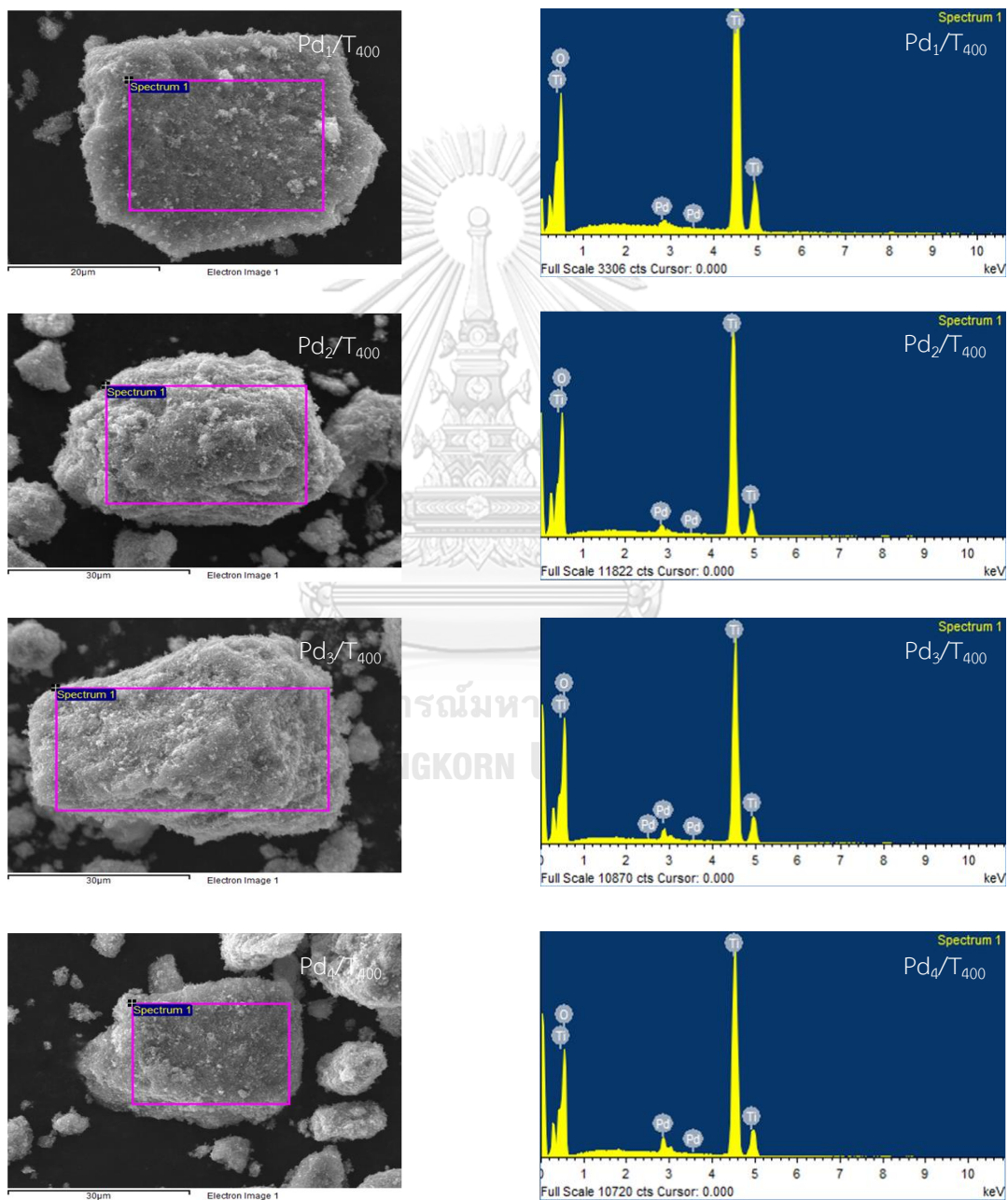
ภาพที่ 4.10 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}

สัดส่วนวัฏภาคอะนาเทส และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทส และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} โดยมีสัดส่วนวัฏภาคอะนาเทสอยู่ในช่วง 0.8244 – 0.8371 และมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 21.1 – 22.2 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.4 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}

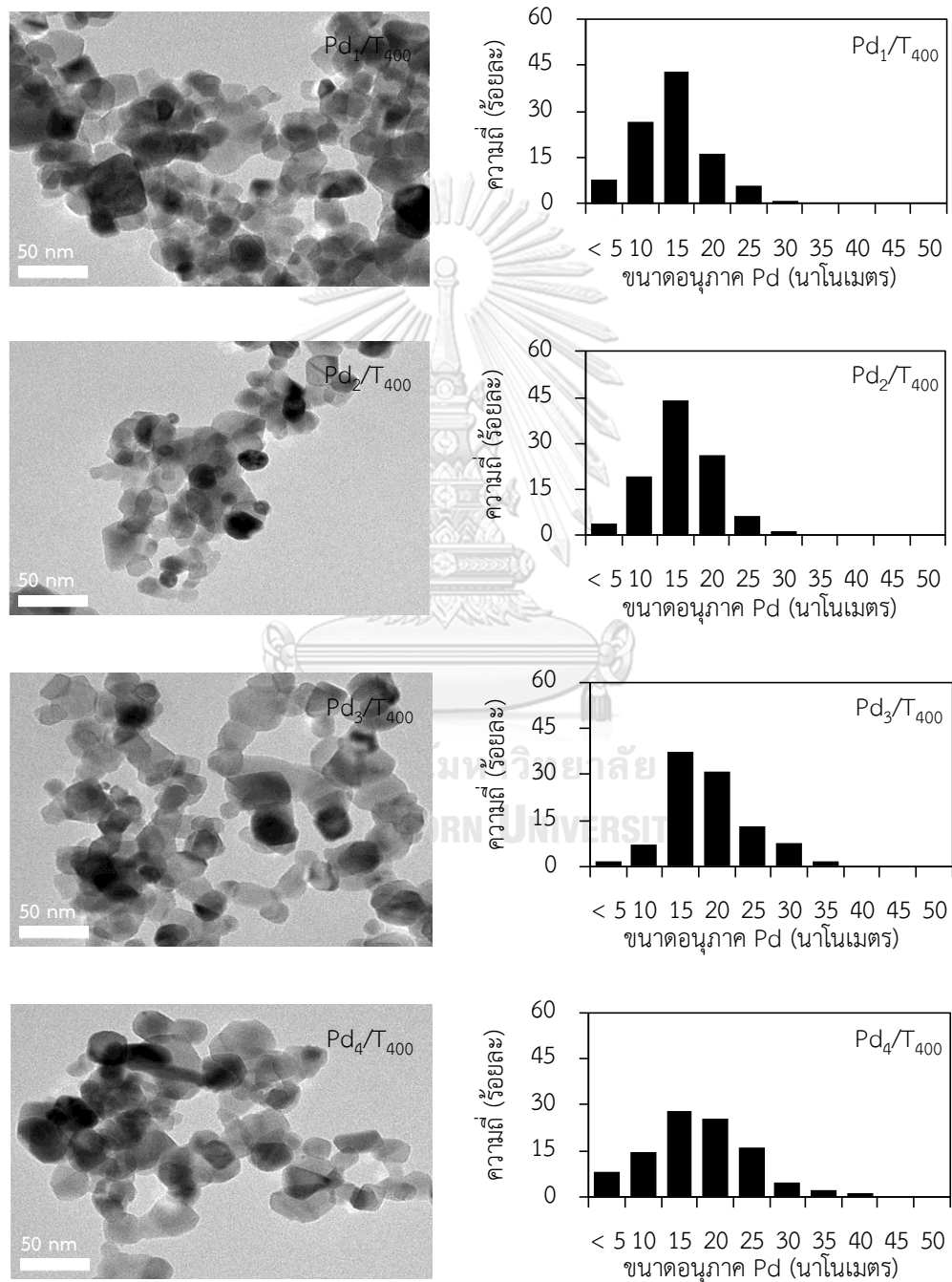
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนอะนาเทส	ขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (นาโนเมตร)	ปริมาณโลหะ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดอนุภาคโลหะ (นาโนเมตร)
T_{400}	0.8383	20.8	-	3.32	88.87	-
Pd_1/T_{400}	0.8371	21.4	0.92 ± 0.07	3.06	76.90	12.34 ± 4.91
Pd_2/T_{400}	0.8313	21.1	2.09 ± 0.12	3.04	70.00	13.79 ± 4.53
Pd_3/T_{400}	0.8382	21.2	2.94 ± 0.15	3.02	64.90	15.45 ± 6.59
Pd_4/T_{400}	0.8244	22.2	4.05 ± 0.21	3.05	62.73	16.47 ± 5.55

ปริมาณโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ถูกยืนยันด้วยเทคนิค SEM-EDS ดังแสดงในภาพที่ 4.11 พบว่าเมื่อโลหะแพลเลเดียมมีปริมาณที่มากขึ้นจะพบพีก EDS ของโลหะแพลเลเดียมที่ชัดเจนขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} ทุกตัวมีปริมาณแพลเลเดียมที่ใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการคือ 0.92 2.09 2.94 และ 4.05 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/T_{400} Pd_2/T_{400} Pd_3/T_{400} และ Pd_4/T_{400} ตามลำดับ



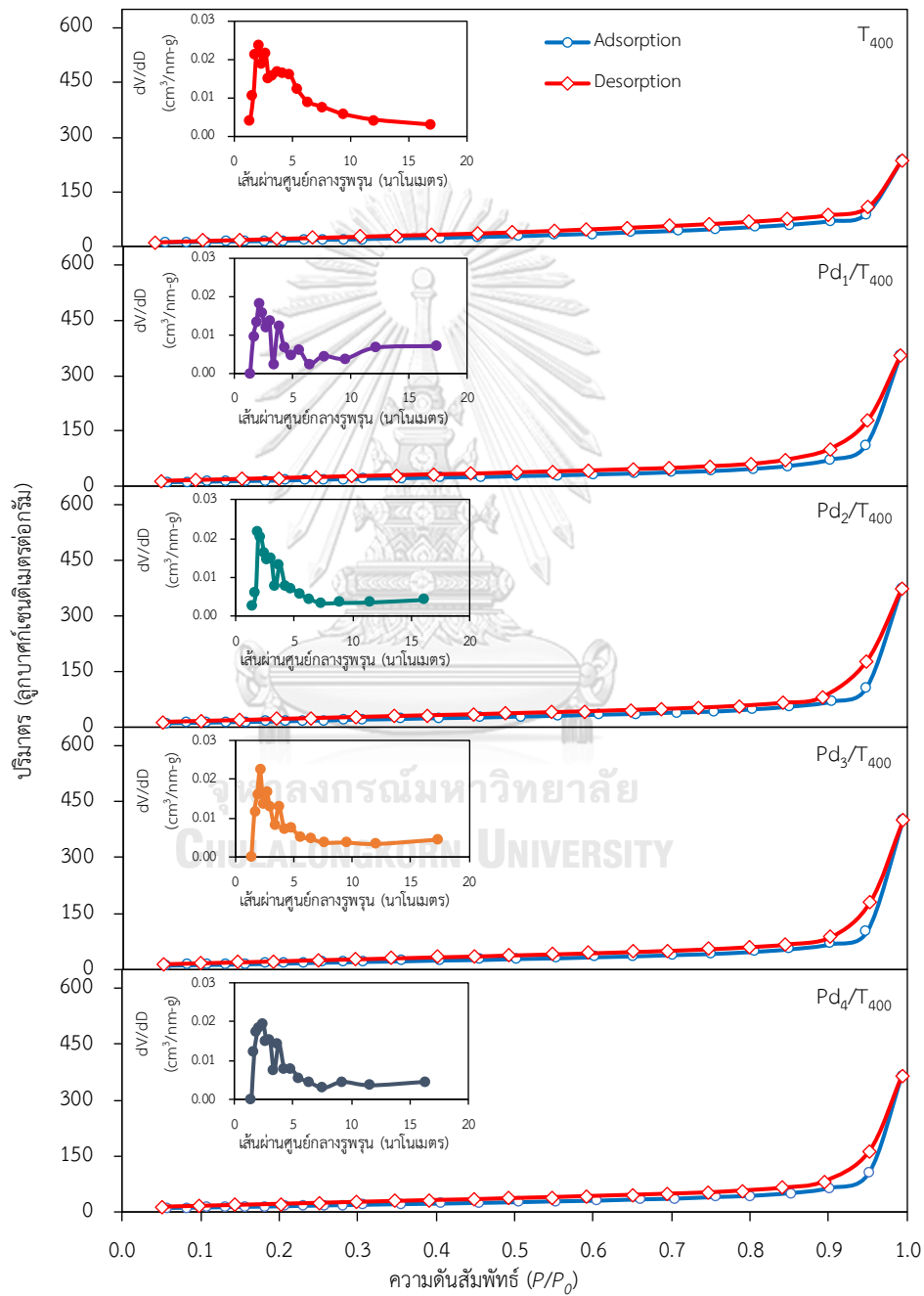
ภาพที่ 4.11 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}

ภาพที่ 4.12 แสดงขนาดอนุภาค และการแจกตัวของโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} พบว่าเมื่อเติมโลหะแพลเลเดียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} มากขึ้น อนุภาคของโลหะแพลเลเดียมจะเกิดการเกาะกลุ่มกันและมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 12.34 13.79 15.45 และ 16.47 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/T_{400} Pd_2/T_{400} Pd_3/T_{400} และ Pd_4/T_{400} ตามลำดับ



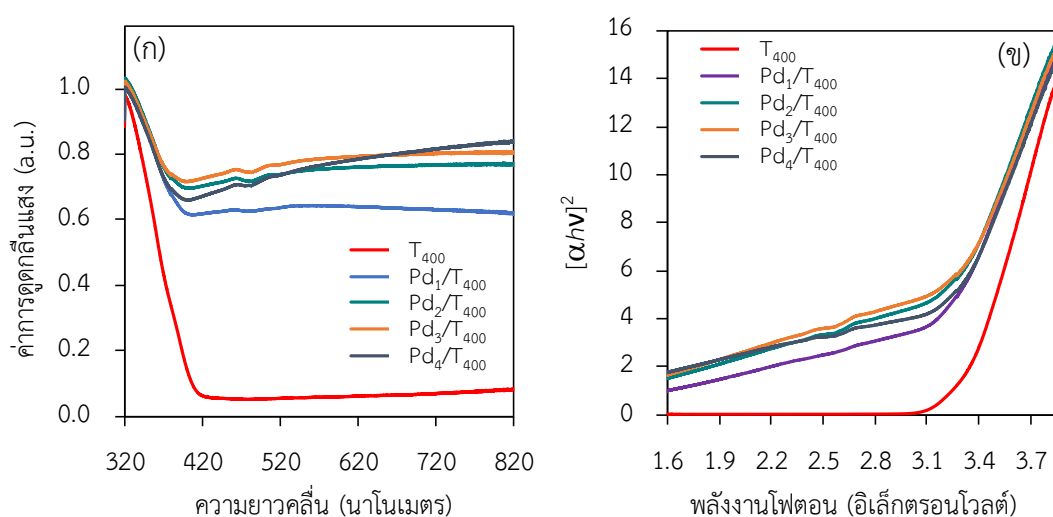
ภาพที่ 4.12 TEM และการแจกตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}

ภาพที่ 4.13 แสดงไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจน และการกระจายตัวขนาดรูพรุน (ภาพแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวแสดงไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับในรูปแบบที่ 4 แสดงถึงการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลาง [55] และมีการกระจายตัวขนาดรูพรุนที่แคบอยู่ในช่วงประมาณ 2 – 7 นาโนเมตร



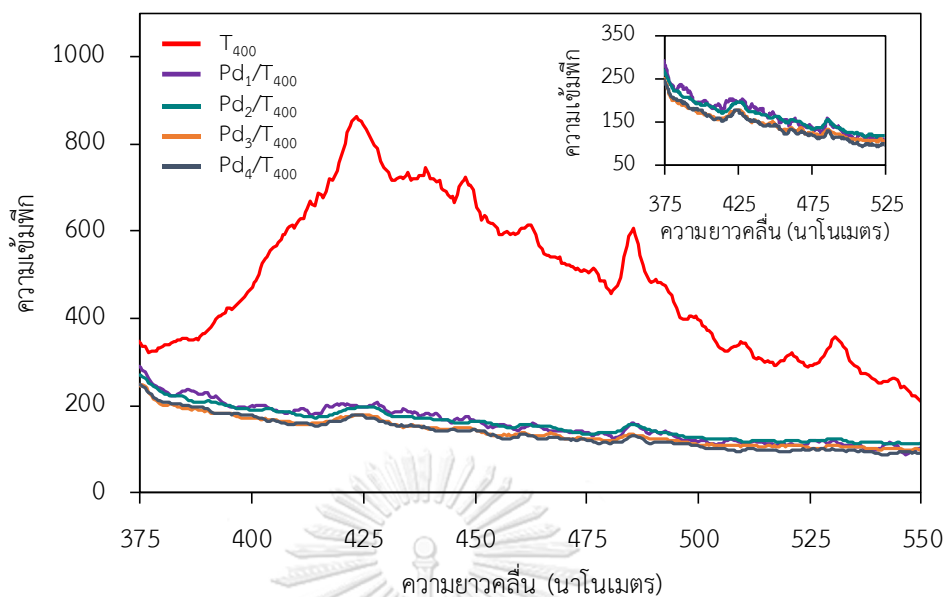
ภาพที่ 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}

ภาพที่ 4.14 แสดงความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวสามารถดูดกลืนแสงได้ทั้งในช่วงของแสงยูวีและแสงที่มองเห็นได้ (ภาพที่ 4.14(ก)) เนื่องจากปรากฏการณ์ LSPR ของโลหะแพลเลเดียมที่สามารถดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ เนื่องจากการสั่นและการโพลาไรซ์ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของโลหะแพลเลเดียม [56] และจากกราฟความสัมพันธ์ T_{auc} (ภาพที่ 4.14(ข)) พบว่าปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าแถบช่องว่างพลังงาน ดังแสดงในตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.14 (ก.) การดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ T_{auc} ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}

ภาพที่ 4.15 แสดงกราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} มีอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ช้าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} เนื่องจากโลหะแพลเลเดียมจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนบนแถบคอนดักชันของไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่ปริมาณโลหะแพลเลเดียมในช่วงที่ศึกษาไม่ส่งผลต่อความสามารถในการดักจับอิเล็กตรอนอย่างมีนัยสำคัญ



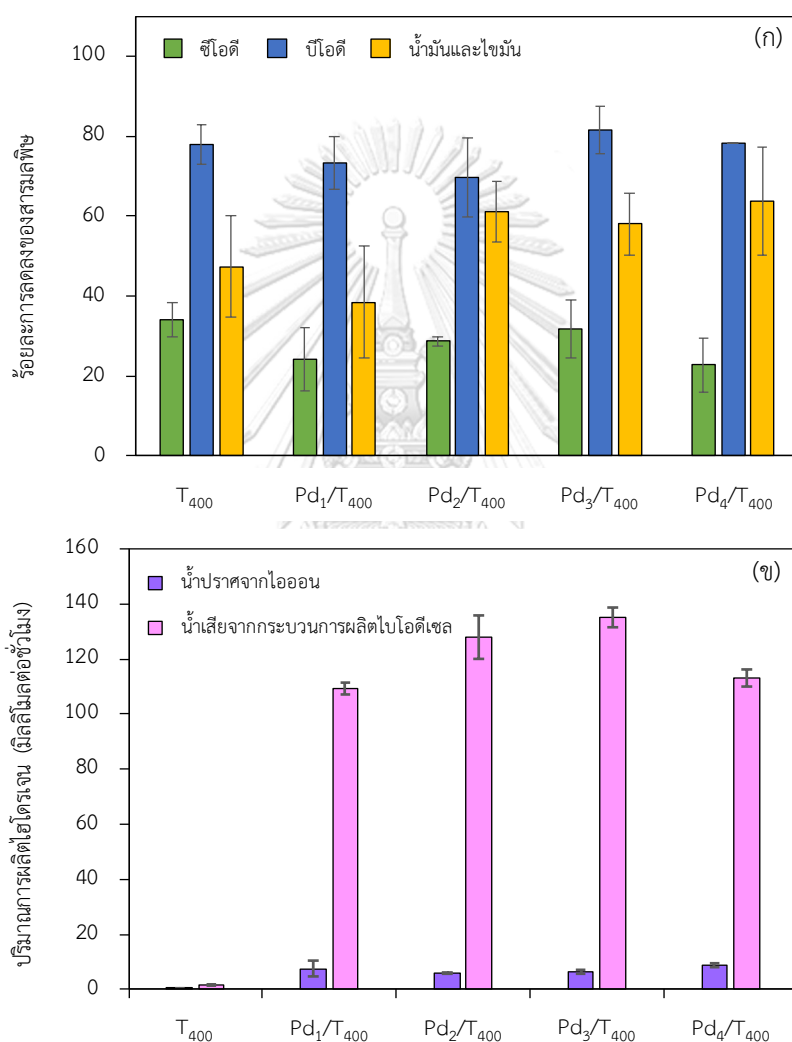
ภาพที่ 4.15 กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400}

4.3.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pd_x/T_{400}

ภาพที่ 4.16 แสดงกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} สำหรับการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [22] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_x/T_{400} สามารถลดปริมาณซีโอดี บีโอดี และค่าน้ำมันและไขมันในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้ใกล้เคียงกัน (ภาพที่ 4.16(ก)) โดยมีร้อยละการขจัดซีโอดี บีโอดี และค่าน้ำมันและไขมันอยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 22.7 – 31.9 69.6 – 81.5 และ 38.5 – 63.8 ตามลำดับ

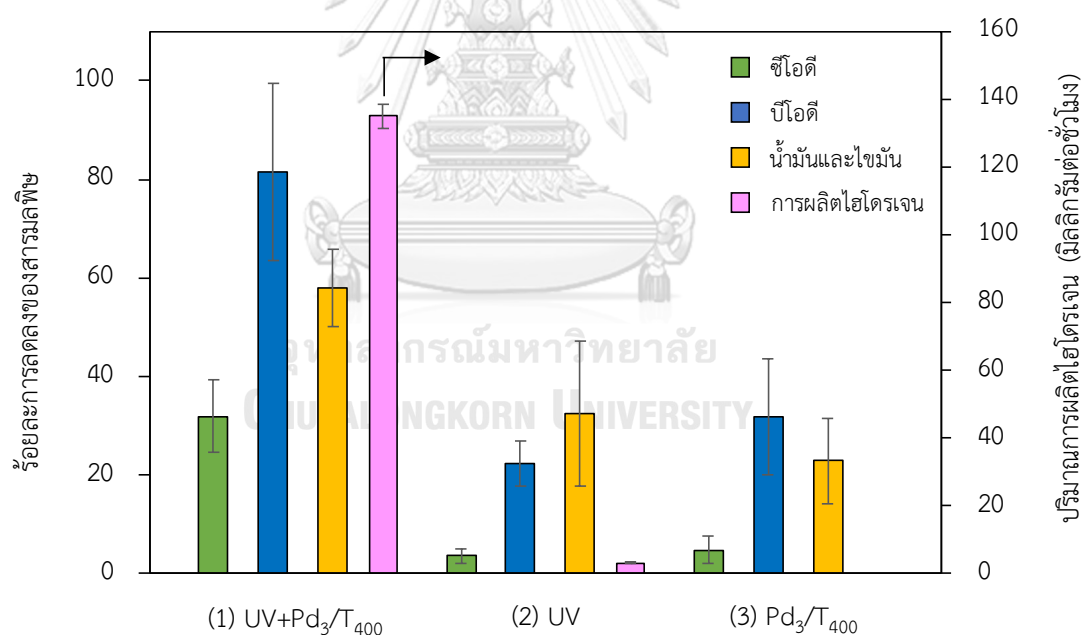
เมื่อพิจารณากัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจน (ภาพที่ 4.16(ข)) พบว่าเมื่อเติมโลหะแพลเลเดียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มากขึ้นจะส่งผลให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนสูงขึ้น กล่าวคือมีปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เท่ากับ 109.5 127.8 และ 135.1 มิลลิโมลต่อชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_1/T_{400} Pd_2/T_{400} และ Pd_3/T_{400} ตามลำดับ เนื่องจากโลหะแพลเลเดียมทำหน้าที่

เสมือนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม [46] เมื่อเพิ่มปริมาณแพลเลเดียมทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งกัมมันต์ที่เพิ่มขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd₄/T₄₀₀ มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนที่น้อยลง (112.9 มิลลิโมลต่อชั่วโมง) อาจเนื่องมาจากโลหะแพลเลเดียมที่มีปริมาณมากเกิดการบดบังตำแหน่งรับแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้มีอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบคอนดักชันน้อยลงส่งผลให้ Pd₄/T₄₀₀ มีกัมมันตภาพที่ต่ำลง [45]



ภาพที่ 4.16 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) การลดลงของสารมลพิษ และ (ข) ปริมาณการผลิตไฮโดรเจน ภายใต้ภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม ต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.17 แสดงการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารมลพิษในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยภาวะการดำเนินงานที่ต่างกัน 3 ภาวะ ภาวะแรกเป็นภาวะที่ให้แสงยูวีและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (UV + Pd₃/T₄₀₀) ภาวะที่สองเป็นภาวะที่ให้แสงยูวีเพียงอย่างเดียว (UV) และภาวะสุดท้ายเป็นภาวะที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพียงอย่างเดียวในที่มีตัว (Pd₃/T₄₀₀) พบว่า ภาวะที่ให้แสงยูวีและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถลดค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมัน รวมถึงมีอัตราการผลิตไฮโดรเจนที่มากกว่าภาวะที่ 2 และ 3 เนื่องจากทั้ง 3 ภาวะมีกลไกการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารมลพิษที่ต่างกัน โดยการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารมลพิษภายใต้ภาวะที่ 1 เกิดจากกระบวนการโฟโต-ออกซิเดชัน (สมการ (4.6) – (4.11)) ในขณะที่ภาวะที่ 2 มีการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำ (สมการที่ (4.4) – (4.5)) และการลดลงของสารมลพิษจากการทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลแรดิคัลที่เกิดจากการโฟโตไลซิสของโมเลกุลน้ำ [64] ส่วนภาวะสุดท้ายสำหรับการลดลงของสารมลพิษจากกระบวนการดูดซับระหว่างพื้นผิวประจุบวกของตัวเร่งปฏิกิริยากับประจุลบของโมเลกุลสารอินทรีย์



ภาพที่ 4.17 การเปรียบเทียบภาวะ (1) ใช้แสง UV เท่ากับ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd₃/T₄₀₀ เท่ากับ 4 กรัมต่อลิตร (2) ใช้แสง UV เท่ากับ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เพียงอย่างเดียว และ (3) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd₃/T₄₀₀ เท่ากับ 4 กรัมต่อลิตร เพียงอย่างเดียว ในการผลิตไฮโดรเจนและการลดลงของสารมลพิษจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

4.4 ผลของเวลา

ภาพที่ 4.18 แสดงการผลิตไฮโดรเจนและการลดลงของสารมลพิษในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_3/T_{400} ในภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่เวลาต่างๆ พบว่าค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมัน ในน้ำเสียมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยอัตราการลดค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมันในน้ำเสียจะใช้แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) สามารถอธิบายได้ดังสมการ (4.13) [65, 66]

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (4.13)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตรา

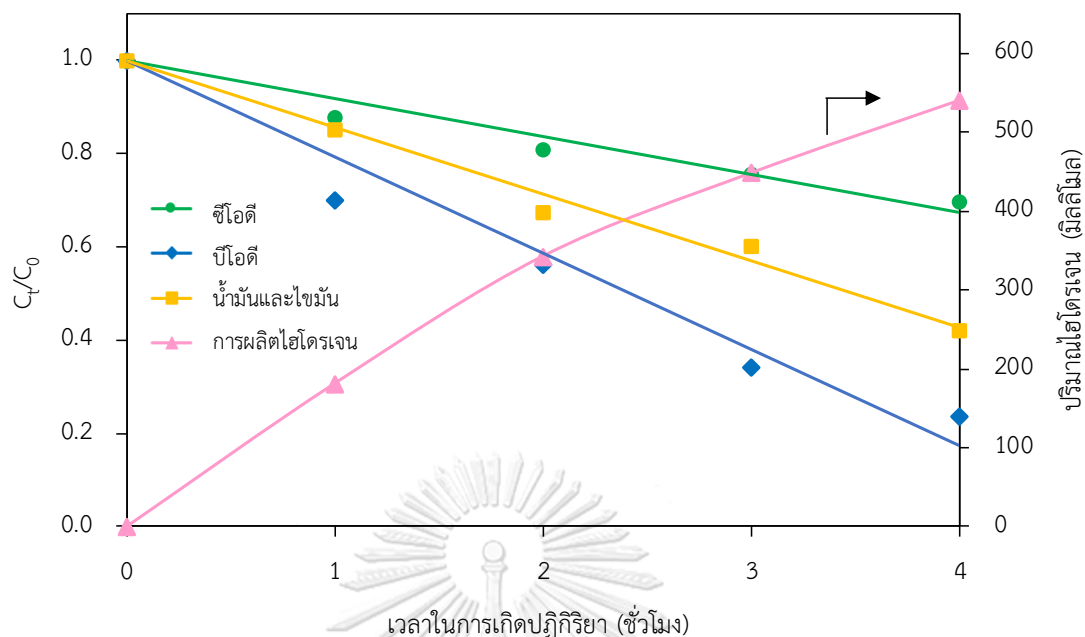
C คือ ความเข้มข้นของซีโอดี บีโอดี หรือน้ำมันและไขมัน

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ (4.12) ที่ภาวะ $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $C = C_0$ ถึง $C = C_t$ จะได้สมการ (4.13) [66]

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad (4.13)$$

ค่าคงที่อัตราได้จากความชันของเส้นตรงจากการเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_t/C_0)$ กับ เวลา พบว่าค่าซีโอดีมีอัตราการลดลงที่ต่ำที่สุด ตามด้วยค่าน้ำมันและไขมัน และค่าบีโอดี ซึ่งมีค่าคงที่อัตราแบบจำลองอันดับหนึ่งเทียมเท่ากับ 0.0942 0.1974 และ 0.3489 นาที⁻¹ ตามลำดับ อัตราการลดลงของค่าซีโอดีที่ต่ำนั้น อาจเป็นเพราะซีโอดีมีความเข้มข้นเริ่มต้นในปริมาณมาก และอาจเนื่องมาจากการสลายสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่เป็นสารอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็กที่ระบบไม่สามารถสลายต่อได้จึงยังคงส่งผลต่อสมบัติของน้ำเสียในรูปของซีโอดีในน้ำเสีย [67]

สำหรับการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล พบว่าไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.18 ผลของเวลาในการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

น้ำเสียหลังผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pd_3/T_{400} ในภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4 ชั่วโมง แสดงในตารางที่ 4.1 พบว่ามีปริมาณสบู่และกรดไขมันในน้ำลดลงเหลือร้อยละ 11.03 และ 2.21 โดยน้ำหนัก มีค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมัน ของแข็งละลายน้ำ ทั้งหมด และของแข็งแขวนลอยทั้งหมด 19,856 6.0 84 7,995 และ 30 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งน้ำเสียยังคงมีค่าซีโอดี น้ำมันและไขมัน และของแข็งละลายน้ำสูงเกินกว่าเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งเป็น 49.6 5.6 และ 2.7 เท่า ดังนั้นจึงต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียต่อไป

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเจือโลหะบนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตไฮโดรเจนและการลดลงของสารมลพิษในน้ำเสียจากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกัน ภายใต้ภาวะค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร น้ำเสียจากระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาก 3.3 เท่า ความเข้มแสงยูวี 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4 ชั่วโมง สามารถสรุปผลได้ดังนี้

ก. ผลของโลหะเจือ

- การเติมโลหะเจือ Au Pt Pd และ Ni สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้และลดอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ได้

- ตัวเร่งปฏิกิริยา M_1/T_{400} มีกัมมันตภาพในการลดค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมันไม่แตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} แต่ให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด เนื่องจาก Pt มีค่าความต่างของ Work function กับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มากที่สุด

ข. ผลปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม

การเจือโลหะเจือแพลเลเดียมในช่วงร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ไม่ส่งผลต่อการลดค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมันอย่างมีนัยสำคัญ แต่มีผลต่อการผลิตไฮโดรเจนอย่างชัดเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_3/T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด กล่าวคือสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงถึง 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง และลดค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมันเท่ากับร้อยละ 31.9 81.5 และ 58.2 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

น้ำเสียที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ยังคงมีสมบัติบางประการที่ยังไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้ง เช่น ซีโอดี น้ำมันและไขมัน และของแข็งละลายน้ำ จึงต้องมีการพัฒนาประสิทธิภาพกระบวนการ และตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป เช่น

- พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการอื่น เช่น การเจืออโลหะลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ การสร้างรอยต่อวิวิธพันธุ์

- พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดอื่นที่ไม่ใช่ไทเทเนียมไดออกไซด์

- คว้าศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย อาจทำได้โดยการใช้ตัวรับอิเล็กตรอน เช่น ออกซิเจน หรือการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์



บรรณานุกรม

- [1] M.o.E. Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Thailand Alternative Energy Situation, 2017, pp. 70.
- [2] ว. จุฬาลักษณ์านุกูล, เชื้อเพลิงชีวภาพด้วยตัวเร่งชีวภาพ, 2015.
- [3] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy conversion and management, 50 (2009) 14-34.
- [4] R. Babcock, E. Clausen, M. Popp, W.B. Schulte, Yield characteristics of biodiesel produced from chicken fat-tall oil blended feedstocks, 2008.
- [5] S. Pinzi, Feedstocks for advanced biodiesel production, Advances in Biodiesel Production, Elsevier2012, pp. 69-90.
- [6] E. Akbar, Z. Yaakob, S.K. Kamarudin, M. Ismail, J. Salimon, Characteristic and composition of Jatropha curcas oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock feedstock, European journal of scientific research, 29 (2009) 396-403.
- [7] C. Corporation, Energy Ingenuity annual report, 2007.
- [8] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 143-169.
- [9] ป. คุณลธธรา, พลังงานจากชีวมวลและวัสดุเหลือใช้, 2015.
- [10] Siam bioenergy, กระบวนการผลิตไบโอดีเซล, 2012. Available from: <http://www.siambioenergy.com/bio65/index.php/2012-10-14-08-58-20/2012-10-14-08-58-40/91-2012-10-13-15-19-09>
- [11] A. Srirangsan, M. Ongwande, O. Chavalparit, Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process, Environment Asia, 2 (2009) 15-19.
- [12] I. Atadashi, M. Aroua, A.A. Aziz, Biodiesel separation and purification: a review, Renewable Energy, 36 (2011) 437-443.
- [13] กรมควบคุมมลพิษ, มาตรฐานคุณภาพน้ำ, 2016. Available from: http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04.html

- [14] V.B. Veljković, O.S. Stamenković, M.B. Tasić, The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and sustainable energy reviews*, 32 (2014) 40-60.
- [15] A. Machulek Jr, S.C. Oliveira, M.E. Osugi, V.S. Ferreira, F.H. Quina, R.F. Dantas, S.L. Oliveira, G.A. Casagrande, F.J. Anaissi, V.O. Silva, Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants, *Organic pollutants-Monitoring, risk and treatment*, InTech2013.
- [16] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F. Pereira, A.M. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment International*, 75 (2015) 33-51.
- [17] R.J. Bigda, Consider Fentons chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (1995).
- [18] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today*, 53 (1999) 51-59.
- [19] iEnergyGuru, สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor), (2015). Available from: <https://ienergyguru.com/2015/06/%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%81%E0%B8%B6%E0%B9%88%E0%B8%87%E0%B8%95%E0%B8%B1%E0%B8%A7%E0%B8%99%E0%B8%B3/>
- [20] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 8751-8760.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] V. Gombac, L. Sordelli, T. Montini, J.J. Delgado, A. Adamski, G. Adami, M. Cargnello, S. Bernal, P. Fornasiero, CuO_x- TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions, *The journal of physical chemistry A*, 114 (2009) 3916-3925.

- [24] W. Wunderlich, T. Oekermann, L. Miao, N.T. Hue, S. Tanemura, M. Tanemura, ELECTRONIC PROPERTIES OF NANO-POROUS TiO₂ AND ZnO THIN FILMS- COMPARISON OF SIMULATIONS AND EXPERIMENTS, *Journal of Ceramic Processing & Research*, 5 (2004) 343-354.
- [25] J.F. Jacobs, I. Van de Poel, P. Osseweijer, Sunscreens with titanium dioxide (TiO₂) nano-particles: A societal experiment, *Nanoethics*, 4 (2010) 103-113.
- [26] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 253-278.
- [27] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*, 277 (1979) 637-638.
- [28] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties, *Chemistry of materials*, 22 (2009) 1173-1179.
- [29] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 56 (2011) 1639.
- [30] N. Rahimi, R.A. Pax, E.M. Gray, Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications, *Progress in Solid State Chemistry*, 44 (2016) 86-105.
- [31] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1 (2000) 1-21.
- [32] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
- [33] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169-189.
- [34] V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, Oxygen rich titania: A dopant free, high temperature stable, and visible-light active anatase photocatalyst, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 3744-3752.
- [35] M. Lu, *Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications*, John Wiley & Sons 2013.

- [36] A.K. Wahab, S. Ould-Chikh, K. Meyer, H. Idriss, On the “possible” synergism of the different phases of TiO₂ in photo-catalysis for hydrogen production, *Journal of Catalysis*, 352 (2017) 657-671.
- [37] W.-K. Wang, J.-J. Chen, X. Zhang, Y.-X. Huang, W.-W. Li, H.-Q. Yu, Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature, *Scientific reports*, 6 (2016) 20491.
- [38] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25 (2015) 1-29.
- [39] S. Wang, J.-H. Yun, B. Luo, T. Butburee, P. Peerakiatkhajohn, S. Thaweesak, M. Xiao, L. Wang, Recent progress on visible light responsive heterojunctions for photocatalytic applications, *Journal of Materials Science & Technology*, 33 (2017) 1-22.
- [40] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *science*, 293 (2001) 269-271.
- [41] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis, *New Journal of Chemistry*, 40 (2016) 3000-3009.
- [42] D. Duarte, M. Massi, A. da Silva Sobrinho, Development of Dye-Sensitized Solar Cells with Sputtered N-Doped Thin Films: From Modeling the Growth Mechanism of the Films to Fabrication of the Solar Cells, *International Journal of Photoenergy*, 2014 (2014).
- [43] T. Jedsukontorn, N. Saito, M. Hunsom, Photocatalytic behavior of metal-decorated TiO₂ and their catalytic activity for transformation of glycerol to value added compounds, *Molecular Catalysis*, 432 (2017) 160-171.
- [44] S.O. Kasap, *Principles of electronic materials and devices*, McGraw-Hill New York 2006.
- [45] W.-T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, G.I. Waterhouse, Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol–water mixtures, *Journal of Catalysis*, 326 (2015) 43-53.
- [46] 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.
- [47] P.W. Koh, M.H.M. Hatta, S.T. Ong, L. Yuliati, S.L. Lee, Photocatalytic degradation of photosensitizing and non-photosensitizing dyes over chromium doped titania photocatalysts under visible light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332 (2017) 215-223.
- [48] Y. Lin, D. Li, J. Hu, G. Xiao, J. Wang, W. Li, X. Fu, Highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by PANI-modified TiO₂ composite, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 5764-5772.
- [49] S. Sandeep, K. Nagashree, T. Maiyalagan, G. Keerthiga, Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid-A comparative study in hydrothermal TiO₂ and commercial TiO₂, *Applied Surface Science*, 449 (2018) 371-379.
- [50] C.H. Nguyen, C.-C. Fu, R.-S. Juang, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, *Journal of Cleaner Production*, 202 (2018) 413-427.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] M. Bellardita, A. Di Paola, B. Megna, L. Palmisano, Determination of the crystallinity of TiO₂ photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367 (2018) 312-320.
- [54] A. Redjel, A.-G. Boudjahem, M. Bettahar, Effect of palladium precursor and preparation method on the catalytic performance of Pd/SiO₂ catalysts for benzene hydrogenation, *Particulate Science and Technology*, 36 (2018) 710-715.
- [55] 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.

- [56] 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.
- [57] M.L. Grilli, M. Yilmaz, S. Aydogan, B.B. Cirak, Room temperature deposition of XRD-amorphous TiO₂ thin films: Investigation of device performance as a function of temperature, *Ceramics International*, 44 (2018) 11582-11590.
- [58] A. Saha, A. Moya, A. Kahnt, D. Iglesias, S. Marchesan, R. Wannemacher, M. Prato, J.J. Vilatela, D.M. Guldi, Interfacial charge transfer in functionalized multi-walled carbon nanotube@ TiO₂ nanofibres, *Nanoscale*, 9 (2017) 7911-7921.
- [59] 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.
- [60] K. Shimura, H. Yoshida, Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2467-2481.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] M. Rodríguez, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, *Universitat de Barcelona* 2003.
- [65] J.L. Sotelo, F.J. Beltran, F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, Ozone decomposition in water: kinetic study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 39-43.
- [66] U.I. Gaya, Kinetic concepts of heterogeneous photocatalysis, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer 2014, pp. 43-71.

- [67] P. Pansa-Ngat, T. Jedsukontorn, M. 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*, 8 (2018) 96.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก
การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย

ก.1 การวิเคราะห์ค่าซีไออดี

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต เตรียมโดยละลาย $K_2Cr_2O_7$ ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง น้ำหนัก 2.4565 กรัม ในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 83.5 มิลลิลิตร และเติม $HgSO_4$ 16.65 กรัม ทิ้งให้เย็นแล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร
2. สารละลายกรดซัลฟิวริกที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต เตรียมโดยละลาย Ag_2SO_4 น้ำหนัก 4.4 กรัม ในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 500 มิลลิลิตร แล้วทิ้งไว้ 1 – 2 วัน
3. สารละลายมาตรฐานไอร์ออน (II) แอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) 0.05 นอร์มัล เตรียมโดยละลาย $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 9.8 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 มิลลิลิตร ทิ้งให้เย็นแล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ล้างหลอดย่อยสลายขนาด 16x100 มม. (10 มล.) และฝาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 20 โดยปริมาตร
2. เติมน้ำตัวอย่าง 2.5 มิลลิลิตร สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 1.5 มิลลิลิตร และสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีซิลเวอร์ซัลเฟต 3.5 มิลลิลิตร ปิดฝาแล้วกลับหลอดไปมา
3. นำหลอดแก้วเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
4. เทสารละลายจากหลอดแก้วลงขวดรูปชมพู่ ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างสารละลายในหลอดแก้วให้หมด
5. หยดเฟอโรอินอินดิเคเตอร์ 1-2 หยด แล้วนำไปไทเทรตกับไอร์ออน (II) แอมโมเนียมซัลเฟต 0.05 นอร์มัล จนเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลแดง

การคำนวณ

$$COD \text{ (มิลลิกรัมต่อลิตร)} = \frac{(A-B) \times N \times 8000}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ A = ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ไทเทรตแบลงค์ (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ไทเทรตน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

N = ความเข้มข้นของ FAS (นอร์มัล)

ก.2 การวิเคราะห์ค่าบีโอดี

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ เตรียมโดยละลาย CaCl_2 น้ำหนัก 2.75 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร
2. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ เตรียมโดยละลาย $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 0.025 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร
3. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต เตรียมโดยละลาย $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 2.25 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร
4. น้ำแป้งอินดิเคเตอร์ เตรียมโดยละลายแป้งมันน้ำหนัก 0.3 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดแล้วทิ้งให้เย็นข้ามคืน แล้วนำส่วนน้ำมาหยดโทลูอิน 2 – 3 หยด
5. สารละลายอัลคาไลน์ ไอโอดิไซด์ตามวิธีเอไซด์ (Azide) เตรียมโดยละลาย NaOH น้ำหนัก 250 กรัม และ NaI น้ำหนัก 67.5 กรัม เจือจางให้ได้ 475 มิลลิลิตร ทำให้เย็น จากนั้นเติม NaN_3 ที่ละลายในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ แล้วจึงปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร
6. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต เตรียมโดยละลาย $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 182 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร
7. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล เตรียมโดยละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 24.82 กรัม ในน้ำกลั่นที่ต้มและทำให้เย็น เติม NaOH 1 กรัม แล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. เตรียมน้ำเจือโดยนำน้ำกลั่นมาเติมสารอาหารเลี้ยงเชื้อประกอบด้วย แมกนีเซียมซัลเฟต แคลเซียมคลอไรด์ และเฟอร์ริกคลอไรด์ อย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อน้ำ 1 ลิตร และเติมอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้ออกซิเจนที่ละลายน้ำอิ่มตัว
2. ใส่ตัวอย่างลงในขวดบีโอดี แล้วเติมน้ำเจือจากขั้นตอนที่ (1) ให้เต็มขวดพร้อมปิดจุกตัวอย่างละ 2 ขวดสำหรับหาค่าดีโอ(0) และดีโอ(5) แล้วนำขวดดีโอ(5) เข้าตูบ่มควบคุมอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วันหรือ 120 ชั่วโมง
3. เติมสารละลายแมงกานีสซัลเฟตปริมาตร 2 มิลลิลิตร ตามด้วยสารละลายอัลคาไลน์ ไฮโดรไดด์ไฮไซต์ปริมาตร 2 มิลลิลิตร โดยใช้ปิเปตจุ่มลงใต้ผิวน้ำแล้วปิดจุกอย่าให้เกิดฟองอากาศ
4. เขย่าขวดโดยคว่ำขึ้น-ลง ให้ผสมเข้ากันแล้วทิ้งไว้ให้ตกตะกอนจนได้ส่วนใสมากกว่า 100 มิลลิลิตร
5. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นปริมาตร 2 มิลลิลิตร ไหลตามคอขวดแล้วปิกจุกเขย่าโดยคว่ำขึ้น-ลงจนตะกอนละลายหมด
6. เอน้ำตัวอย่างออก 97 มิลลิลิตร น้ำตัวอย่างที่เหลือนำมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต 0.025 นอร์มัล จนสารละลายเป็นสีเหลืองฟางข้าวแล้วจึงเติมน้ำแบ่งอินดิเคเตอร์ 1 – 2 มิลลิลิตร ไทเทรตต่อจนสารละลายใสไม่มีสี
7. ขวดดีโอ(5) หลังจากบ่มครบกำหนดนำมาทำตามขั้นตอนที่ (3)-(6)

การคำนวณ

$$DO_{ppm} = \frac{\text{ปริมาตรของ } 0.025 \text{ นอร์มัล } Na_2S_2O_3 \text{ (มิลลิลิตร)} \times 0.2 \times 1000}{200} \quad (\text{ก.2})$$

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

เมื่อ DO_0 = ค่าออกซิเจนที่ละลายน้ำเมื่อเตรียมน้ำตัวอย่างเสร็จทันที

DO_5 = ค่าออกซิเจนที่ละลายน้ำเมื่อบ่มน้ำตัวอย่างเป็นเวลา 5 วัน

P = สัดส่วนที่ทำการเจือจางน้ำ

ก.3 การวิเคราะห์ค่าน้ำมันและไขมัน

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งขวดรูปชมพู่ และบันทึกน้ำหนักขวดรูปชมพู่เปล่า
2. บรรจุน้ำตัวอย่างลงในภาชนะและเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นประมาณ 0.5 – 1 มิลลิลิตร ให้มี pH ประมาณ 2
3. เทสารตัวอย่างลงกรวยแยก ล้างภาชนะด้วยเฮกเซนลงในกรวยแยก ใช้ปริมาณเฮกเซนต่อน้ำตัวอย่างประมาณ 2:1
4. ปิดฝากรวยและเขย่าเป็นเวลาประมาณ 2 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น ชั้นเฮกเซนจะอยู่ด้านบน ส่วนชั้นน้ำจะอยู่ด้านล่าง
5. ถ่ายชั้นน้ำเก็บไว้ในภาชนะ แล้วถ่ายชั้นเฮกเซนลงในขวดรูปชมพู่ที่ถูกชั่งน้ำหนักไว้แล้ว
6. นำน้ำที่เก็บไว้มาสกัดอีกครั้งด้วยวิธีเดิม
7. นำขวดชมพู่ที่มีเฮกเซน น้ำมัน และไขมัน มาอบให้แห้ง ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วชั่งน้ำหนักอีกครั้ง

การคำนวณ

$$\text{น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)} = \frac{(B-A) \times 10^6}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.4})$$

เมื่อ A = น้ำหนักขวดรูปชมพู่เปล่า

B = น้ำหนักขวดรูปชมพู่หลังอบแห้งในขั้นตอนที่ 7

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ก.4 การหาค่ากรดไขมันอิสระ

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มัล เตรียมโดยละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.5611 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร
2. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ เตรียมโดยละลายฟีนอล์ฟทาลีน 1 กรัม ในเอทานอลเข้มข้นร้อยละ 95 ปริมาตร 60 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำน้ำตัวอย่างมาชั่งในขวดรูปชมพู่ประมาณ 2.5 กรัม บันทึกน้ำหนักที่ได้ m กรัม
2. เติมสารละลายผสมโพรพานอลกับโทลูอีนอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ปริมาณ 125 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
3. เติมฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ปริมาณ 2 มิลลิลิตร
4. นำสารตัวอย่างไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จนสารตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อน

การคำนวณ

$$AV = \frac{56.1 \times N \times V}{m} \quad (\text{ก.5})$$

เมื่อ AV = ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน)

N = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มัล)

V = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต (มิลลิลิตร)

$$\%FFA = \frac{AV}{2.19} \quad (\text{ก.6})$$

เมื่อ FFA = ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ก.5 การหาค่าสบู่

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 นอร์มัล เตรียมโดยปิเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 35.4 ปริมาณ 0.09 มิลลิลิตร ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำน้ำตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่
2. เติมสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ปริมาณ 100 มิลลิลิตร

3. หยดโบรมีนฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้าอ่อน
4. นำสารละลายไปไทเทรตกับกรดไฮโดรคลอริกจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน

การคำนวณ

$$\text{ปริมาณสบู่} = \frac{\text{ปริมาตรกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)}}{\text{ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \times 100 \quad (\text{ก.7})$$

ก.6 การหาค่าของแข็งแขวนลอย

วิธีการวิเคราะห์

1. อบกระดาศกรงใยแก้วที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วนำมาชั่งน้ำหนัก A กรัม
3. นำน้ำตัวอย่างประมาณ 15 – 20 มิลลิลิตร กรองลดความดันโดยผ่านกระดาศกรงใยแก้วที่ชั่งน้ำหนักไว้ในขั้นตอนที่ 2
4. ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนประมาณ 10 มิลลิลิตร
5. นำกระดาศกรงใยแก้วที่ผ่านการกรองไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วนำมาชั่งน้ำหนัก B กรัม

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)} = \frac{(B-A) \times 10^6}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.8})$$

ก.7 การหาค่าของแข็งที่ละลายน้ำ

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งน้ำหนักถ้วยระเหย A กรัม
2. นำน้ำตัวอย่างที่ผ่านการกรองสารแขวนลอยออกทั้งหมดใส่ถ้วยระเหยประมาณ 15 – 20 มิลลิลิตร แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส

3. ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วนำมาชั่งน้ำหนัก B กรัม

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)} = \frac{(B-A) \times 10^6}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.9})$$



ภาคผนวก ข
การวิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

ข.1 การวิเคราะห์สัญญาณวิทยาและโครงสร้างผลึก

เครื่องมือวิเคราะห์ : เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (D8 Discover-Bruker)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

การสแกนมุม 2θ	: 10 – 90 องศา
ระดับการเปลี่ยนแปลงมุมองศา (Step)	: 0.0229 องศา
เวลาในการเปลี่ยนระดับ (Step time)	: 144.3 วินาที
อุณหภูมิ	: อุณหภูมิห้อง

ข.2 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการแจกตัวของโลหะเจือ

เครื่องมือวิเคราะห์ : กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM JEOL-2100Plus)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

กำลังขยาย	: 250,000 เท่า
ความเข้มของอิเล็กตรอน	: 120 กิโลโวลต์

ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน

เครื่องมือวิเคราะห์ : เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Autosorb-1 Quantachrome)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

น้ำหนักตัวอย่าง	: 0.0593 – 0.0847 กรัม
อุณหภูมิแก๊สไนโตรเจน	: 77.35 เคลวิน
อุณหภูมิในการ Out gas	: 300 องศาเซลเซียส
P/P ₀ tolerance	: 2
Equilibrium time	: 3 นาที
จำนวนจุดในการวิเคราะห์	: 51 จุด

ข.4 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

เครื่องมือวิเคราะห์ : เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้ (Perkin Elmer Lambda 950)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

ช่วงความยาวคลื่น : 320 – 820 นาโนเมตร

Interval : 0.1 นาโนเมตร

ข.5 การวิเคราะห์การรวมกลุ่มของอิเล็กตรอน

เครื่องมือวิเคราะห์ : เครื่องวิเคราะห์ Photoluminescence (Perkin Elmer LS-55)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

กระตุ้นที่ความยาวคลื่น : 310 นาโนเมตร

ช่วงการปล่อยแสง : 375 – 550 นาโนเมตร

ฟิลเตอร์ตัดแสง : 290 นาโนเมตร

อุณหภูมิ : อุณหภูมิห้อง

วิธีการวิเคราะห์

1. นำผงตัวอย่างประมาณ 0.2 – 0.3 กรัม อัดขึ้นรูปให้เป็นเม็ด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และความหนา 1 มิลลิเมตร
2. นำเม็ดตัวอย่างที่อัดได้วางบนที่รองรับ (Stub)
3. นำที่รองรับสารตัวอย่างประกอบเข้ากับเครื่องวิเคราะห์ Photoluminescence (Perkin Elmer LS-55)
4. กำหนดภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ และทำการวิเคราะห์

ข.6 การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอน

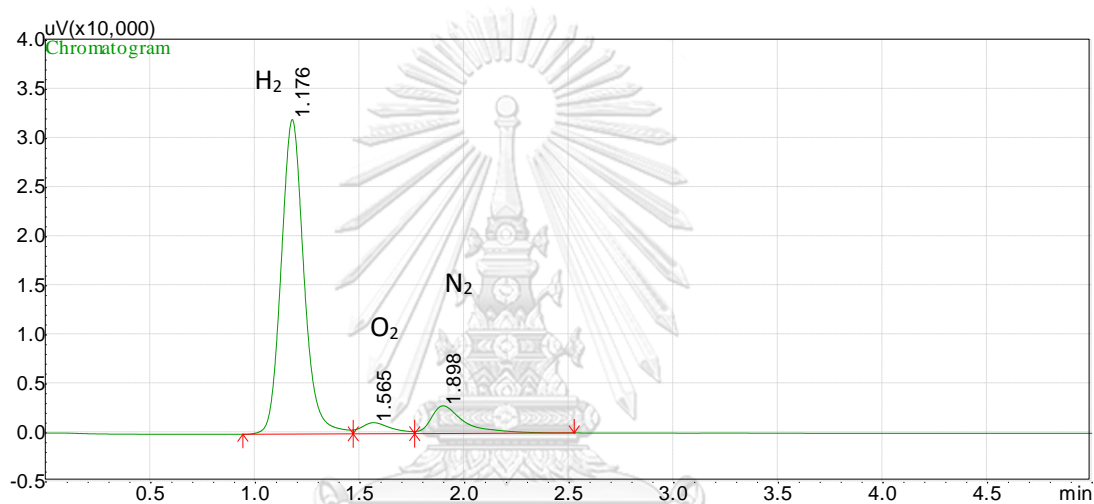
เครื่องมือวิเคราะห์ : เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน (Ulvac-PHI 5000 VersaProbe II)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

แหล่งกำเนิดรังสี	: Al K α
ช่วงการสแกน	: 0 – 1100 อิเล็กตรอนโวลต์
Pass energy	: 47 อิเล็กตรอนโวลต์ (การสแกนกว้าง) และ 12 อิเล็กตรอนโวลต์ (การสแกนความละเอียดสูง)
Acquisition step	: 0.5 อิเล็กตรอนโวลต์ (การสแกนกว้าง) และ 0.1 อิเล็กตรอนโวลต์ (การสแกนความละเอียดสูง)
การเทียบพีค	: C 1s (284.5 อิเล็กตรอนโวลต์)
โปรแกรม	: XPSPEAK 4.1
Deconvolution พีค	

ภาคผนวก ค
การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจน

แก๊สตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (GC-TCD) แสดงได้ดังภาพที่ ค.1 โดยปริมาณไฮโดรเจนในแก๊สตัวอย่างคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคไฮโดรเจน เปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้พีคของแก๊สผสมมาตรฐานร้อยละ 1 โดยปริมาตร



ภาพที่ ค.1 โครมาโทแกรมของแก๊สตัวอย่างโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd₃/T₄₀₀

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

คอลัมน์	Molecular Sieve 5A Packed column ยาว 1 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 2 มิลลิเมตร
โปรแกรมอุณหภูมิ	70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
แก๊สตัวพา	อาร์กอน ที่ 30 มิลลิลิตรต่อนาที
อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด	100 องศาเซลเซียส
กระแสเครื่องตรวจวัด	50 มิลลิแอมแปร์

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณไฮโดรเจน

มวลโมลเฉลี่ยของไฮโดรเจน = 2.02 กรัมต่อโมล

ความหนาแน่นของไฮโดรเจน = 0.0899 กรัมต่อลิตร

ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์แก้ว = 399.54 มิลลิลิตร

เวลาในการเกิดปฏิกิริยา = 4 ชั่วโมง

พื้นที่ใต้พีคไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน (S_{Std}) = 83,112.8

พื้นที่ใต้พีคไฮโดรเจนจากแก๊สตัวอย่าง (S_{sample}) = 252,772.1

จะได้

S_{Std}	83,112.8	คิดเป็นไฮโดรเจนร้อยละ	1	โดยปริมาตร/ปริมาตร
S_{sample}	252,772.1	จะเป็นไฮโดรเจนร้อยละ	252,772.1/83,112.8	
			= 3.0413	โดยปริมาตร/ปริมาตร
		คิดเป็นร้อยละ	3.0413 × 0.0899	
			= 0.2734	โดยน้ำหนัก/ปริมาตร

คิดเป็นส่วนในล้านส่วนหรือมิลลิกรัมต่อลิตร

$$\text{จุพาลงก} \cdot 100 \text{ ส่วนในล้านส่วน} = 0.2734$$

$$\text{CHULALONGKORN UNIVERSITY} \cdot 1,000,000 \text{ ส่วน} = 2734 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$$

เมื่อหารด้วยมวลโมลเฉลี่ยของไฮโดรเจนจะได้ = 2734/2.02

= 1353.5 มิลลิโมลต่อลิตร

เมื่อคูณด้วยปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์จะได้ = 1353.5 × 0.3995

∴ ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ = 540.7 มิลลิโมล

และมีอัตราการผลิตไฮโดรเจน = 540.7/4

= 135.2 มิลลิโมลต่อชั่วโมง

ภาคผนวก ง
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd₃/T₄₀₀

มวลโมเลกุลของโลหะ Pd = 106.42 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นโลหะ Pd (PdCl₂) = 177.33 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ NaBH₄ = 37.84 กรัมต่อโมล

ความเข้มข้นของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ = ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd₃/T₄₀₀ ปริมาณ 2 กรัม จะมีโลหะ Pd 0.06 กรัม และ T₄₀₀ 1.94 กรัม

โลหะ Pd มวลโมเลกุล 106.42 กรัมต่อโมลต้องการโลหะ	0.06	กรัม
ต้องใช้สารตั้งต้นโลหะ Pd มวลโมเลกุล 177.33 กรัมต่อโมลปริมาณ	(177.33 × 0.06)/106.42	
	= 0.0999	กรัม
สารตั้งต้นโลหะ Pd บริสุทธิ์ร้อยละ 98	= 0.0999/98	
∴ จะต้องใช้สารตั้งต้นโลหะ Pd ทั้งหมด	= 0.1020	กรัม
โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อโลหะ Pd ในอัตราส่วน 1 ต่อ 10 จะได้		
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 0.2 กรัม ในสารละลายปริมาณ	100	มิลลิลิตร
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 0.006 กรัม จะต้องใช้สารละลาย	= (0.006 × 100)/0.2	
	= 3	มิลลิลิตร
และใช้ NaBH ₄ 1 โมลต่อสารตั้งต้นโลหะ 1 โมล		
สารตั้งต้นโลหะ Pd	= 0.0999/177.33	โมล
จะใช้ NaBH ₄	= (0.0999/177.33) × 37.84	
	= 0.0213	กรัม

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์
วัน เดือน ปี เกิด	20 ธันวาคม 2536
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	211/32 หมู่บ้านนิรันดร์วิลล์ 2 ซอย 28 แยก 3-1 ถนนเฉลิมพระเกียรติ ร.๙ แขวงดอกไม้ เขตประเวศ กรุงเทพมหานคร



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY