



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### โครงการ

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจาก  
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง  
ไทเทเนียมไดออกไซด์

โดย ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม และคณะ

ธันวาคม 2561



# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

## โครงการ

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจาก  
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง  
ไทเทเนียมไดออกไซด์

โดย ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม และคณะ

ธันวาคม 2561

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำ  
เสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง  
ไทเทเนียมไดออกไซด์

### คณะผู้วิจัย

1. ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม
2. ดร.ตฤณ เจตสุคนธร
3. นางสาวพิมพ์สุดา ภารสงัด
4. นายเพชรสกล ประยูรพันธุ์รัตน์

### สังกัด

- จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยการสนับสนุนทุนวิจัยจากฝ่ายวิชาการ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ซึ่งผู้วิจัยและคณะขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

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

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่คอยเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ฉนี้

เลขหมู่/ภา 15 018103 ๖๕๕1  
เลขทะเบียน 018103  
รับ. เดือน. ปี 6ก.พ.62

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RSA5980015

ชื่อโครงการ : การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน :

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

E-mail Address : mali.h@chula.ac.th; Trinatabo\_jed@hotmail.com;

pimsuda.pansangat@yahoo.com; crystal\_film43@hotmail.co.th

ระยะเวลาโครงการ : วันที่ 16 มิถุนายน 2559 ถึงวันที่ 15 ธันวาคม 2561

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

คำหลัก: ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ไฮโดรเจน การสลายสารอินทรีย์  
น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

## Abstract

---

**Project Code :** RSA5980015

**Project Title :** Simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts

**Investigator :**

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

**E-mail Address :** mali.h@chula.ac.th; Trinatabo\_jed@hotmail.com;

Pimsuda.pansangat@yahoo.com; crystal\_film43@hotmail.co.th

**Project Period :** 16 June 2016 to 15 December 2018

This work studied the simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. The investigated parameters were phase of TiO<sub>2</sub>, types of decorated metal (Ni, Au, Pd, Pt) loading of decorated Pd on TiO<sub>2</sub> (1 – 4 wt.%) and operating conditions. It was found that the optimum phase of TiO<sub>2</sub> was obtained after calcined at 400 °C (T<sub>400</sub>). The optimum condition for simultaneous hydrogen production and organic pollutants degradation from biodiesel wastewater via T<sub>400</sub> photocatalyst was found with wastewater at dilution of 3.3-fold, photocatalyst loading of 4.0 g/L, light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>, which could reduce the COD, BOD and oil & grease of 19.83, 83.13 and 84.13%, respectively, with the hydrogen production rate of 67.40 μmol/h. Decoration of metals improved insignificantly the photocatalytic activity of T<sub>400</sub> for organic pollutants degradation but improved importantly the hydrogen production. The Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst provided slightly higher photocatalytic activity than the Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst. In summary, the Pd<sub>3</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst provided the highest photocatalytic activity for hydrogen production at 135 mmol/h.

**Keywords :** Photocatalyst; Hydrogen; Pollutant degradation; Biodiesel wastewater

# สารบัญ

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

<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง</b>	
<b>ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล</b>	<b>30</b>
4.1 การปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์	30
4.2 ผลของชนิดโลหะเจือ	31
4.2.1 สันฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
4.2.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	42
4.3 ผลของปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม	44
4.3.1 สันฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	44
4.3.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	48
4.4 ผลของเวลา	49
<b>บทที่ 5 บทสรุป</b>	<b>52</b>
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	<b>54</b>
<b>ภาคผนวก</b>	<b>57</b>
ภาคผนวก ก: การวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียไบโอดีเซลเบื้องต้น	57
ภาคผนวก ข : การวิเคราะห์สันฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา	64
ภาคผนวก ค : การคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้	68
<b>ผลผลิตจากโครงการวิจัย (Output)</b>	<b>69</b>



# บทที่ 1

## บทนำ

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

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วิภูภาคต่างๆ ด้วยการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส และเตรียมโลหะแทรนซิชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ในวิภูภาคที่เหมาะสม วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย รวมถึงศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

### 1.1 วัตถุประสงค์

- 1.1.1 ศึกษาผลของวิภูภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล
- 1.1.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

## 1.2 ขอบเขตงานวิจัย

จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งที่เตรียมได้ ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

## 1.3 ระเบียบวิธีวิจัย

1.3.1 ค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ

1.3.2 จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1.3.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ

ตัวแปรต้น คือ - อุณหภูมิการแคลไซต์ในช่วง 400 – 900 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

- วัฏภาคและขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์

- พื้นที่ผิว BET

- ความกว้างแถบพลังงาน

- ความเป็นกรด-เบสที่ประจุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเป็นศูนย์

(Point of zero charge, PZC)

1.3.4 ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ ในการผลิต

แก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ตัวแปรต้น คือ - สัดส่วนการเจือจางน้ำเสีย

- วัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

- ความเข้มแสงยูวี

- ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสีย

- เวลา

ตัวแปรตาม คือ - การลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมันไขมัน

- ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

1.3.5 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะด้วยวิธีโซลเจล

ตัวแปรต้น คือ - ชนิดของโลหะเจือ ได้แก่ นิกเกิล ทอง แพลเลเดียม และแพลทินัม

- ปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

- วัฏภาคและขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์

- ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือ

- พื้นที่ผิว BET

- ขนาดอนุภาคโลหะเจือ
- ความกว้างแถบพลังงาน
- สเปกตรัมการเปล่งแสง
- สถานะออกซิเดชันของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

1.3.6 ศึกษาสัมพันธภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะ

ตัวแปรต้น คือ

- ชนิดของโลหะเจือ ได้แก่ นิกเกิล ทอง แพลเลเดียม และแพลทินัม
- ปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
- เวลา

ตัวแปรตาม คือ

- การลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมันไขมัน
- ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

1.3.7 ศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.3.8 สรุปผลการทดลอง เขียนบทความวิชาการและรายงาน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4.2 องค์ความรู้พื้นฐานในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

## บทที่ 2

### วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงทดลองในห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์เพื่อนำผลการทดลองที่ได้ไปใช้เป็นข้อมูลในระดับขยายส่วนหรือใช้เพื่อประโยชน์ทางการศึกษา ขั้นตอนการทดลองมีดังนี้

#### 2.1 สารเคมี

##### 2.1.1 การวิเคราะห์ซีไอดี

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

##### 2.1.2 การวิเคราะห์บีไอดี

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

##### 2.1.3 การวิเคราะห์น้ำมันและไขมันในน้ำ

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

##### 2.1.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระ

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

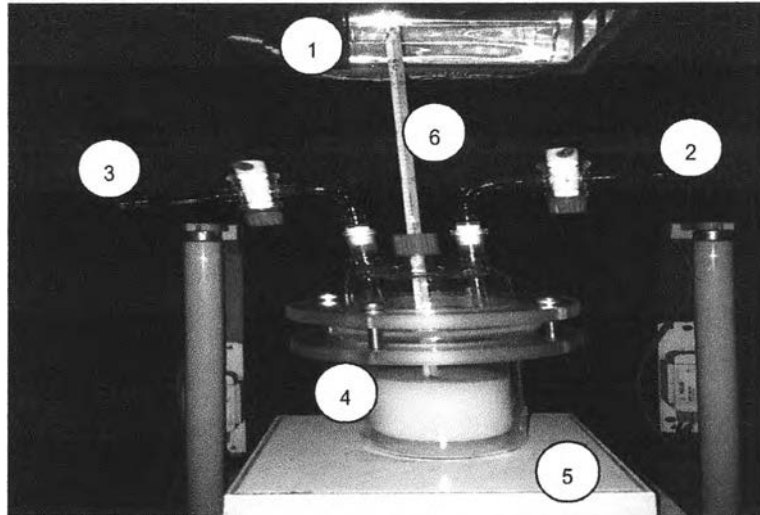
4. ฟีนอล์ฟทาลีน ( $C_{20}H_{14}O_4$ , AR grade, LOBAL Chemie)
  5. เอทิลแอลกอฮอล์ (95%  $C_2H_5OH$ , AR grade, QRëC)
- 2.1.5 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่
1. ไอโซโพรพานอล ( $C_3H_8O$ , AR grade, QRëC)
  2. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (35.4% HCl, AR grade, RANKEM)
  3. เมทิลออเรนจ์ ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ , AR grade,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

## 2.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

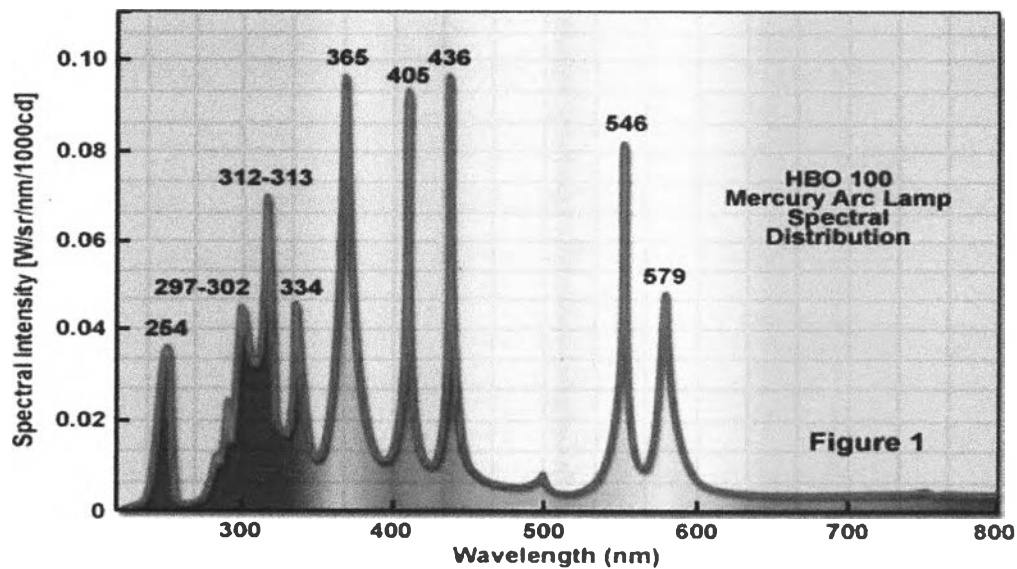
1. กระดาษกรองเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร (Whatman, Thailand)
2. ถุงเก็บแก๊ส (Tedlar<sup>®</sup> Bags Push Lock Valve, SUPELCO)

## 2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

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



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



รูปที่ 2.2 สเปกตรัมของแสงยูวีที่ใช้ในการทดลอง

## 2.4 เครื่องมือวิเคราะห์

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

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

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

2.4.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ตัวตรวจวัดชนิดเทอร์มัลคอนดักทีวิตี (Gas chromatography with thermal conductivity detector, GC-2014, Shimadzu) คอลัมน์ประเภท Packed column ชนิด molecular sieve 5A (packed column: molecular sieve 5A, Restek)

2.4.5 เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatograph with RID-10A refractive index detector, LC-10ADVP, Shimadzu) คอลัมน์ประเภท แลกเปลี่ยนไอออน ชนิด Aminex HPX-87H (Ion-exclusion: aminex HPX-87H, BIO-RAD)

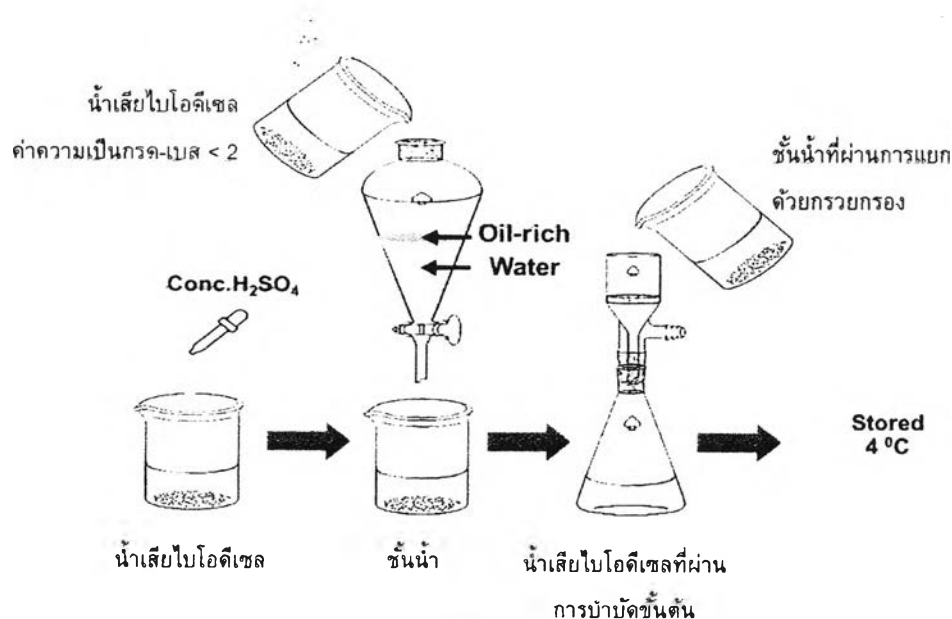
2.4.6 เครื่องวิเคราะห์ค่าการเปล่งแสง (Luminescence Spectrometer) ยี่ห้อ Perkin-Elmer LS-55 วิเคราะห์ในอากาศที่อุณหภูมิห้อง ใช้ Cut-off filter ขนาด 290 นาโนเมตร กระจัดนสเปกตรัม ที่ความยาวคลื่น 310 นาโนเมตร

2.4.7 เครื่องวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของธาตุ (X-ray photoelectron spectroscopy) ยี่ห้อ PHI 5000 VersaProbeII โดยใช้ Monochromatized Al K $\alpha$  source ( $h\nu = 1486.6$  eV) ความแม่นยำพลังงาน Binding energies (BE) เท่ากับ  $\pm 0.1$  อิเล็กตรอนโวลต์

## 2.5 วิธีดำเนินงานวิจัย

### 2.5.1 การบำบัดน้ำเสียไบโอดีเซลขั้นต้น

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



รูปที่ 2.3 การบำบัดน้ำเสียขั้นต้น (Jaruwat และคณะ 2010)



### 2.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ภาคต่าง ๆ

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

### 2.5.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะด้วยวิธีโซลเจล

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

#### 2.5.4 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสีย

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

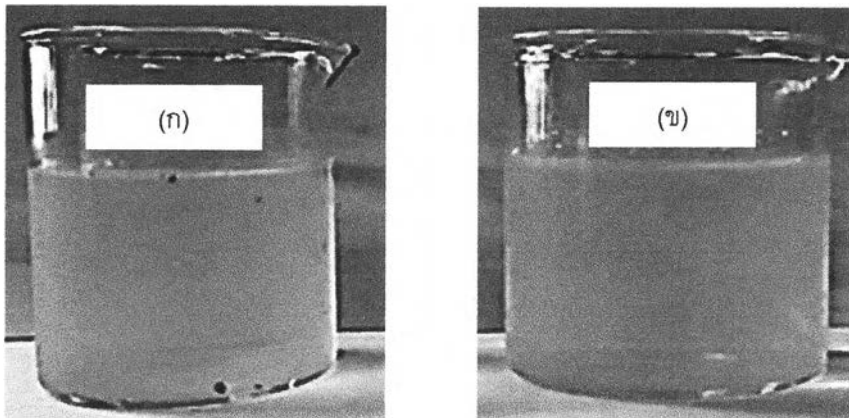
## บทที่ 3

### ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์สัณฐานวิทยา และศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ ซึ่งผลการวิจัยมีดังนี้

#### 3.1 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลและน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น

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



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

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

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

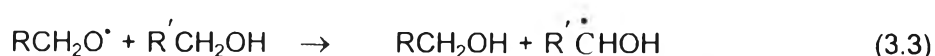
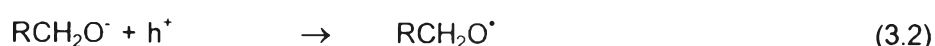
ตารางที่ 3.1 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลก่อนและหลังการบำบัดขั้นต้น

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

### 3.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

#### 3.2.1 ผลของสัดส่วนการเจือจางน้ำเสีย

การศึกษาขั้นต้นเกี่ยวกับความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะดำเนินการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (T<sub>AR</sub> หรือ P25) ที่ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยกลไกการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการบำบัดน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแสดงได้ดังปฏิกิริยา (3.1) ถึง (3.6) คือ (Melo และ Silva 2011)



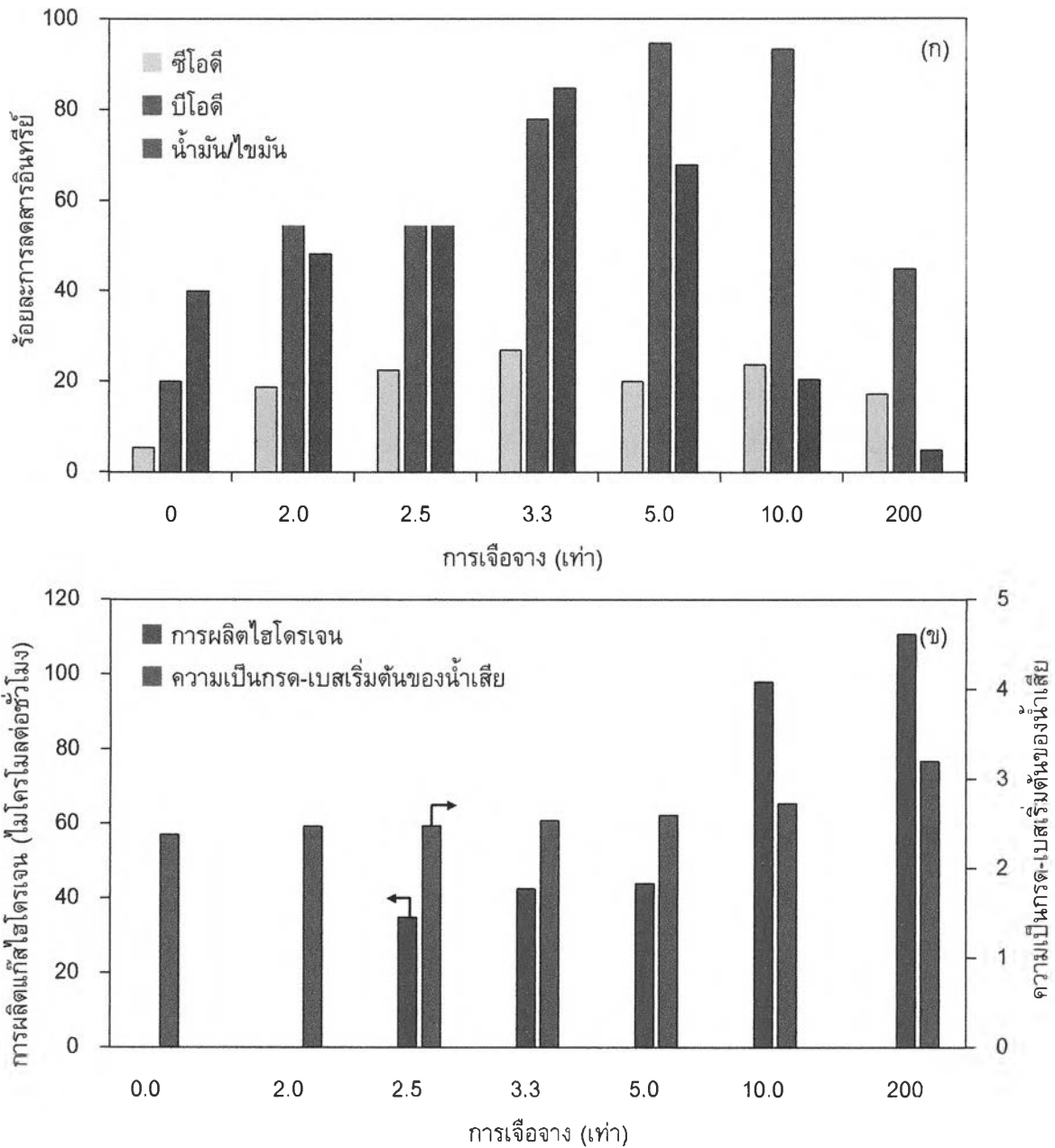


เมื่อ  $\text{RCH}_2\text{OH}$  เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

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

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

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

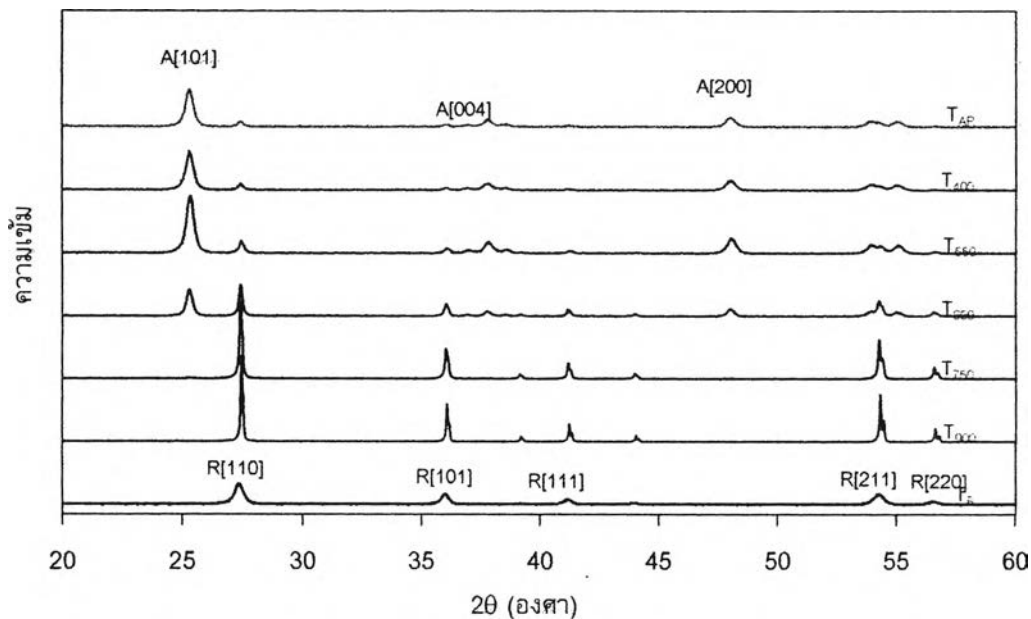


รูปที่ 3.2 ผลของการเจือจางน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{AR}$  ที่ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

### 3.2.2 ผลของวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

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

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



รูปที่ 3.3 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

สัดส่วนร้อยละของวัฏภาคอะนาเทสในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีครูไทล์และอะนาเทสตามสมการที่ (3.7) (Nolan และคณะ 2009).

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

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

จากกราฟ XRD และสมการที่ (3.7) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{AR}$  มีสัดส่วนอะนาเทสร้อยละ 89.94 และมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซต์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์จะประกอบด้วยวัฏภาครูไทล์อย่างสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิแคลไซต์สูงกว่า 750 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถคำนวณได้จากข้อมูลจากกราฟ XRD โดยใช้สมการ Debye-Scherrer (Wang และคณะ 2006) ดังแสดงโดยสมการ (3.8) พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการแคลไซต์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.2

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

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

ตารางที่ 3.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	อุณหภูมิแคลไซต์ (องศาเซลเซียส)	สัญลักษณ์	ร้อยละอะนาเทส	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ความกว้างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	PZC
TiO <sub>2</sub> (P25)	--	T <sub>AR</sub>	89.94	25.2	3.26	5.6
TiO <sub>2</sub> (P25)	400	T <sub>400</sub>	87.40	26.4	3.18	6.8
TiO <sub>2</sub> (P25)	550	T <sub>550</sub>	85.93	28.8	3.18	6.2
TiO <sub>2</sub> (P25)	650	T <sub>650</sub>	52.61	42.7	3.18	6.0
TiO <sub>2</sub> (P25)	750	T <sub>750</sub>	0.20	62.9	3.09	6.3
TiO <sub>2</sub> (P25)	900	T <sub>900</sub>	0.00	75.5	3.06	6.1
TiO <sub>2</sub> (Rutile)	--	T <sub>R</sub>	0.00	21.9	3.08	6.0

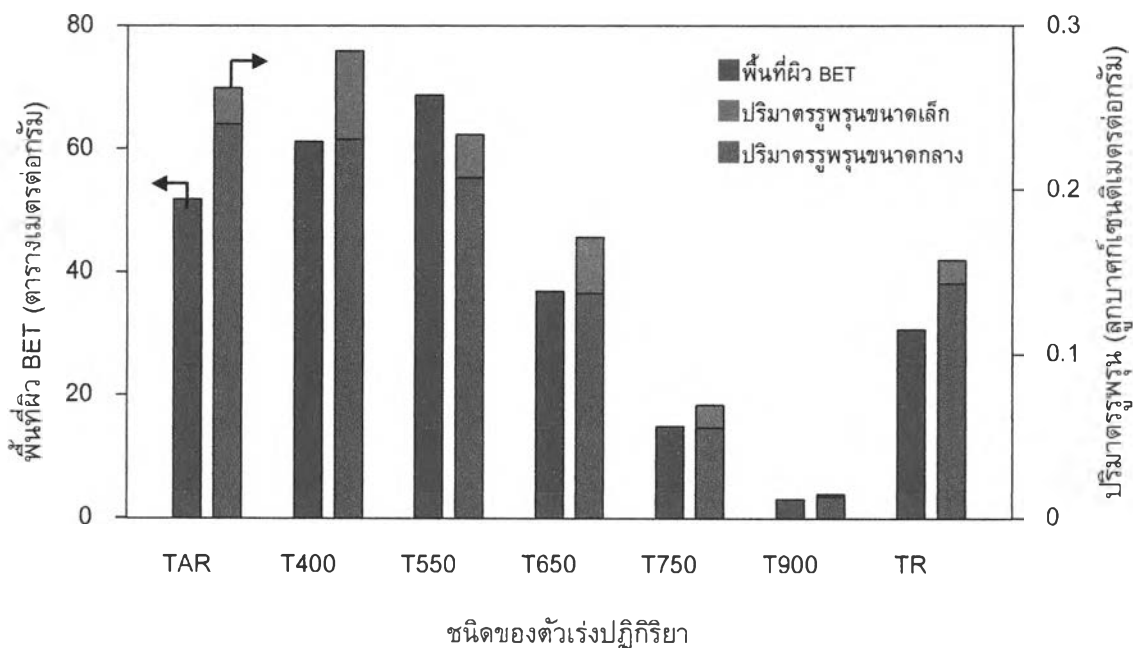
เมื่อพิจารณาสมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่แคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub> มีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 51.8 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore volume) และปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore volume) เท่ากับ 0.0221 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 0.2400 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ (รูปที่ 3.4) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปแคลไซต์พบว่าพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (T<sub>400</sub>) เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะกำจัดสิ่งสกปรกที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซต์ที่อุณหภูมิในช่วง 550-900 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนจะลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้เกิดการขยายตัวของรูพรุนจนผนังฉีกขาดและรวมตัวกับรูพรุนที่อยู่ใกล้กัน หรืออาจเกิดการสลายตัวของรูพรุน (Pore collapse) ส่งผลให้พื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนลดลง (Kitiphapiboon และ Hunsom 2016)

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

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

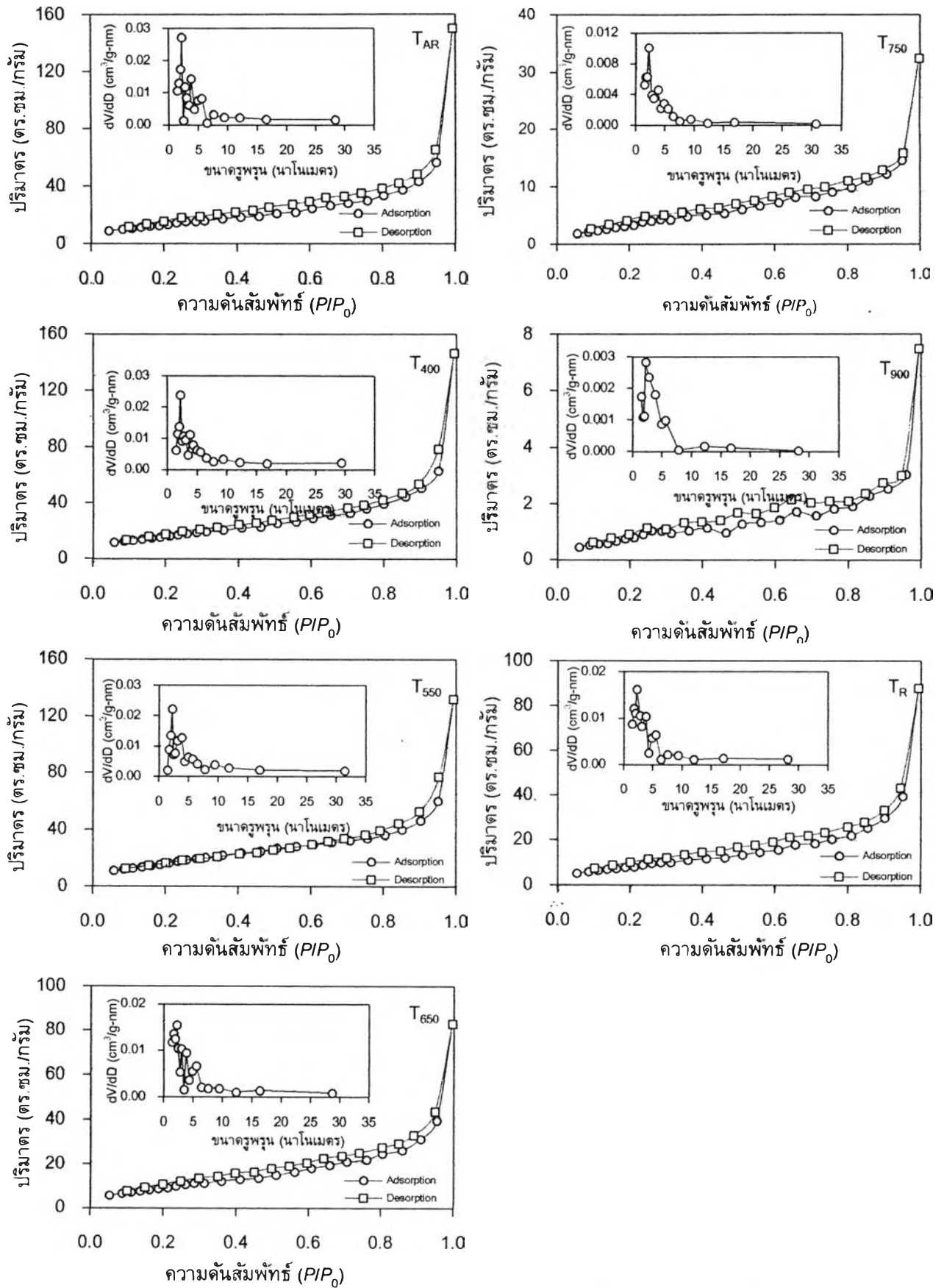


ตัวจะดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถดูดกลืนได้เฉพาะแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) หรือแสงยูวีเท่านั้น เมื่อนำข้อมูลในช่วงที่มีการดูดกลืนแสงมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  และ  $h\nu$  หรือ Tauc plot (รูปที่ 3.6(ข)) โดยใช้ฟังก์ชันของ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

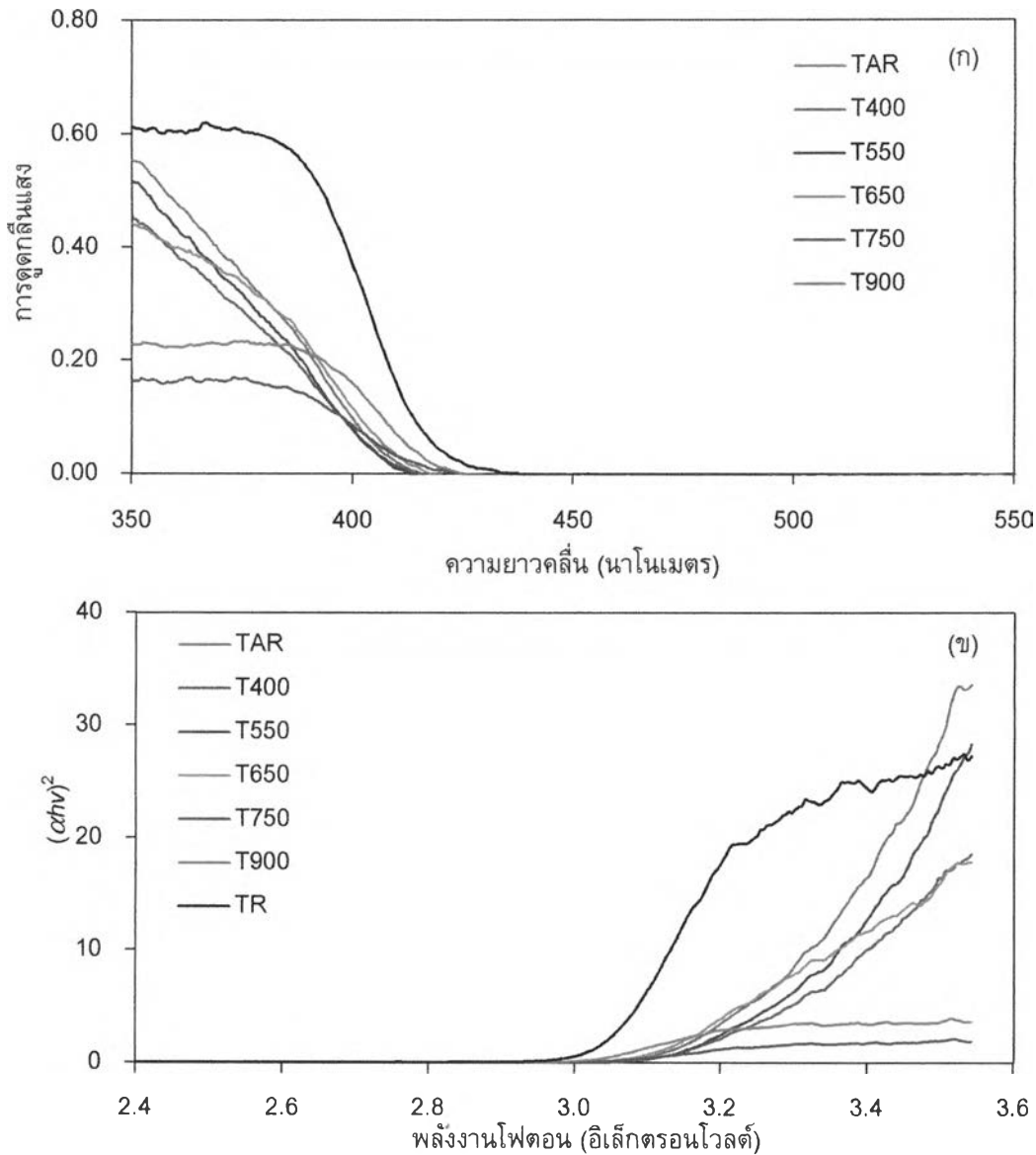


รูปที่ 3.4 สมบัติเชิงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ

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



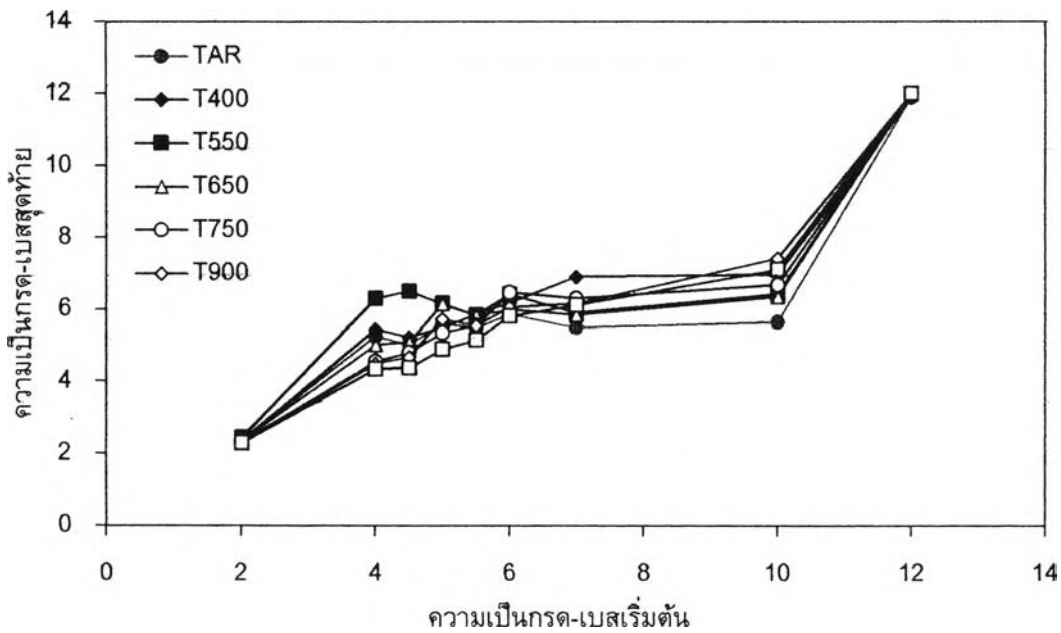
รูปที่ 3.5 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับของไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา  
เซิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 3.6 (ก) การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยอนุภาคต่างๆ และ(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(h\nu F(R))^2$  และพลังงานโฟตอน

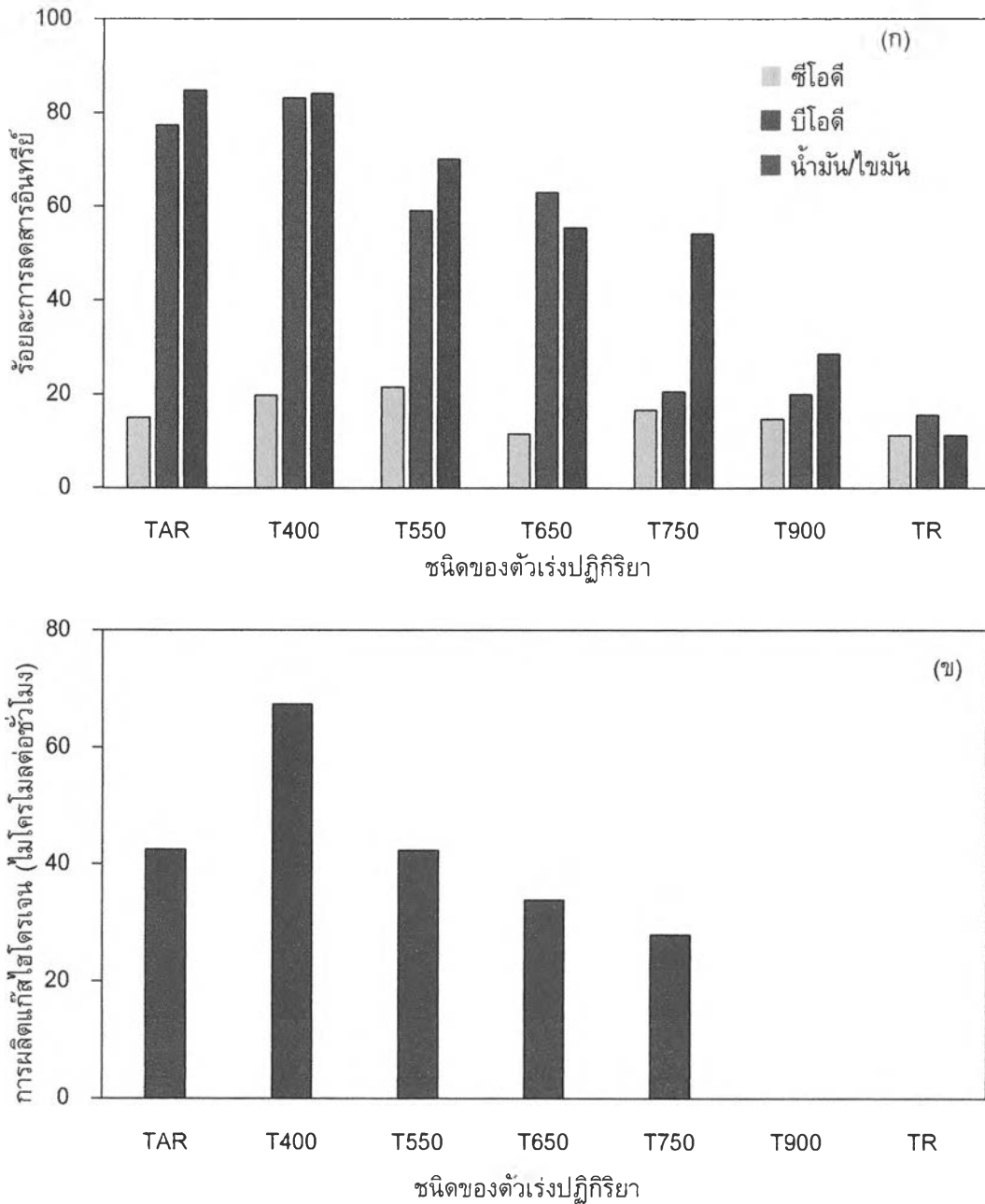
รูปที่ 3.8 แสดงผลของวิฤภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร การเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาคผสม คือ T<sub>AR</sub> T<sub>400</sub> T<sub>550</sub> และ T<sub>650</sub> มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาครูไทล์เพียงอย่างเดียว (T<sub>750</sub> T<sub>900</sub> และ T<sub>R</sub>) ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการทำงานร่วมกัน (Synergetic effect) ระหว่างวิฤภาคอะนาเทสและรูไทล์ซึ่งยอมให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแถบพลังงานนำ (Conduction band) ของวิฤภาครูไทล์ไปแถบพลังงานนำของวิฤภาคอะนาเทสดังแสดงในรูปที่ 3.9 ส่งผลให้การรวมตัวกันอีกของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนลดลง (Wang และคณะ 2015) นอกจากนี้ยังพบว่าไทเทเนียมออกไซด์วิฤภาครูไทล์มีสมบัติของแถบพลังงานแบบตรง (Direct band gap energy) ทำ

ให้การรวมตัวกันอีกของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนเกิดได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามี  
 กัมมันตภาพลดลง (Chen และคณะ 2015)



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นและความเป็นกรด-เบสสุดท้ายของ  $KNO_3$  เพื่อใช้หาค่า PZC

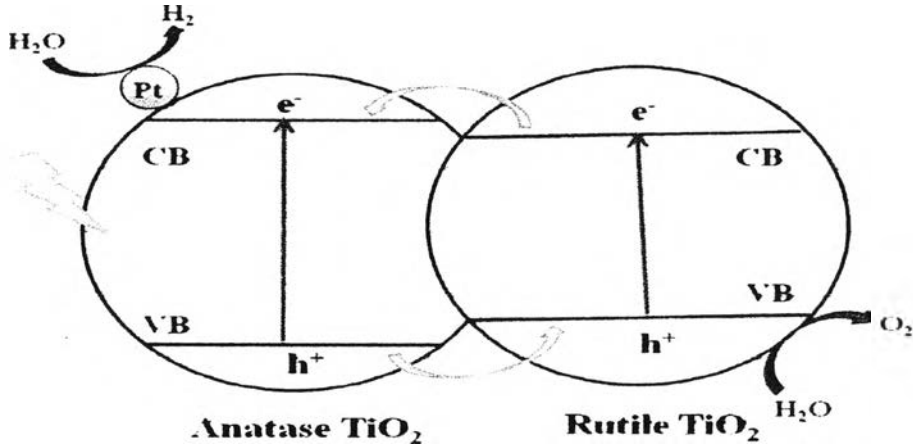
เมื่อพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูโพลที่เตรียมได้ (T<sub>750</sub> T<sub>900</sub> และ T<sub>R</sub>) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้กัมมันตภาพที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกันและมีความกว้างแถบพลังงานใกล้เคียงกัน (ตารางที่ 3.2) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>R</sub> ให้กัมมันตภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>750</sub> และ T<sub>900</sub> แม้ว่าจะมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวและปริมาตรช่องว่างสูงกว่า กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>R</sub> สามารถลดค่าซีโอดี บีโอดี และไขมัน/น้ำมันได้ร้อยละ 11.24 15.63 และ 11.22 ตามลำดับ แต่ไม่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>750</sub> ลดค่าซีโอดี บีโอดี และไขมัน/น้ำมันได้ร้อยละ 16.67 20.59 และ 54.17 ตามลำดับ และสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 28.0 ไมโครโมลต่อชั่วโมง อาจเนื่องจากความเป็นผลึกที่ต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>R</sub> เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>750</sub> และ T<sub>900</sub> ทำให้ความสามารถในการแพร่ของประจุ (Charge diffusion) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การรวมตัวกันอีกของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนจึงสูงขึ้น (Xing และ 2013) นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>R</sub> มีค่า PZC น้อยกว่าค่า PZC ของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>750</sub> และ T<sub>900</sub> ส่งผลให้ความถี่ในการชนกันระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นและอาจทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้น กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง สำหรับกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>750</sub> และ T<sub>900</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>750</sub> มีปริมาตรรูพรุนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>900</sub> ซึ่งสามารถรับแสงที่ตกกระทบได้มากกว่าทำให้เกิดการเคลื่อนไหวของประจุ (Charge mobility) ได้มากกว่า และมีขนาดผลึกเล็กกว่าทำให้ระยะทางในการเดินทางของอิเล็กตรอนเพื่อไปเกิดปฏิกิริยาสั้นกว่า รวมถึงมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่าส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>750</sub> สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>900</sub>



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

เมื่อพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมที่เตรียมได้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub> T<sub>400</sub> T<sub>550</sub> และ T<sub>650</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub> และ T<sub>400</sub> มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารอินทรีย์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>550</sub> แม้ว่าจะมีพื้นที่ผิว BET ต่ำกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub> และ T<sub>400</sub> มีขนาดผลึกที่เล็กกว่าทำให้ระยะทางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนสั้นกว่า และมีปริมาตรรูพรุนที่สูงกว่าจึงสามารถรับแสงตกกระทบได้มากกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดสารอินทรีย์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub> แม้ว่าจะมีขนาดผลึกใกล้เคียงกัน อาจเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> มีพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนสูงกว่าทำให้มีพื้นที่ในการรับ

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



รูปที่ 3.9 การถ่ายโอนประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสม (Wang และคณะ 2015)

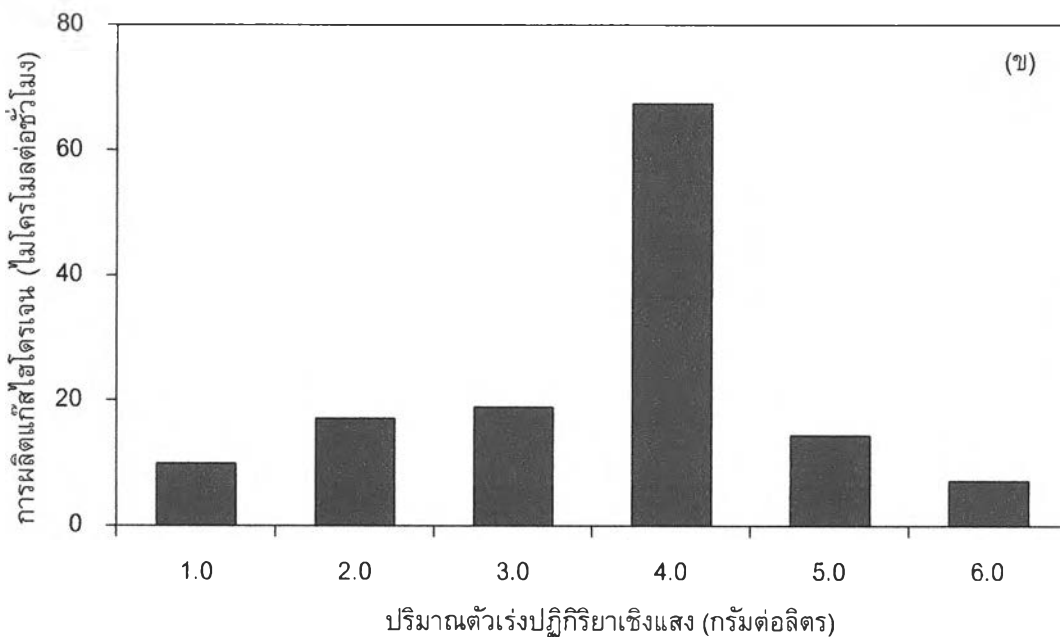
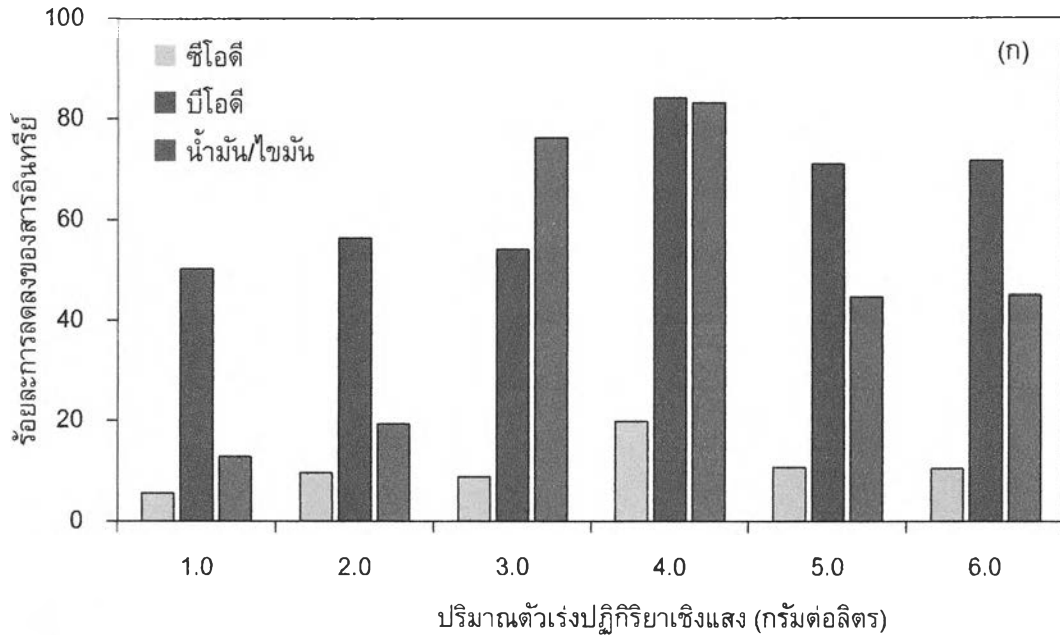
### 3.2.3 ผลปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

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

### 3.2.4 ผลของความเข้มแสงยูวี

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

เนื่องจากปริมาณแสงที่ตกกระทบที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยจึงไม่เพียงพอในการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ร้อยละการลดสารมลพิษและการผลิตไฮโดรเจนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้ความเข้มแสงยูวีที่สูงกว่า ค่าที่เหมาะสมอาจเกิดจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนอย่างรวดเร็วในกรณีที่มีการผลิตอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนปริมาณมากในระบบ (Tseng และคณะ 2012) หรือตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำกัดเพื่อรับแสงที่ตกกระทบทั้งหมด ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาคงที่

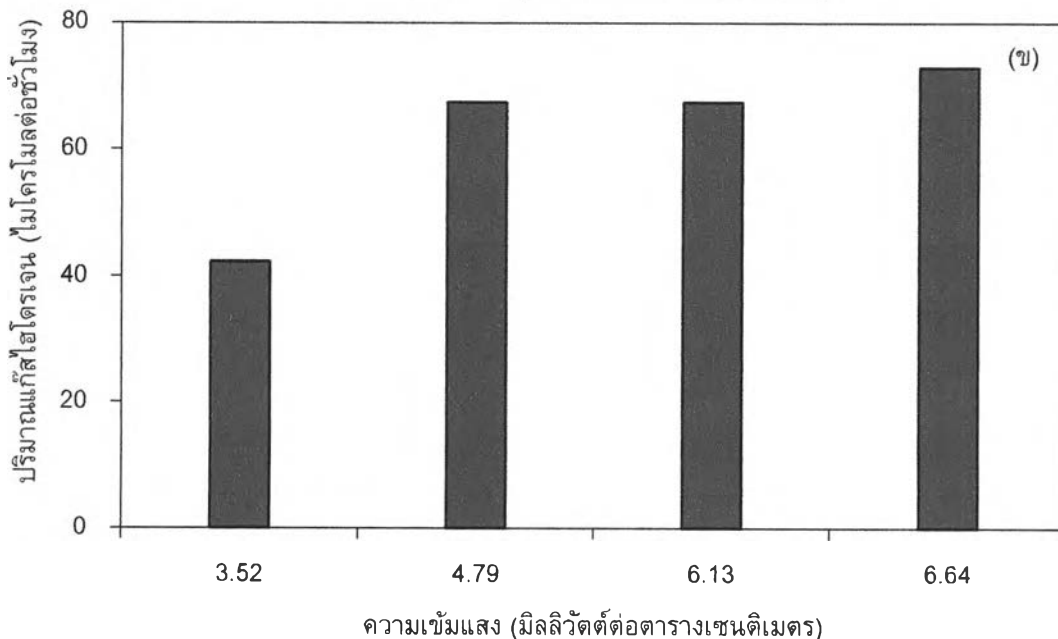
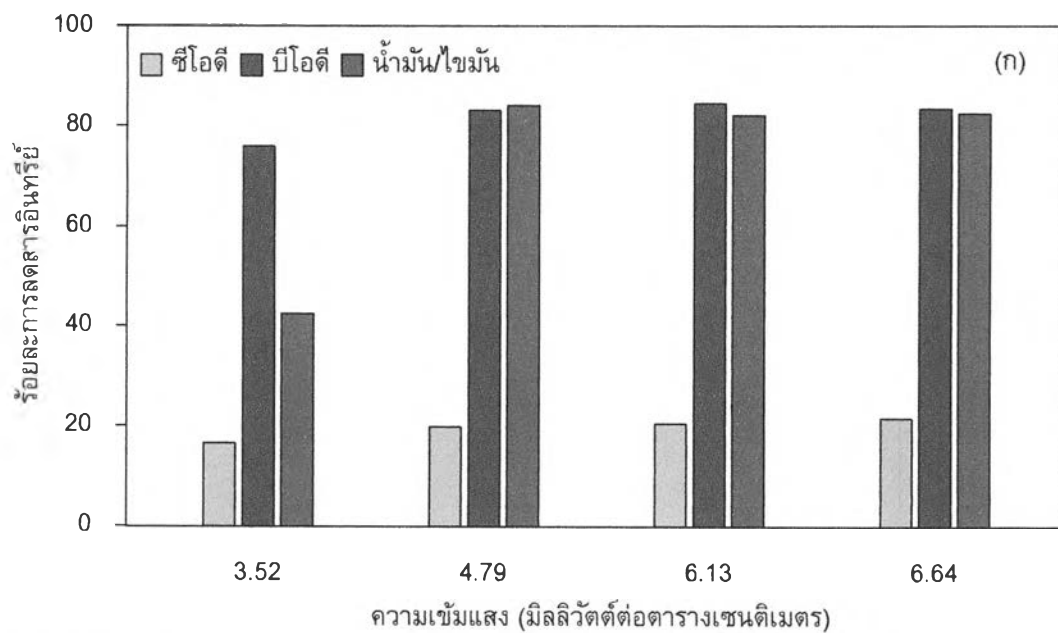


รูปที่ 3.10 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{400}$  ความเข้มแสงยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร การเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อคำนวณประสิทธิภาพเชิงแสง (Light conversion efficiency) ตามสมการ (3.9) (Uyar และคณะ 2007) พบว่าประสิทธิภาพเชิงแสงของระบบที่ใช้ความเข้มแสงยูวีในช่วงที่ศึกษามีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย กล่าวคือประสิทธิภาพเชิงแสงของระบบเมื่อใช้ความเข้มแสงยูวีเท่ากับ 3.52 4.79 6.13 และ 6.44 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าเท่ากับร้อยละ 3.43 3.05 2.64 และ 3.13 ตามลำดับ

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

เมื่อ  $V_{H_2}$  ปริมาตรแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ลิตร)  $\rho_{H_2}$  คือความหนาแน่นของแก๊สไฮโดรเจน (กรัมต่อลิตร)  $I$  คือความเข้มแสงยูวี (วัตต์ต่อตารางเมตร)  $A$  คือพื้นที่ (ตารางเมตร) และ  $t$  คือเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)



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



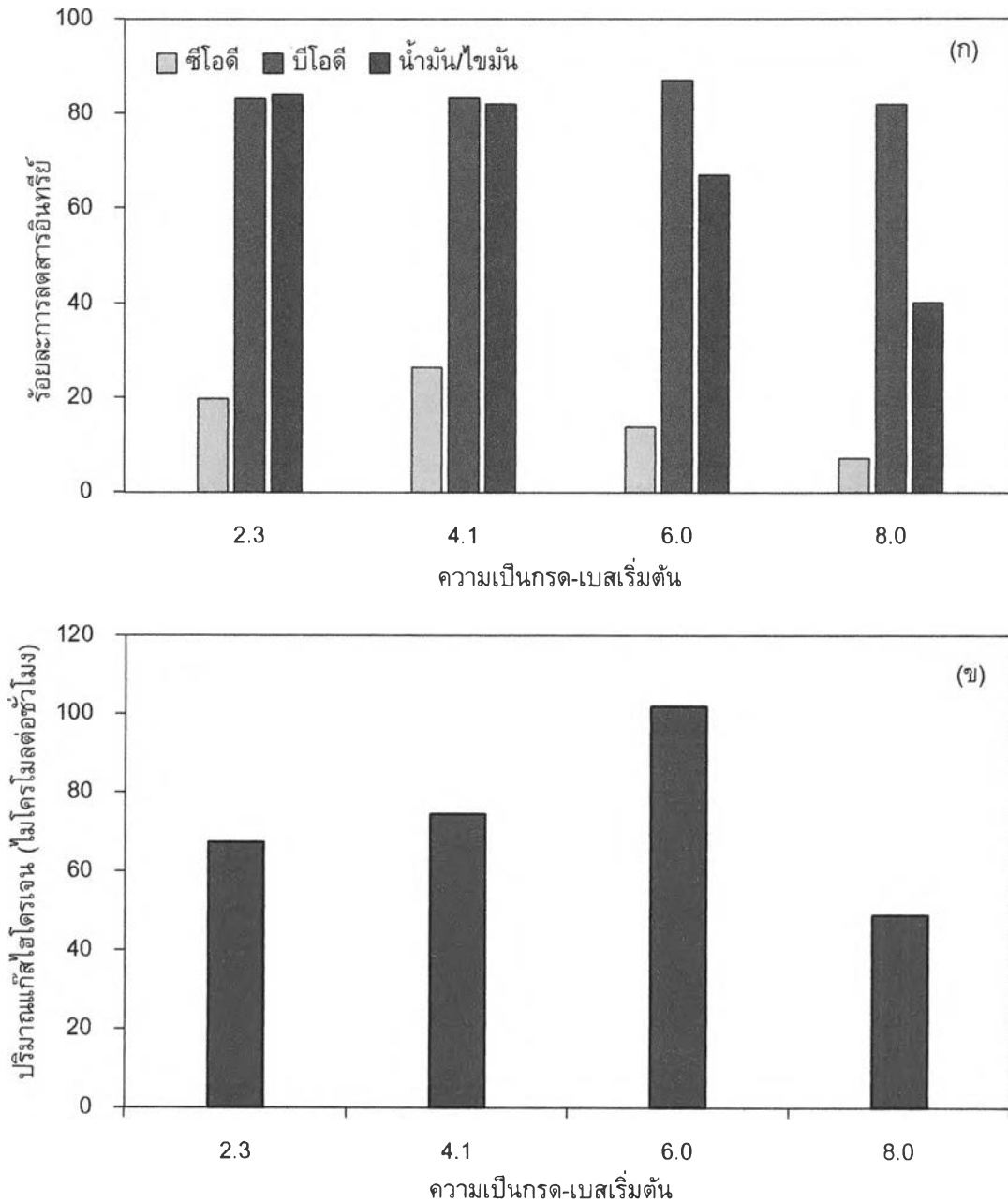
### 3.2.5 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสีย

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

จากผลการทดลองที่ได้พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียและการผลิตไฮโดรเจนจะแตกต่างกัน กล่าวคือความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียมีค่าเท่ากับ 4.1 ในขณะที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไฮโดรเจนคือ 6.0 เนื่องจากผลของค่า PZC และการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือกรณีที่น้ำเสียมีความเป็นกรด-เบสต่ำกว่าค่า PZC พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประจุบวก ( $\text{TiOH}_2^+$ ) ในขณะที่น้ำเสียมีความเป็นกรด-เบสสูงกว่าค่า PZC พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประจุเป็นลบ ( $\text{TiO}^-$ ) (Shimura และ Yoshida 2011) ดังนั้นในภาวะที่เป็นกรดแรงผลักไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion) ระหว่างประจุบวกบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและ  $\text{H}^+$  จะลดลงเมื่อความเป็นกรด-เบสของน้ำเสียเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น อิเล็กตรอนจึงสามารถถ่ายโอนจากอนุภาคหนึ่งไปยังอีกอนุภาคหนึ่งที่อยู่ใกล้เคียงกัน โอกาสการรวมกันของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนจึงลดลง (Lakshminarasimhan และคณะ 2008) การผลิตไฮโดรเจนจึงสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถดูดซับมลพิษเพื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับหลุมอิเล็กตรอนลดลง ส่งผลให้น้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 6.0 มีการลดลงของสารอินทรีย์น้อยกว่าที่น้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 4.1 สำหรับน้ำเสียที่มีความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 8.0 ความสามารถในการลดสารอินทรีย์และการผลิตไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากที่ความเป็นกรด-เบสดังกล่าวแรงผลักไฟฟ้าสถิตระหว่างประจุลบของตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของสารอินทรีย์จะสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงอยู่ห่างกัน การรวมกันของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้มาก การผลิตไฮโดรเจนจึงต่ำลง นอกจากนี้แรงผลักที่มากจะส่งผลให้การดูดซับของสารอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์จึงลดลง

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

ปล่อยทิ้งได้มีค่าระหว่าง 5.5 – 9.0 ดังนั้นค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียที่เหมาะสมในการทดลองคือความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของน้ำเสียเท่ากับ 6.0



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

### 3.2.6 ผลของเวลา

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

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

เมื่อพิจารณาจลนศาสตร์ของการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย พบว่าความสามารถในการลดปริมาณซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันขึ้นอยู่กับปริมาณหลุมอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในระบบ และความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ดังสมการ (3.10)

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

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

แต่ที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ ปริมาณหลุมอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นในระบบจะคงที่ ดังนั้นสมการ (3.10) สามารถลดรูปเป็นสมการ (3.11)

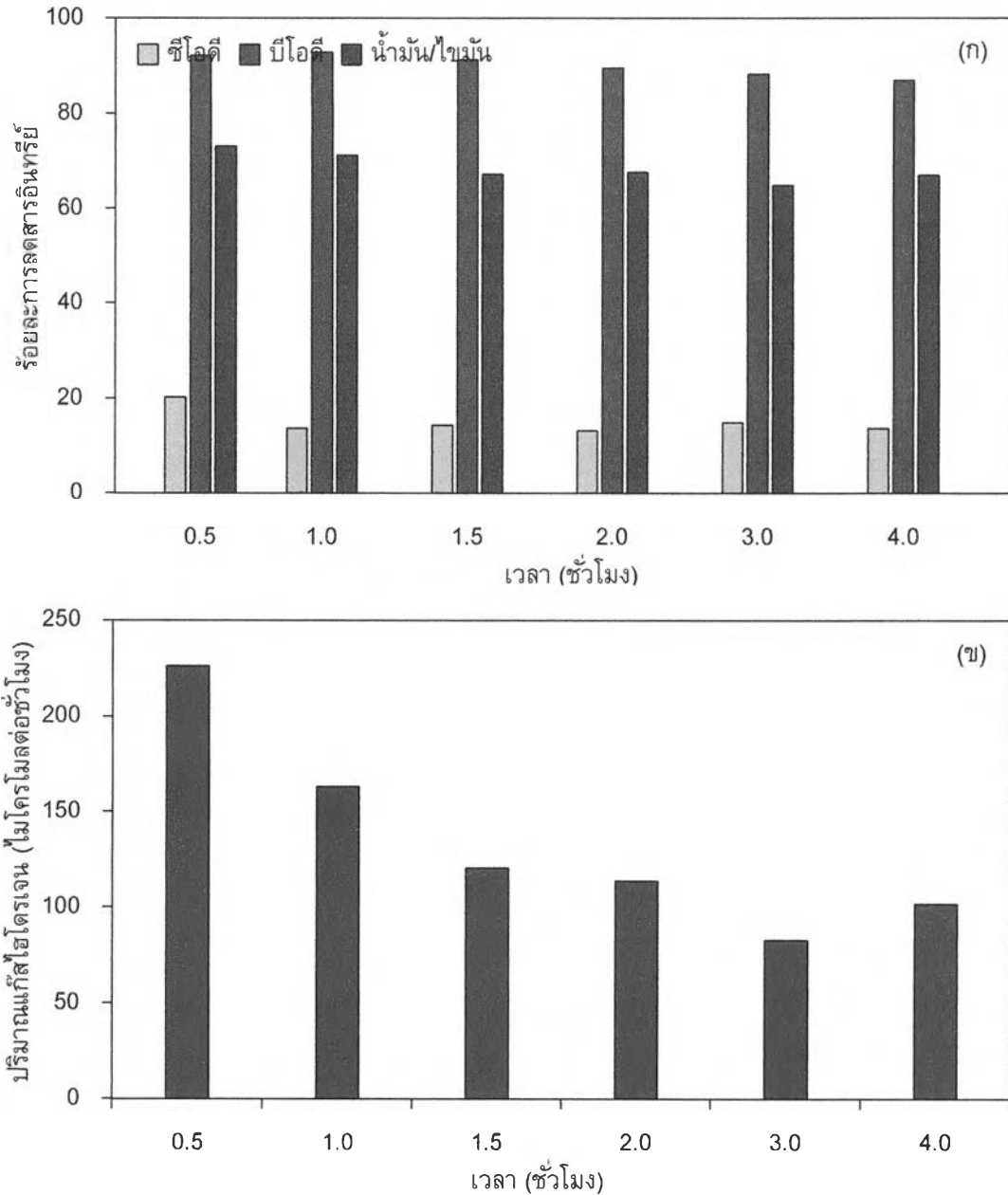
$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3.11)$$

เมื่อ  $k$  คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order rate constant)

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

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

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



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

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

ตารางที่ 3.3 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลก่อนและหลังการบำบัด

พารามิเตอร์	มาตรฐาน	น้ำเสียก่อน การบำบัดขั้นต้น	น้ำเสียหลัง การบำบัดด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาเชิงแสง <sup>1</sup>
ความเป็นกรด-เบส	5.5 - 9.0	4.07 - 4.12	8.75-8.78
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่ได้กำหนด	50.68 - 51.75	0.09-1.07
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่ได้กำหนด	1.09 - 1.23	0.02-0.04
กลีเซอรอล (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่ได้กำหนด	0.80 - 0.86	ไม่พบ
ค่าซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	118,219 - 146,878	27,656 - 30,709
ค่าบีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	620-910	9.0-13.6
น้ำมันไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	464 - 540	243 - 311
ของแข็งละลายได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3,000	7,392 - 13,568	7,710-9,100
ของแข็งแขวนลอย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	528 - 628	140-190

<sup>1</sup>น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 6.0 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นยูวี 4.79 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 2.0 ชั่วโมง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

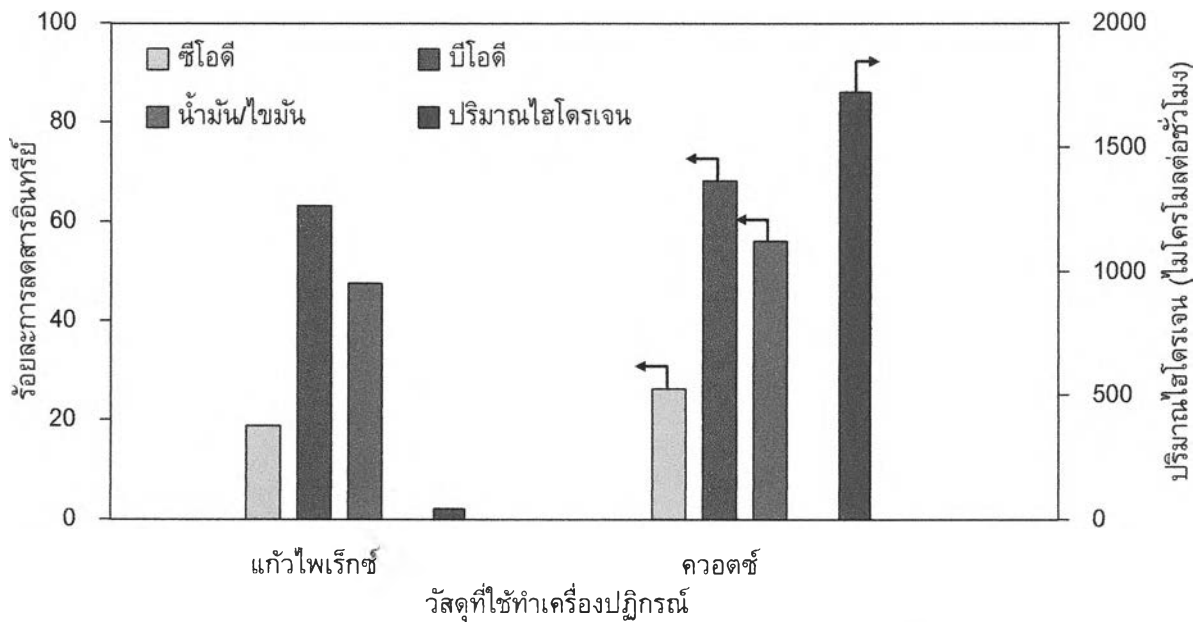
จากการทดลองบทที่ 3 ที่ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีกัมมันตภาพต่ำในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียโดยพร้อมกัน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

#### 4.1 การปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์

จากการทดลองที่ผ่านมาพบว่าระบบที่ใช้ยังมีประสิทธิภาพต่ำในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ทำจากแก้วไพเร็กซ์ทำให้มีการสูญเสียแสงที่ตกกระทบมาที่เครื่องปฏิกรณ์ นอกจากนี้ยังพบว่าข้อต่อท่อเก็บแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์ช่วงต้นจะแตกและชำรุดง่าย ดังนั้นจึงมีการออกแบบท่อแก๊สขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ใหม่เพื่อความสะดวกในการใช้งานและทนทานมากขึ้น นอกจากนี้ยังใช้แก้วควอตซ์แทนแก้วไพเร็กซ์เพื่อลดการสูญเสียความเข้มแสงในเครื่องปฏิกรณ์

รูปที่ 4.1 แสดงการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไพเร็กซ์และควอตซ์ โดยใช้ น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มข้นเบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{400}$  ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสงยูวีประมาณ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากควอตซ์จะมีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไพเร็กซ์ กล่าวคือเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากควอตซ์จะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 1,722 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และสามารถลดซีโอดี บีโอดีและน้ำมัน/ไขมันได้ร้อยละ 26.3 68.3 และ 56.1 ตามลำดับ ในขณะที่เครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไพเร็กซ์สามารถผลิตไฮโดรเจนได้เพียง 42.56 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และสามารถลดซีโอดี บีโอดีและน้ำมัน/ไขมันได้ร้อยละ 18.9 63.21 และ 47.59 ตามลำดับ เนื่องจากแก้วควอตซ์จะยอมให้แสงที่ตกกระทบทั้งหมดส่งผ่านมาน้ำเสียและ

เกิดปฏิกิริยา ในขณะที่แก้วไฟเร็กซ์จะยอมให้แสงที่ตกกระทบส่องผ่านน้อยกว่า ประสิทธิภาพในการทำงานจึงต่ำกว่า



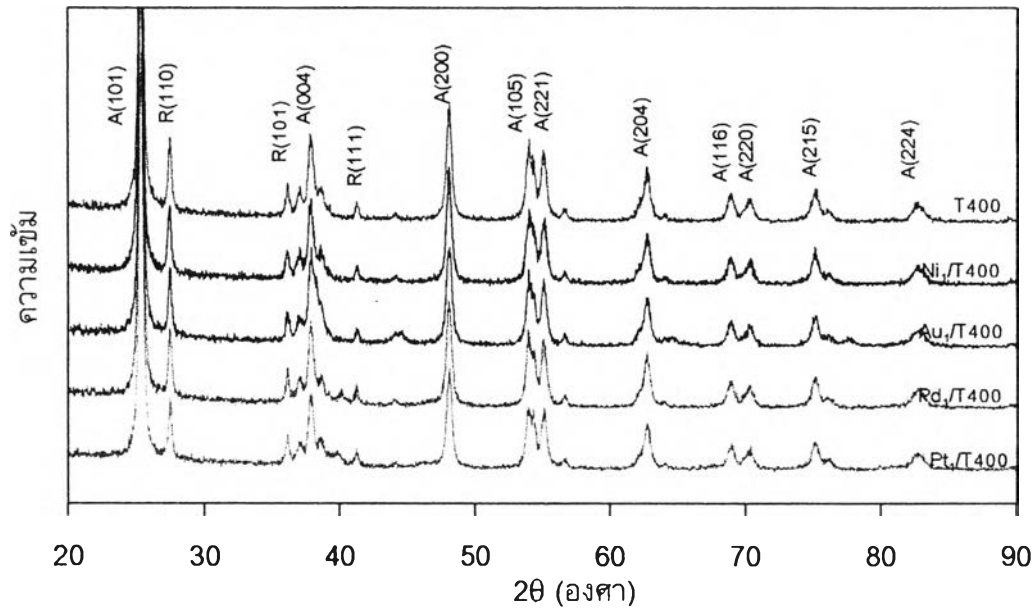
รูปที่ 4.1 เปรียบเทียบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้วไฟเร็กซ์และควอตซ์ โดยใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> ปริมาณ 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นยูวีประมาณ 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

## 4.2 ผลของชนิดโลหะเจือ

### 4.2.1 สันฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

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

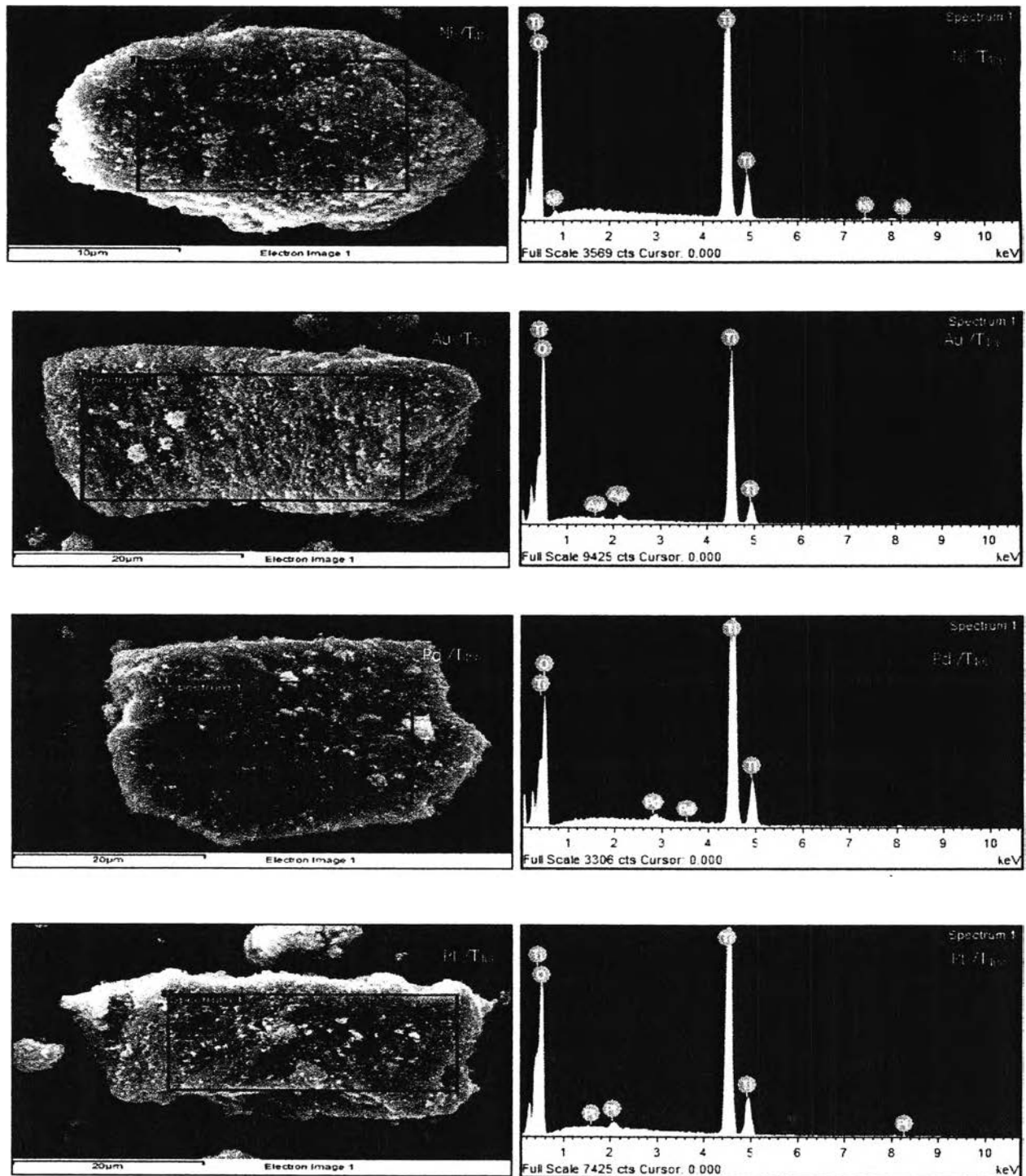


รูปที่ 4.2 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

ตารางที่ 4.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	สัดส่วนวัสดุอะนาเทส	ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือ	พื้นที่ผิว BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดอนุภาคโลหะเจือ (นาโนเมตร)	ช่องว่างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
T <sub>400</sub>	0.8048	36.4	-	88.87		3.32
Ni,T <sub>400</sub>	0.8352	35.2	0.92 ± 0.07	64.75	15.5 ± 5.87	3.08
Au,T <sub>400</sub>	0.8377	37.3	1.16 ± 0.13	75.73	6.52 ± 3.93	3.06
Pd,T <sub>400</sub>	0.8371	37.3	0.92 ± 0.07	76.90	12.34 ± 4.91	3.06
Pt,T <sub>400</sub>	0.8363	37.1	1.06 ± 0.14	71.17	5.66 ± 2.10	3.08

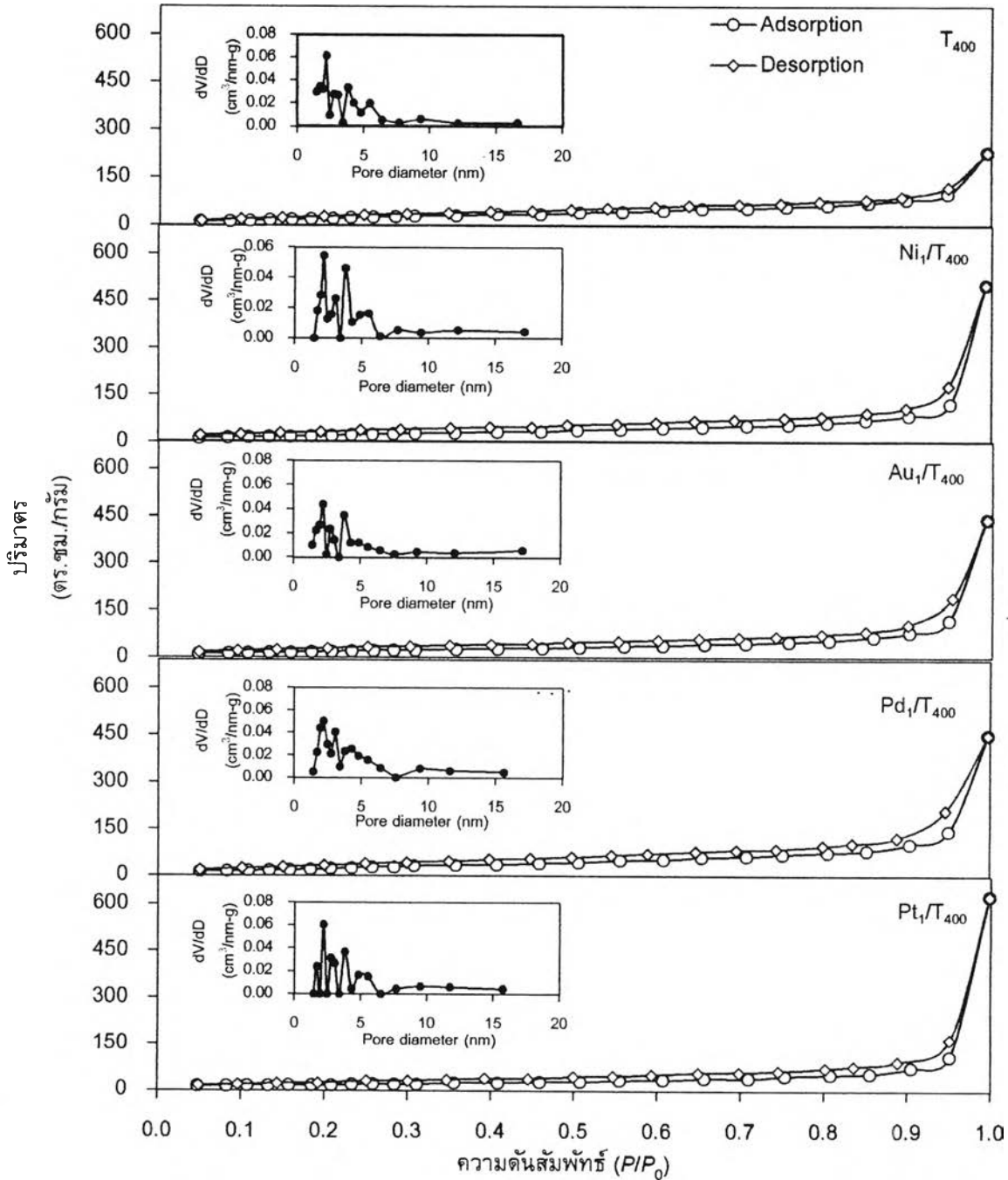




รูปที่ 4.3 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

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

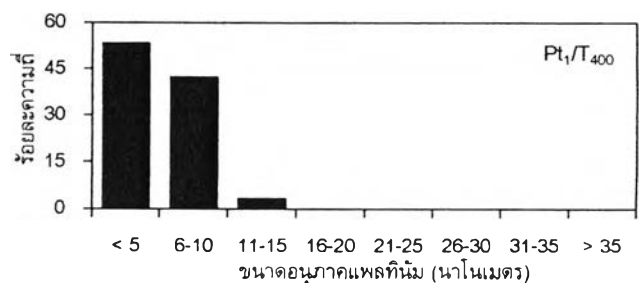
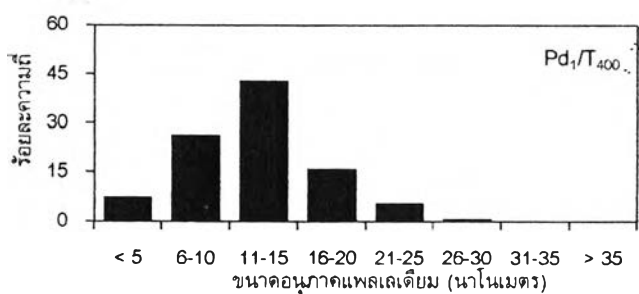
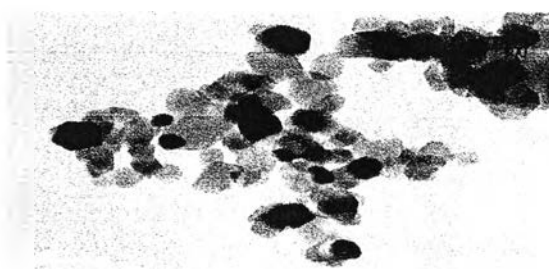
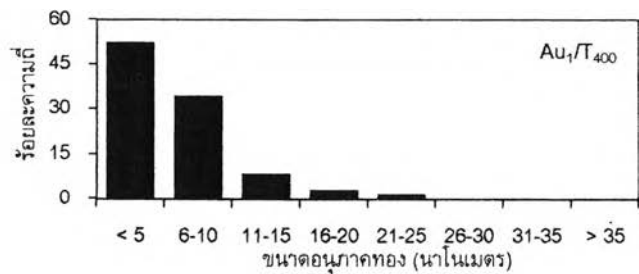
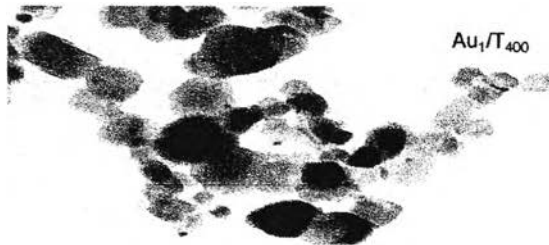
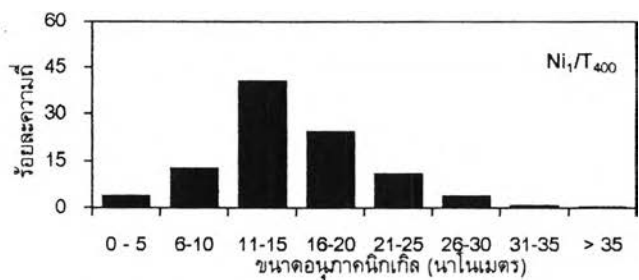
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีโลหะเจือทุกชนิดมีพื้นที่ผิว BET ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{400}$  ซึ่งมีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 88.87 ตารางเมตรต่อกรัม (ตารางที่ 4.1) เนื่องจากอนุภาคของโลหะเจือที่อยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์อาจไปบังพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยพื้นที่ผิว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



รูปที่ 4.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับ-คายซับของไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

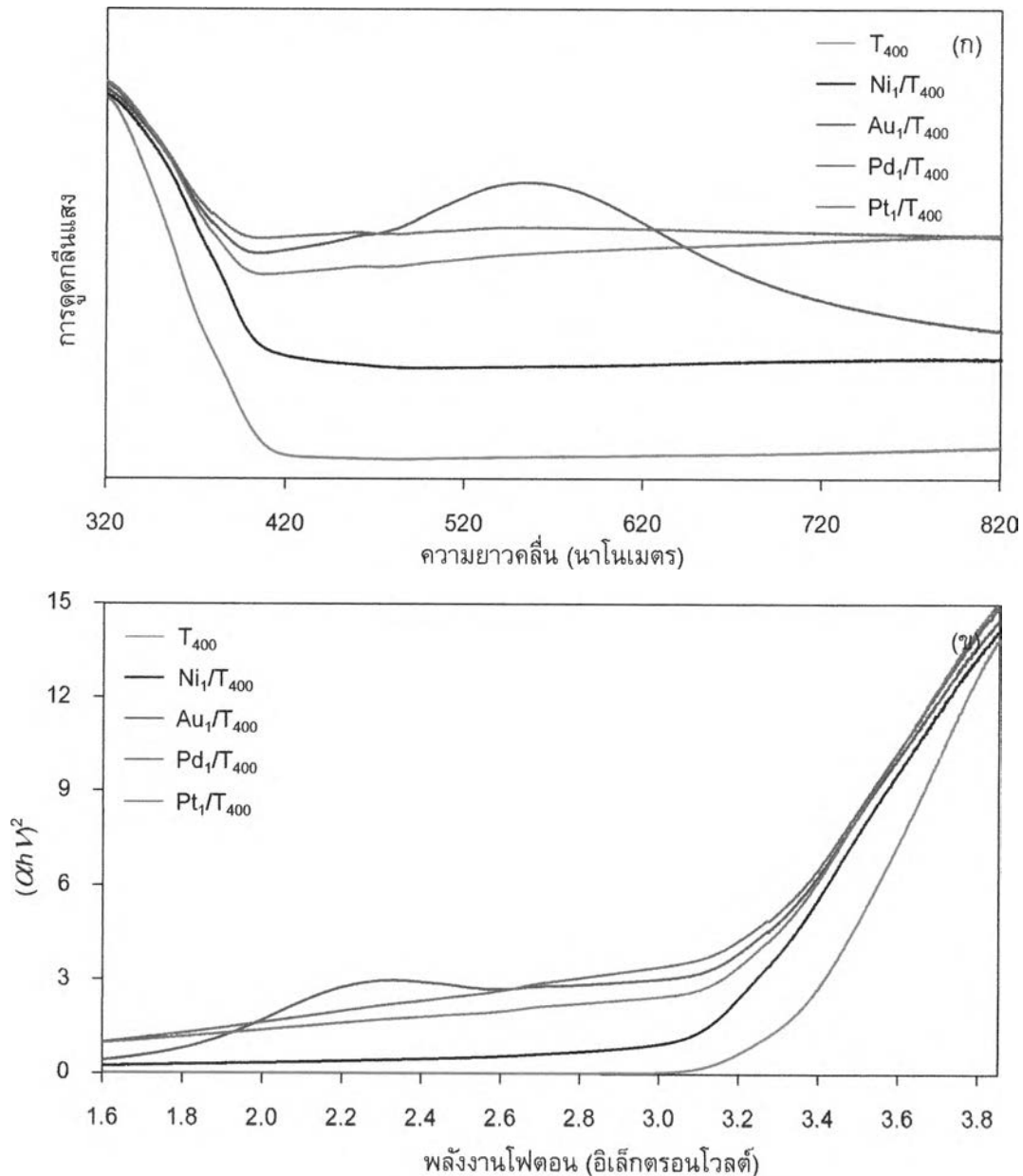
รูปที่ 4.5 แสดงการแจกตัวของขนาดอนุภาคโลหะเจือ พบว่าขนาดอนุภาคโลหะเจือเรียงตามลำดับจากใหญ่ไปเล็ก คือ Ni Pd Au และ Pt ตามลำดับ

รูปที่ 4.6(ก) แสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะในช่วงความยาวคลื่น 320 - 820 นาโนเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> สามารถดูดกลืนแสงได้เฉพาะแสงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร หรือแสงยูวีเท่านั้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะจะสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 400 นาโนเมตร แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้ (Visible light) เมื่อนำข้อมูลในช่วงที่มีการดูดกลืนแสงมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  และ  $h\nu$  หรือ Tauc's plot (รูปที่ 4.6(ข)) โดยใช้ฟังก์ชัน Kubelka-Munk function เมื่อ  $h\nu$  คือพลังงานโฟตอน และ  $n$  คือค่า Electronic transition ซึ่งมีค่า



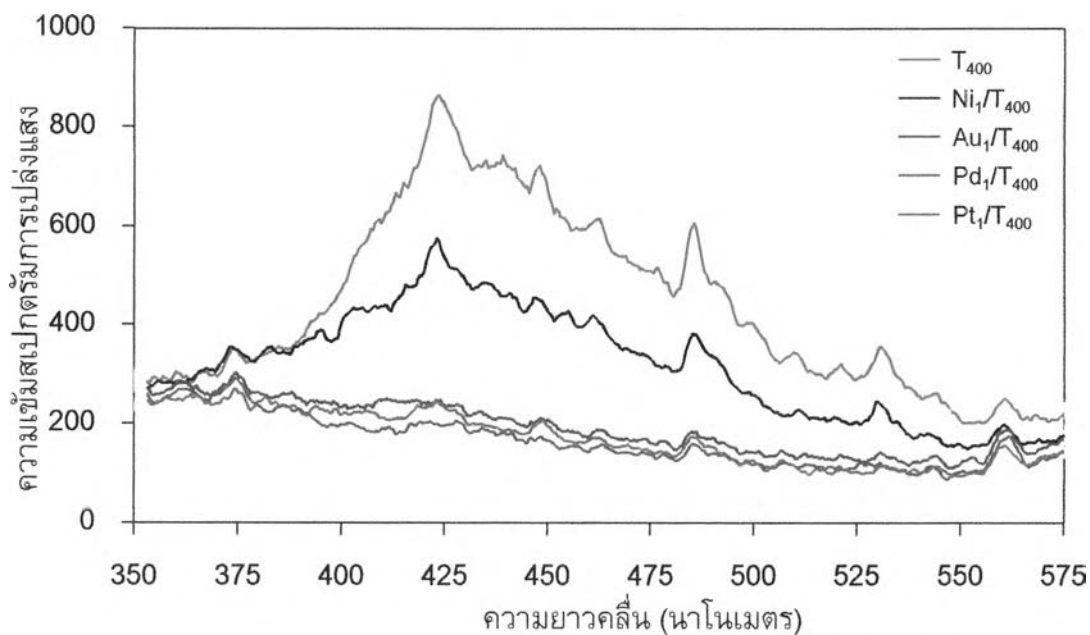
รูปที่ 4.5 การแจกตัวของขนาดอนุภาคโลหะเจือบนตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

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



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

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



รูปที่ 4.7 สเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

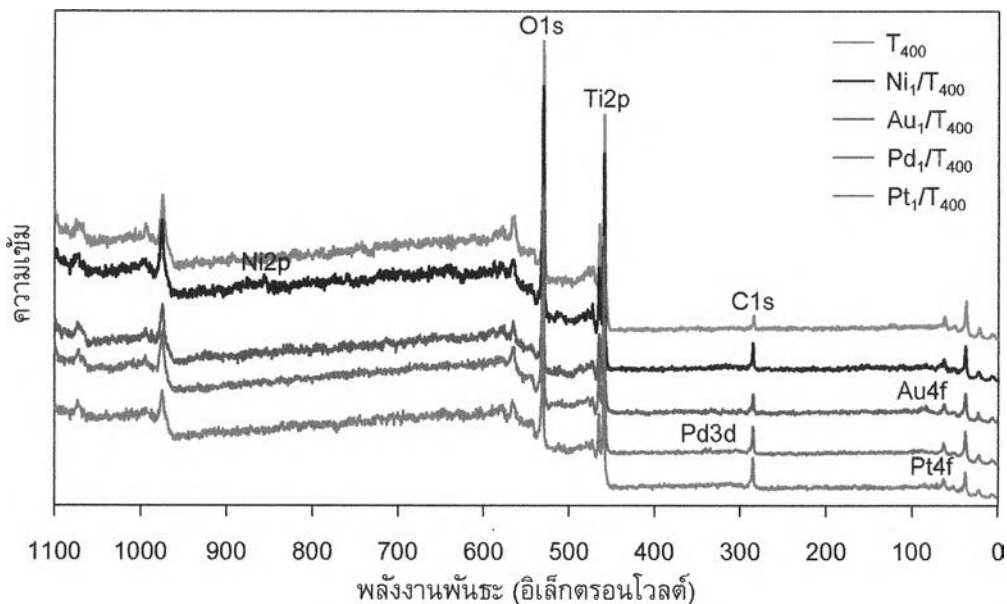
รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมของ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ พบว่าสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงพีคของ Ti O และ C (ซึ่งเป็นพื้นหลังของเทปคาร์บอนที่ใช้ในการวิเคราะห์) และแสดงพีคของโลหะเจือไม่ชัดเจน เนื่องจากการทดลองใช้โลหะเจือเพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

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

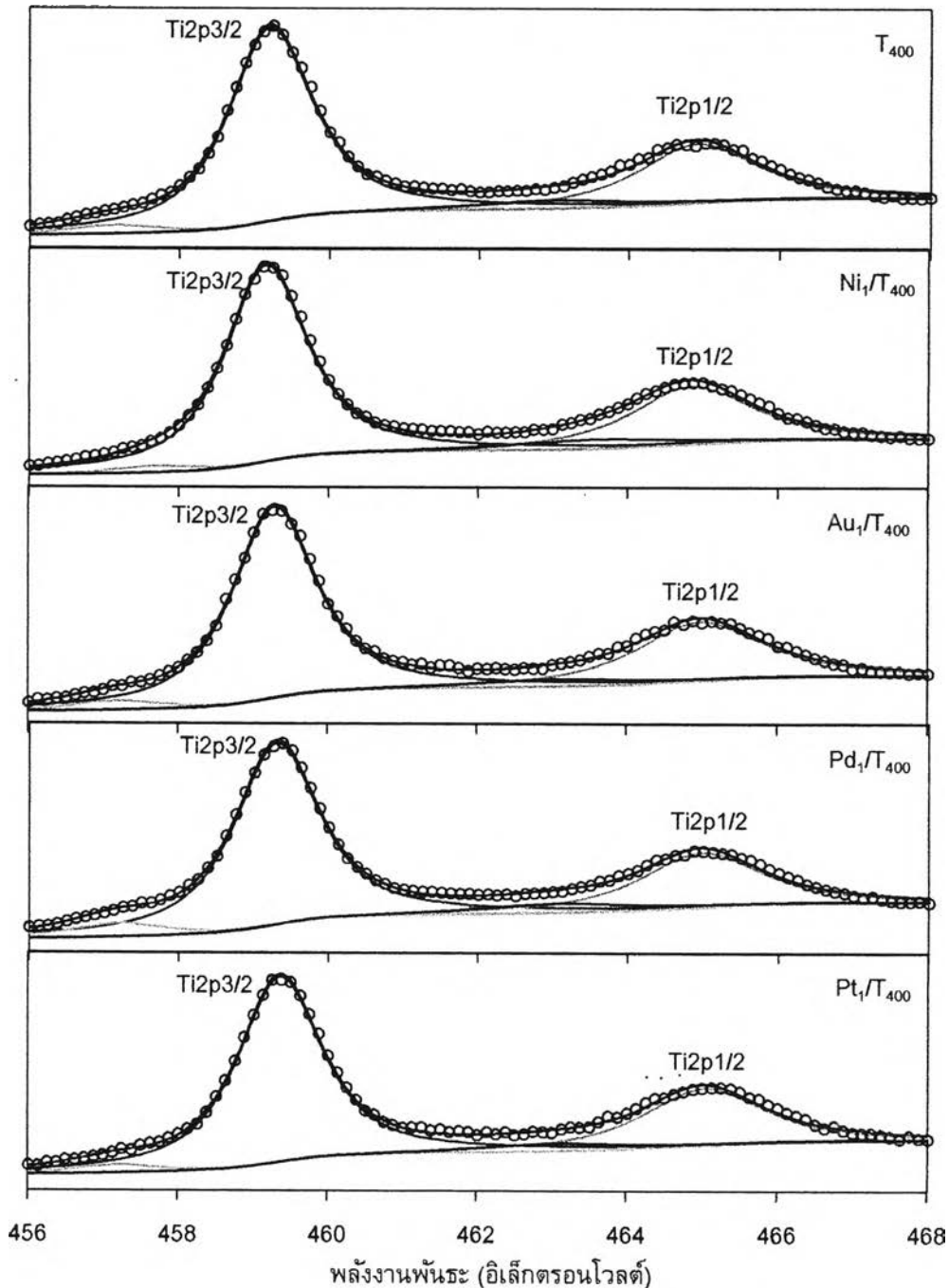
ปฏิกิริยา Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> มีการขยับไปปรากฏที่ตำแหน่งซึ่งมีพลังงานพันธะต่ำลงเล็กน้อย คือ แสดงพีค Ti<sup>4+</sup>2p<sub>1/2</sub> และ Ti<sup>4+</sup>2p<sub>3/2</sub> ที่ค่าพลังงานพันธะ 465.0 และ 459.3 อิเล็กตรอนโวลต์ และพีค Ti<sup>3+</sup>2p<sub>1/2</sub> และ Ti<sup>3+</sup>2p<sub>3/2</sub> ที่ค่าพลังงานพันธะประมาณ 463.1 และ 457.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แสดงว่าการเจือโลหะ Pd ทำให้เกิดความบกพร่องในโครงสร้าง (Defective structure) ของ T<sub>400</sub> มากขึ้น ในขณะที่การเจือโลหะ Ni Au และ Pt ไม่ทำให้เกิดความบกพร่องในโครงสร้างของ T<sub>400</sub>

ความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจะประมาณการจากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของ Ti<sup>3+</sup> และ Ti<sup>4+</sup> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> มีค่า Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> เท่ากับ 0.0919 (ตารางที่ 4.2) เนื่องจากการสูญเสียอะตอมของออกซิเจนระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง การเจือโลหะ Ni Au และ Pt ไม่ส่งผลต่อความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> เนื่องจากค่า Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วง 0.0858 - 0.0904 แต่การเจือ Pd ส่งผลต่อความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> อย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/T<sub>400</sub> มีค่า Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> เท่ากับ 0.1270 เหตุผลที่การเจือ Pd ส่งผลต่อความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> อย่างมากนั้นยังไม่เป็นที่ทราบกันอย่างแน่ชัด ยังไม่มีงานวิจัยใดอธิบายถึงเหตุผลดังกล่าว ผู้วิจัยเห็นว่าควรต้องมีการศึกษาด้วยการจำลองเชิงโมเลกุล (Molecular simulation) ต่อไป

รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ พบว่าสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเป็นสเปกตรัมแบบไม่สมมาตร (Asymmetric spectrum) ซึ่งสามารถแยกออกได้เป็น 3 พีคย่อย คือ พีค O<sup>2-</sup> OH<sup>-</sup> และ H<sub>2</sub>O ที่ตำแหน่ง 530.5 531.7 และ 533.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ



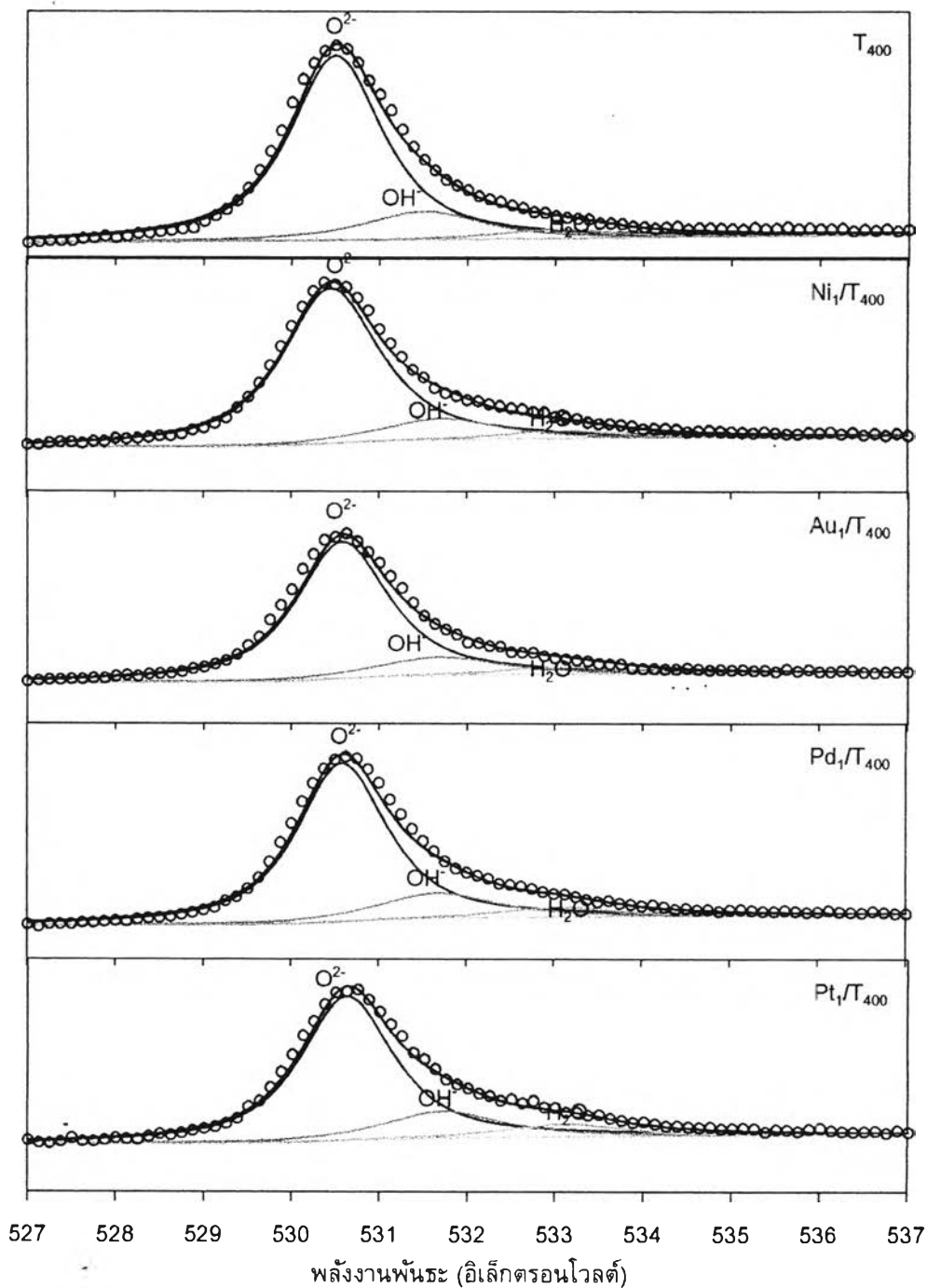
รูปที่ 4.8 สเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ



รูปที่ 4.9 สเปกตรัม Ti2p ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

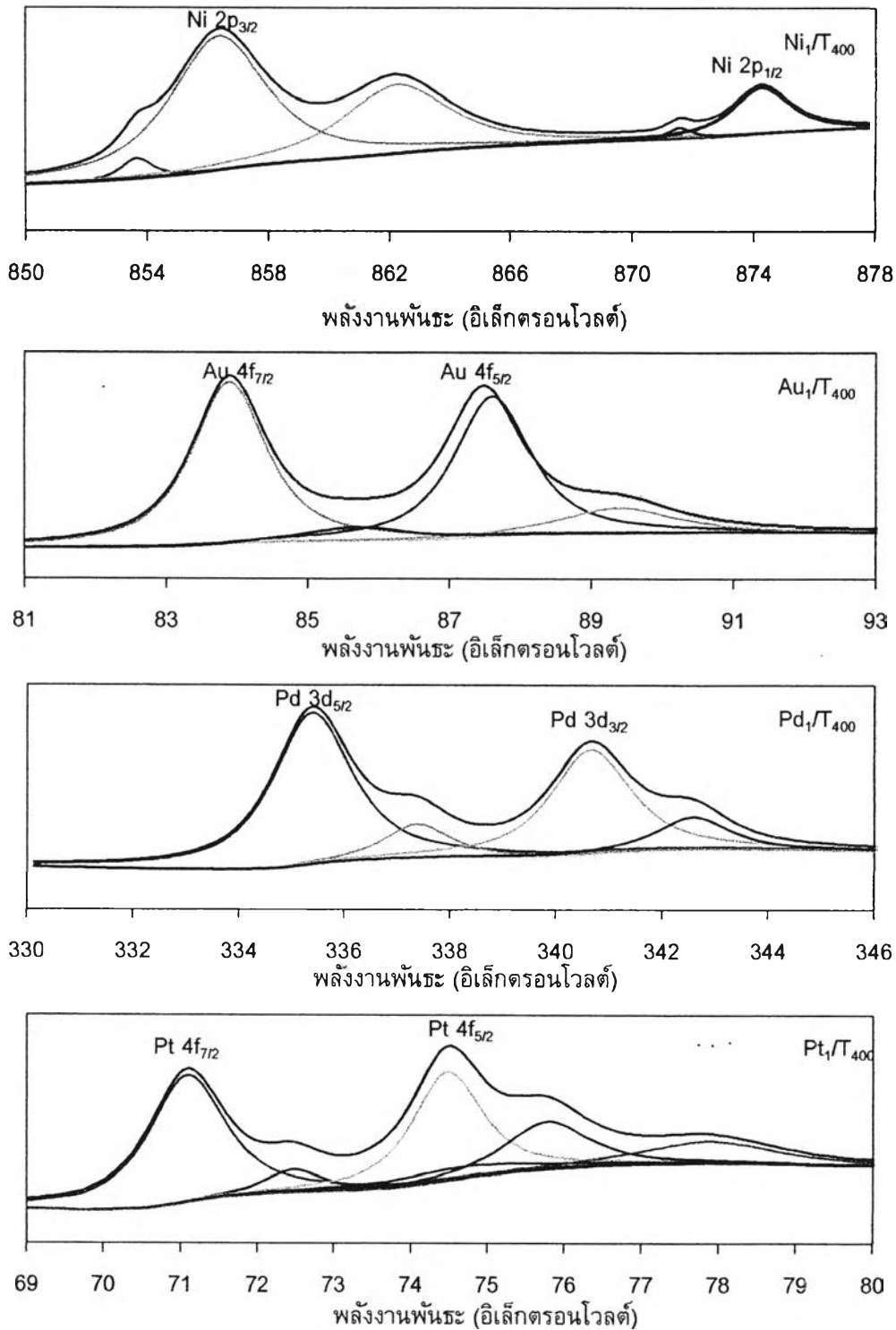
รูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัม Ni2p Au4f Pd3d และ Pt4f ของโลหะ Ni Au Pd และ Pt ที่เจือในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> พบว่า XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> แสดงพีก Ni<sup>2+</sup> ที่พลังงานพันธะเท่ากับ 856.4 862.3 และ 874.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้าง Ni<sup>2+</sup> ในรูป Ni-O และ Ni-(OH)<sub>2</sub> ของ Ni 2p<sub>3/2</sub> และโครงสร้าง Ni<sup>2+</sup> ในรูป Ni-O ของ Ni 2p<sub>1/2</sub> ตามลำดับ นอกจากนี้ยังแสดงพีกโลหะนิกเกิล (Ni<sup>0</sup>) ของ Ni 2p<sub>3/2</sub> และ Ni 2p<sub>1/2</sub> ที่ตำแหน่ง 853.7 และ 871.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แสดงว่านิกเกิลที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> มีทั้ง Ni<sup>0</sup> และ Ni<sup>2+</sup> ส่วน XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> จะแสดงพีกที่พลังงานพันธะเท่ากับ 87.5 และ 83.9 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงโครงสร้าง Au

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



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ





รูปที่ 4.11 สเปกตรัมของโลหะเจือในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> แต่ละชนิดมีปริมาณโลหะเจือในรูปของโลหะ (M<sup>0</sup>) แตกต่างกัน กล่าวคือ โลหะเจือในรูปของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> เนื่องจากโลหะเจือแต่ละชนิดมีค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแตกต่างกัน กล่าวคือ ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Au > Pd > Pt > Ni (มีค่า 1.42 0.83 0.73 และ -0.23 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ตามลำดับ)

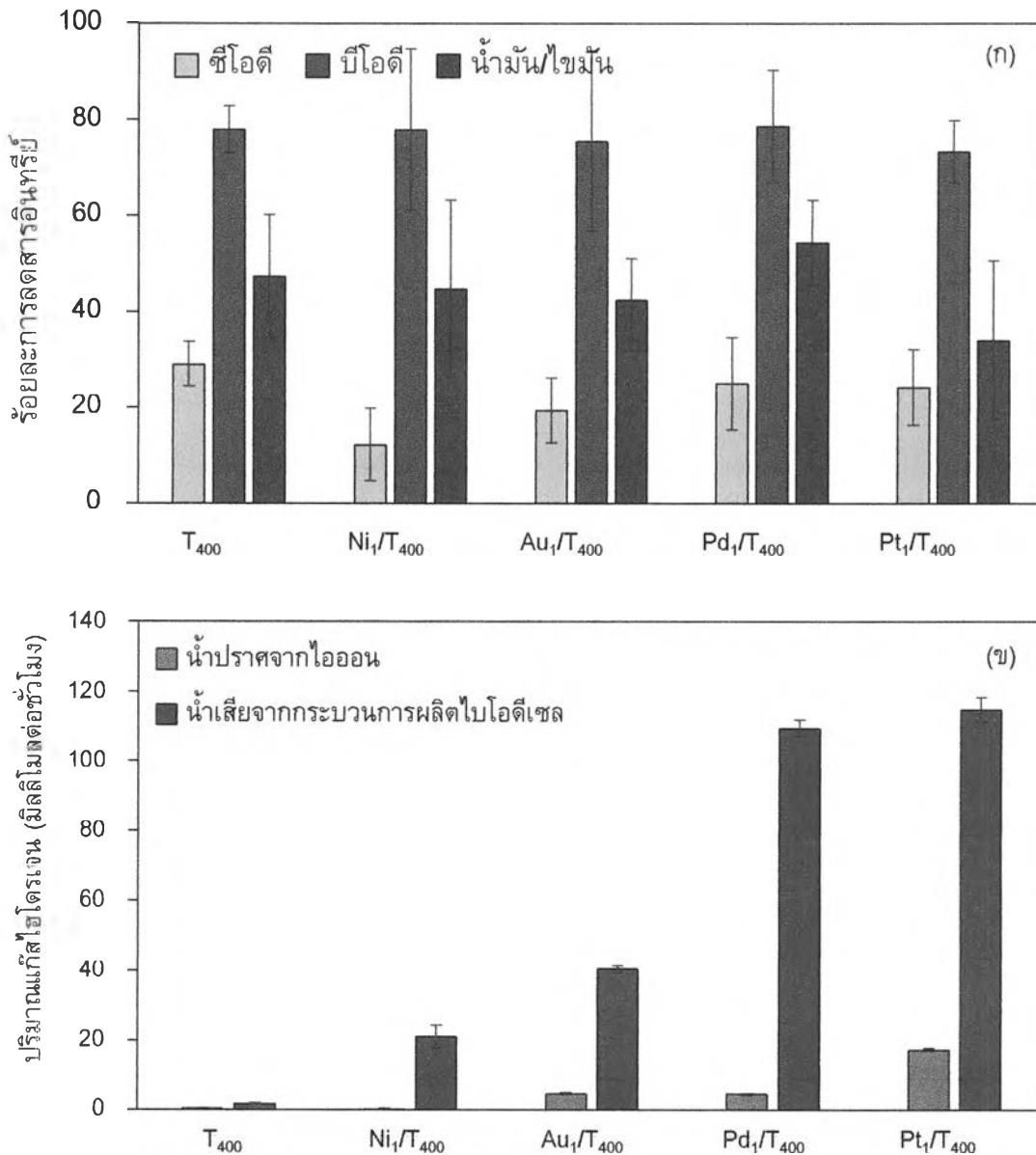
ตารางที่ 4.2 ความบกพร่องในโครงสร้างและร้อยละรูปแบบของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	ร้อยละรูปแบบของโลหะ		
		M <sup>0</sup>	M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>
T <sub>400</sub>	0.0919	-	-	-
Ni1/T <sub>400</sub>	0.0904	5.48	94.52	-
Au1/T <sub>400</sub>	0.0858	83.98	16.02	-
Pd1/T <sub>400</sub>	0.1270	81.76	18.24	-
Pt1/T <sub>400</sub>	0.0872	63.19	19.26	17.55

#### 4.2.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

รูปที่ 4.12 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> มีกัมมันตภาพในการลดซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันได้ร้อยละ 26.30 81.49 และ 56.18 ตามลำดับ (รูปที่ 4.12(ก)) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> มีกัมมันตภาพในการลดสารอินทรีย์ไม่แตกต่างกันนัก ค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน ลดลงร้อยละ 12.26 – 29.08 73.25 – 78.54 และ 34.02 – 54.34 ตามลำดับ แสดงว่าการเจือโลหะ Ni Au Pd และ Pt บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> ไม่ช่วยส่งเสริมกัมมันตภาพในการบำบัดน้ำเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub>

เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (รูปที่ 4.12(ข)) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมากกว่าระบบที่ใช้น้ำปราศจากไอออน เนื่องจากสารอินทรีย์ในน้ำเสียจะทำหน้าที่เป็นตัวล่ออิเล็กตรอนซึ่งจะช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอน และการรวมกันของ H<sub>2</sub> กับ O<sub>2</sub> (Kondarides และคณะ 2008) กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> จะ มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลตามปฏิกิริยา (3.1) ถึง (3.8) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T<sub>400</sub> เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> มีช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> (ตารางที่ 4.1) นอกจากนี้ โลหะเจือที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>400</sub> จะทำหน้าที่เป็นตัวจับอิเล็กตรอนจึงลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอนได้ อีกทั้งโลหะเจือยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Co-catalyst) ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ H<sup>+</sup> เป็น H<sub>2</sub> (Shimura และ Yoshida 2011)



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

เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> พบว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เรียงตามลำดับดังนี้ Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> จากผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2 จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่ สัดส่วนอะนาเทส ขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือ พื้นที่ผิว BET ช่องว่างแถบพลังงาน และความบกพร่องในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ แสดงว่าสมบัติดังกล่าวไม่ส่งผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

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

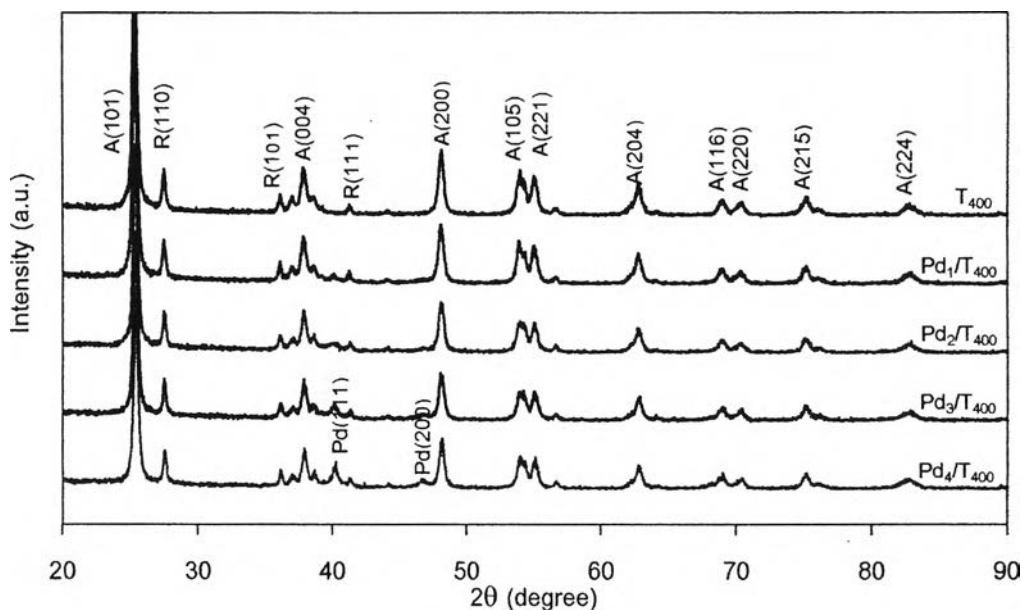
#### 4.3 ผลของปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียม

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

##### 4.3.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

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



รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม

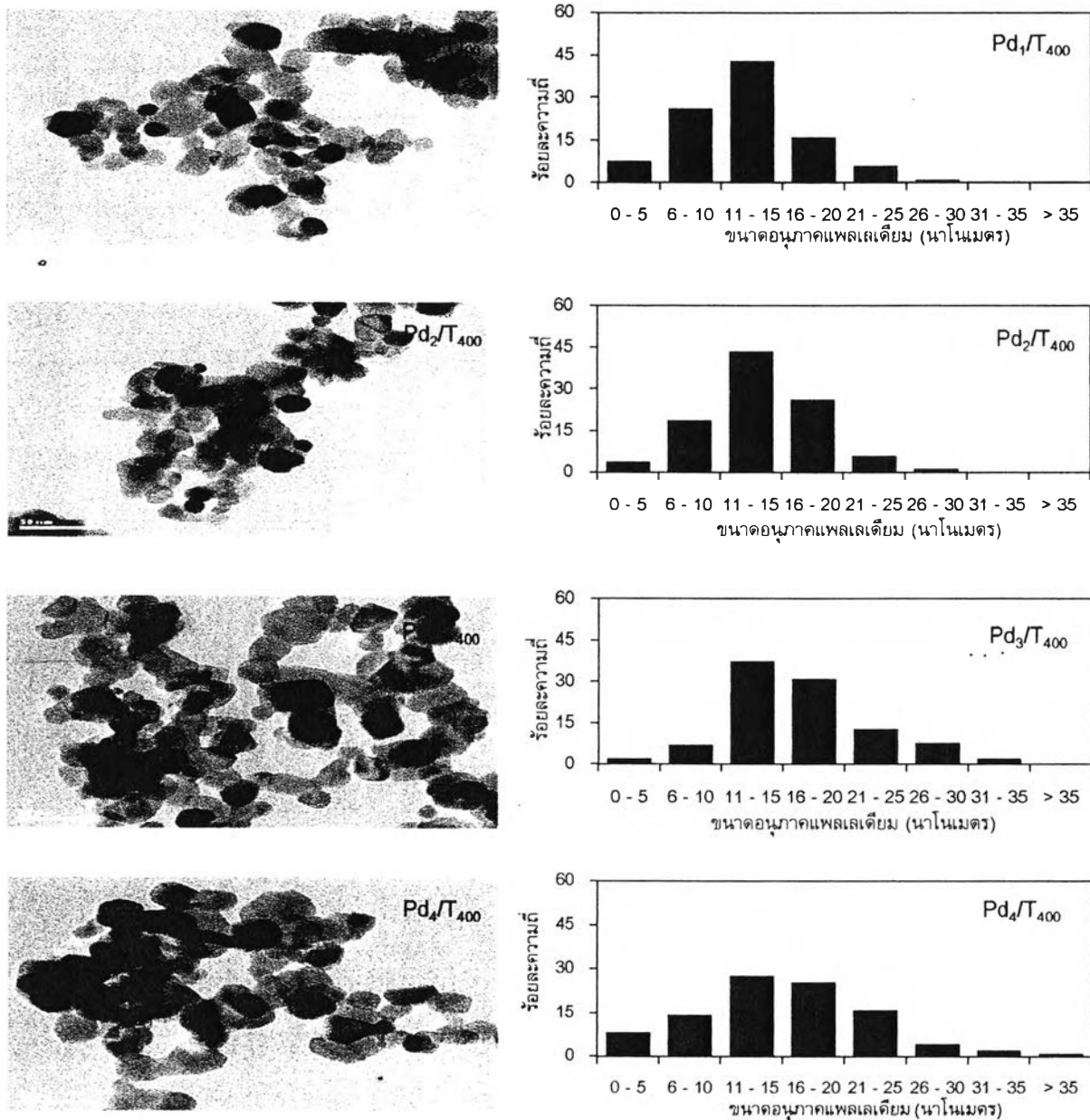
ตารางที่ 4.3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	สัดส่วนวัสดุอะนาเทส	ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเจือ	พื้นที่ผิว BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดอนุภาคโลหะเจือ (นาโนเมตร)	ช่องว่างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
T <sub>400</sub>	0.8048	36.4	-	88.87		3.32
Pd <sub>1</sub> /T <sub>400</sub>	0.7898	37.2	0.92 ± 0.07	76.90	12.34 ± 4.91	3.06
Pd <sub>2</sub> /T <sub>400</sub>	0.8313	37.0	2.09 ± 0.12	70.00	13.79 ± 4.53	3.04
Pd <sub>3</sub> /T <sub>400</sub>	0.8282	37.9	2.94 ± 0.15	64.90	15.68 ± 6.93	3.02
Pd <sub>4</sub> /T <sub>400</sub>	0.8244	38.7	4.05 ± 0.21	62.73	16.69 ± 5.87	3.01

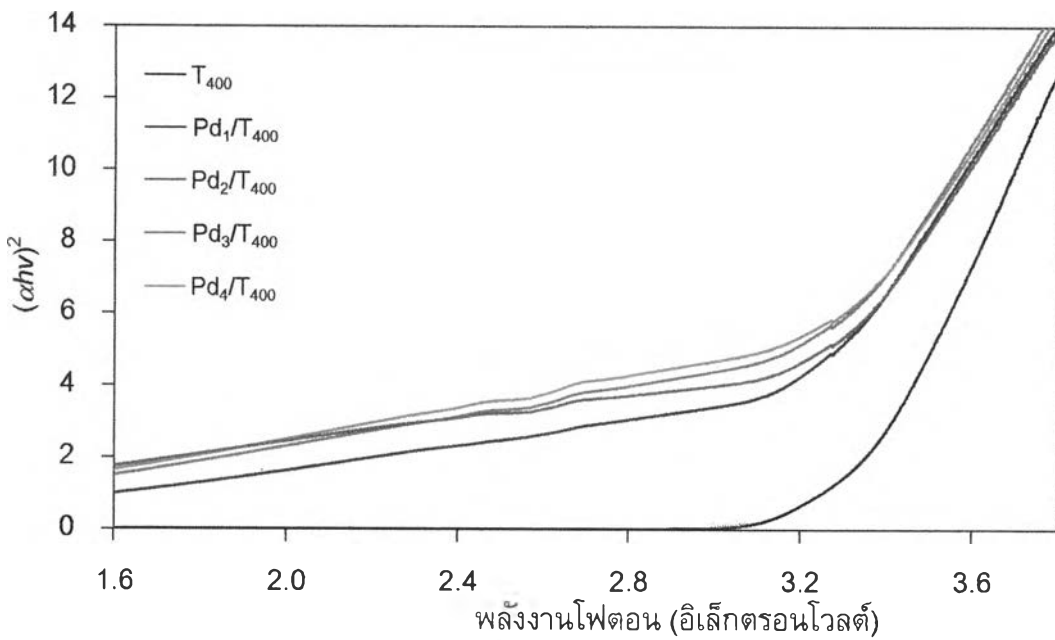
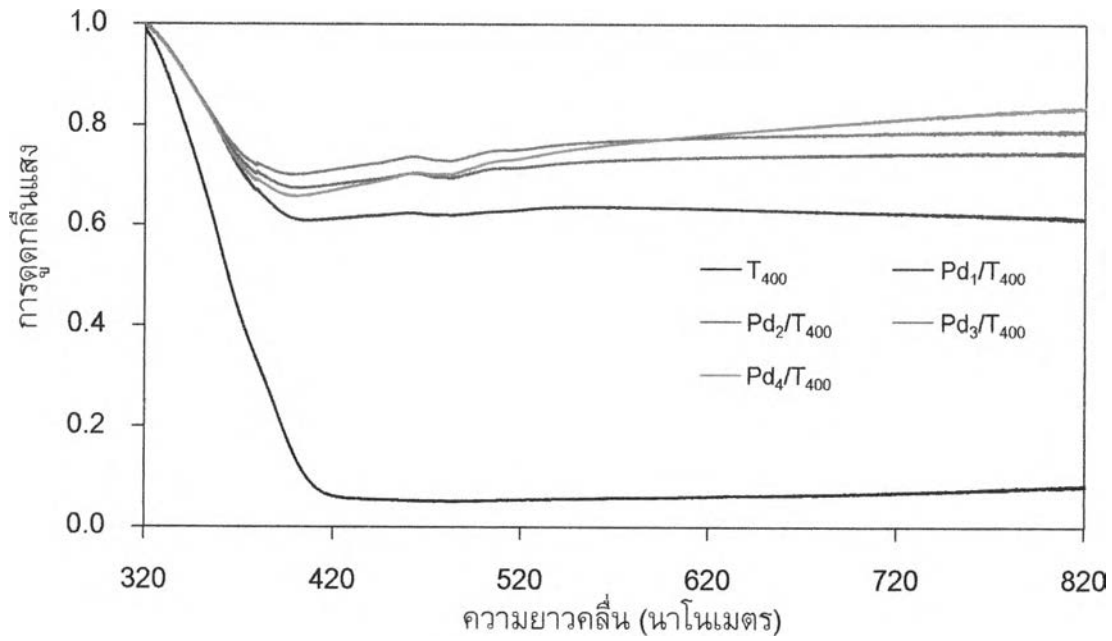
รูปที่ 4.15(ก) แสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd<sub>x</sub>/T<sub>400</sub> ทุกตัวแสดงการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นทั้งในช่วงยูวี ( $\lambda < 400$  นาโนเมตร) และแสงที่ตามองเห็นได้ ( $\lambda > 400$  นาโนเมตร) โดยความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้จะมากขึ้นเมื่อปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมสูงขึ้น เนื่องจากการโพลาไรเซชัน (Polarization) และการสั่น (Oscillation) ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างแพลเลเดียมเมื่อได้รับแสง ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้ หรือที่เรียกว่า LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) (Naldoni และคณะ 2016) เมื่อพิจารณา Tauc's plots (รูปที่ 4.15(ข)) และตารางที่ 4.3 ค่าช่องว่างแถบพลังงานจะลดลงเมื่อมีการเจือโลหะแพลเลเดียมมากขึ้น เนื่องจากแพลเลเดียมที่เติมลงไปทำให้เกิดความบกพร่องบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยน

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

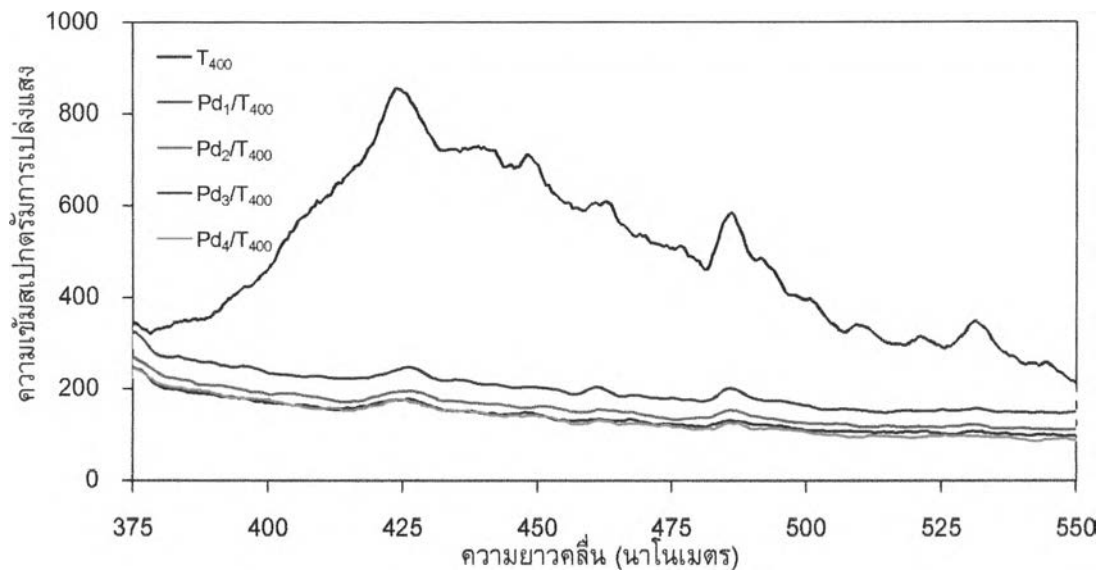
รูปที่ 4.16 แสดงสเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> ทุกตัว ไม่แสดงการเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ศึกษา หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือ การเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมในช่วงปริมาณที่ศึกษา คือร้อยละ 1 - 4 ช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของหลุมอิเล็กทรอนิกส์และอิเล็กตรอนในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยปริมาณโลหะเจือแพลเลเดียมที่แตกต่างกันให้ผลไม่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.14 การแจกตัวของขนาดอนุภาคโลหะเจือแพลเลเดียมบนตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์



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

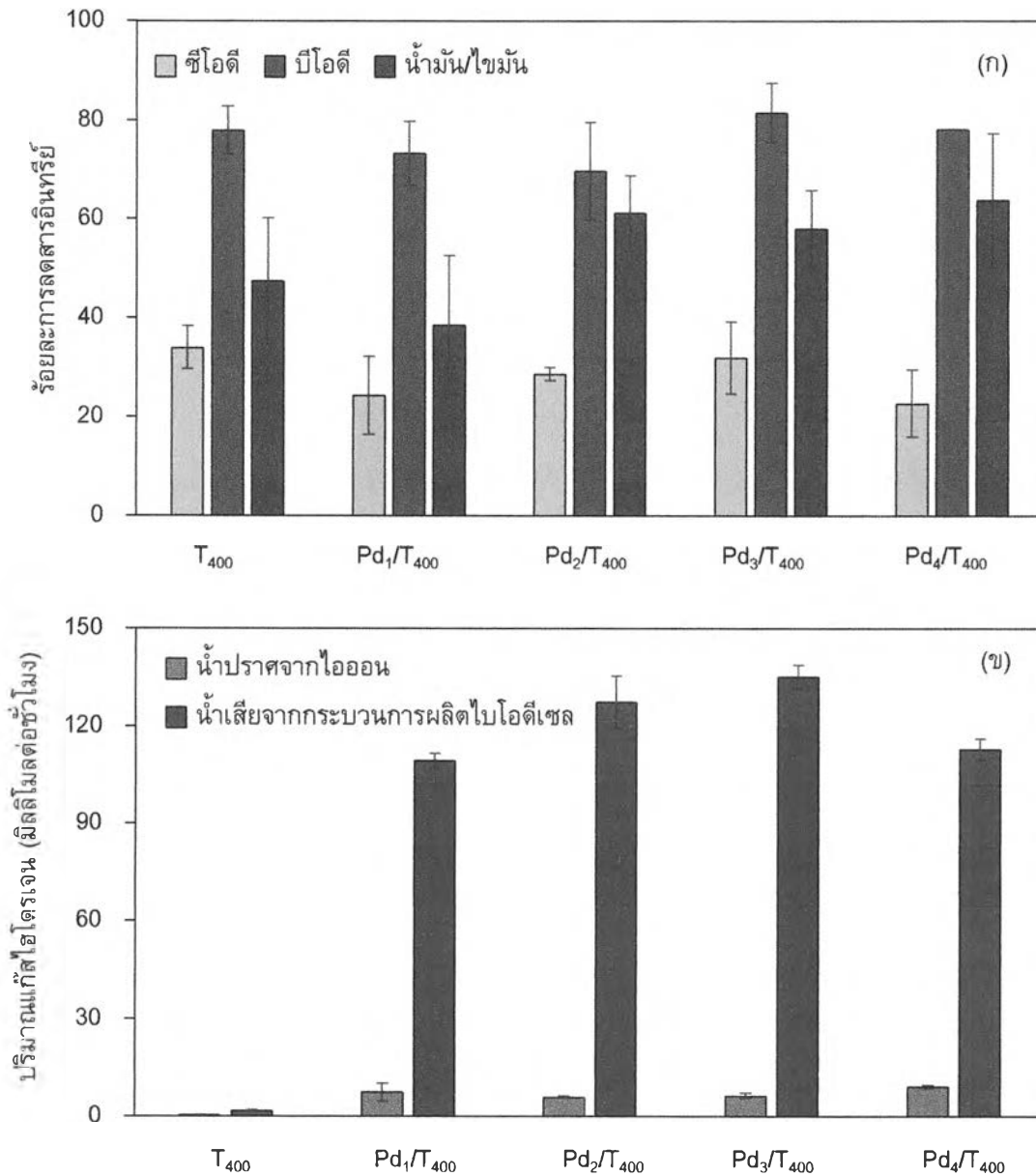


รูปที่ 4.16 สเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะแพลเลเดียม

#### 4.3.2 กัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

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

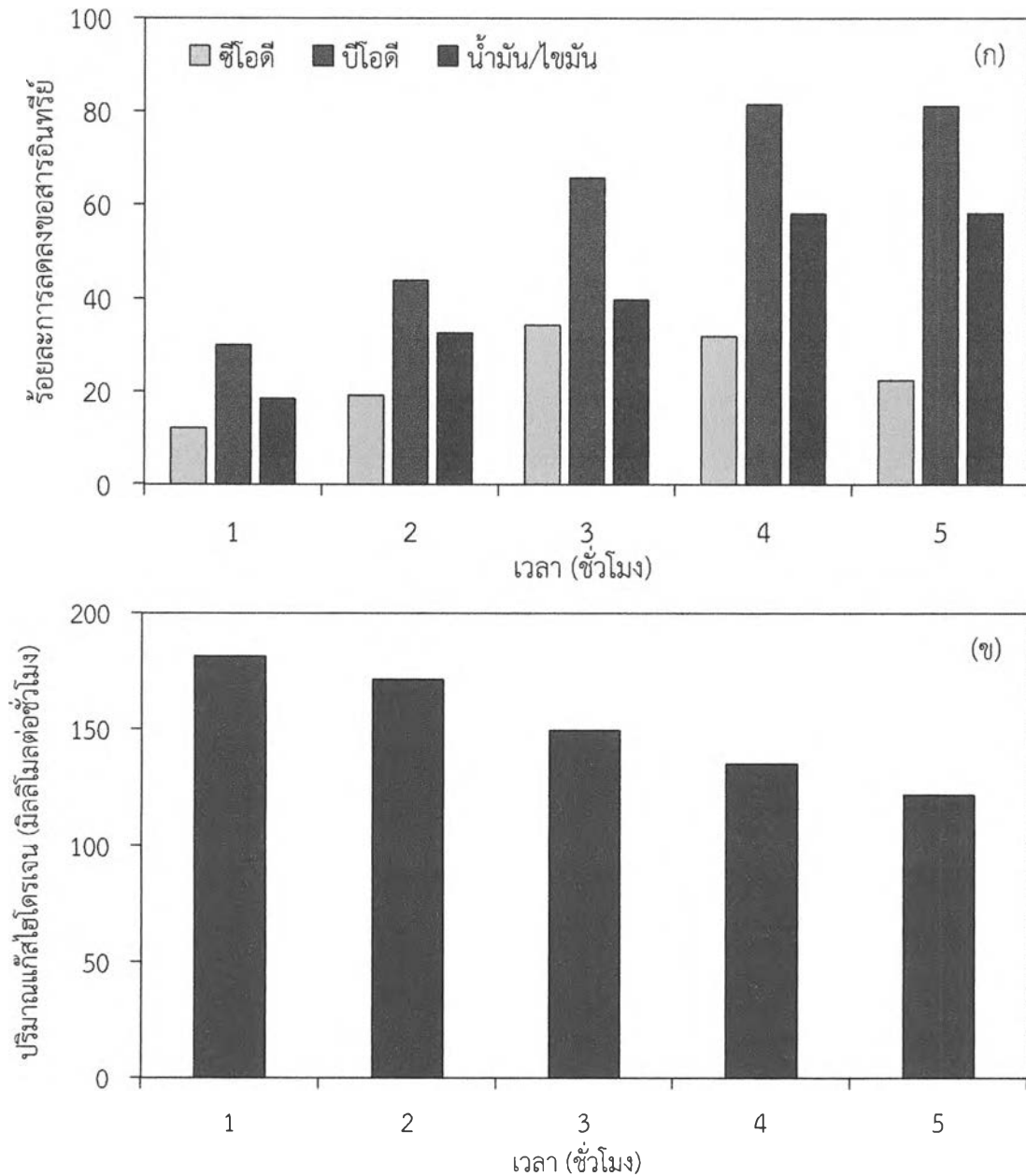




รูปที่ 4.17 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะต่อ (ก) ร้อยละการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาก 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

#### 4.4 ผลของเวลา

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



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

ตารางที่ 4.4 แสดงสมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลก่อนและหลังผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดมีความเป็นกรดเล็กน้อย แต่มีคุณภาพดีขึ้นโดยพิจารณาจากการลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมัน/ไขมัน ของแข็งละลายได้ และของแข็งแขวนลอย อย่างไรก็ตามค่าสารอินทรีย์บางตัวของน้ำเสียยังมีค่าสูงกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งของกรมโรงงานอุตสาหกรรม โดยเฉพาะค่าซีโอดี น้ำมัน/ไขมัน และค่าของแข็งละลายได้ ซึ่งยังสูงกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งประมาณ 49.6 5.6 และ 2.7 เท่า ตามลำดับ ซึ่งต้องมีการบำบัดซ้ำหรือพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้ มีกัมมันตภาพสูงขึ้นต่อไป

ตารางที่ 4.4 สมบัติของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

พารามิเตอร์	มาตรฐาน	น้ำเสียก่อนการบำบัดขั้นต้น	น้ำเสียหลังการบำบัดขั้นต้น <sup>ก</sup>	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัด <sup>ข</sup>
ความเป็นกรด-เบส	5.5 – 9.0	4.71 ± 0.01	2.32 ± 0.01	3.28 ± 0.07
สี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		62.92 ± 0.24	36.02 ± 1.00	11.03 ± 0.09
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		0.98 ± 0.18	7.64 ± 0.10	2.21 ± 0.01
ซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	86,217 ± 4206	80,142 ± 1300	19,856 ± 4,189
บีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	646 ± 79	188 ± 92	6.0 ± 4.0
น้ำมันไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	739 ± 145	305 ± 00	34 ± 10
ของแข็งละลายได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3,000	16,252 ± 1,608	21,274 ± 3620	7,995 ± 85
ของแข็งแขวนลอย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	1,522 ± 143	1,388 ± 263	30 ± 24.9

<sup>ก</sup> การปรับความเป็นกรด-เบสเป็น 2.5 ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น

<sup>ข</sup> บำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีแพลเลเดียมร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้น้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.0 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลา 4.0 ชั่วโมง

## บทที่ 5

### บทสรุป

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

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

ส่วนที่สองซึ่งเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเจือโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษาคือ ชนิดของโลหะเจือ (Ni Au Pd

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

## เอกสารอ้างอิง

- Al-Azri ZHN, Chen WT, Chan A, Jovic V, Ina T, Idriss H, Waterhouse GIN. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. *Journal of Catalysis* 2015; 329: 355–367.
- Alghannam A, Muhich CL, Musgrave CB. Atom surface diffusion of catalytic metals on the anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017; 19(6): 4541-4552
- Chen WT, Chan A, Al-Azri ZHN, Dosado AG, Nadeem MA, Sun-Waterhouse D, Idriss H, Waterhouse GIN. Effect of TiO<sub>2</sub> polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production in alcohol-water mixtures. *Journal of Catalysis* 2015; 329: 499-513.
- Fu X, Long J, Wang X, Leung DY, Ding Z, Wu L, Zhang Z, Li X, Fu X. Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33: 6484-6491.
- Jaruwat P, Kongjao S, Hunsom M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Ener Conver Manage* 2010; 51: 531-5317.
- Jovic V, Chen WT, Sun-Waterhouse D, Blackford MG, Idriss H, Waterhouse GI. Effect of gold loading and TiO<sub>2</sub> support composition on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production. from ethanol–water mixtures. *Journal of Catalysis* 2013; 305: 307-317.
- Kitiphatpiboon N, Hunsom M. Incorporation of TiO<sub>2</sub> into the PtPd/C catalyst layer for improvement ORR activity and water management. *International Journal of Electrochemical Science* 2016; 1: 2741-55.
- Kondarides DI, Daskalaki VM, Patsoura A, Verykios XE. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catalysis Letters* 2008; 122: 26-32.
- Lakshminarasimhan N, Kim W, Choi W. Effect of the agglomerated state on the photocatalytic hydrogen production with in situ agglomeration of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008; 112: 20451-20457.

- Leong KH, Chu HY, Ibrahim S, Saravanan P. Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO<sub>2</sub> for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2015; 6: 428-437.
- Mathpal MC, Tripathi AK, Kumar P, Agrahari V, Singh MK, Agarwal A. Distortion induced band gap and phase transformation in Ti<sub>x</sub>Ag<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> system. *Chemical Physics Letters* 2014; 614: 162-166.
- Melo MO, Silva LA. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass Derivatives. *The Journal of the Brazilian Chemical Society* 2011; 22(8): 1399-406.
- Naldoni A, Riboni F, Marelli M, Bossola F, Ulisse G, Di Carlo A, Piš I, Nappini S, Malvestuto M, Dozzi MV. Influence of TiO<sub>2</sub> electronic structure and strong metal-support interaction on plasmonic Au photocatalytic oxidations. *Catalysis Science & Technology* 2016; 6: 3220-3229.
- Nolan NT, Seery MK, Pillai SC. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009; 113: 16151-16157.
- Nosaka Y, Norimatsu K, Miyama H. The function of metals in metal-compounded semiconductor photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.* 1984; 106: 128-131.
- Rodríguez M. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Universitat de Barcelona, 2003.
- Shimura K, Yoshida H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy & Environmental Science* 2011; 4: 2467-2481.
- Tseng DH, Juang LC, Huang HH. Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous suspension. *International Journal of Photoenergy* 2012; Article ID 328526, 9 pages.
- Uyar B, Eroglu I, Yücel M, Gündüz U, Türker L. Effect of light intensity, wavelength and illumination protocol on hydrogen production in photobioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 4670-4677.
- Wang FF, Shao S, Liu CL, Xu CL, Yang RZ, Dong WS. Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 2015; 264: 336-343.
- Wang Q, Lian J, Bai Y, Hui J, Zhong J, Li J, An N, Yu J, Wang F. Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO<sub>2</sub> with different crystal structures. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2015; 40: 418-423.

- Wang ZB, Yin GP, Shi PF, Sun YC. Novel Pt-Ru-Ni/C catalysts for methanol electro-oxidation in acid medium, *Electrochem. Electrochemical and Solid-State Letters* 2006; 9: A13-A15.
- Xing Z, Zong X, Pan J, Wang L. On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design. *Chemical Engineering Science* 2013; 104: 125-46.
- Yang KS, Lu YR, Hsu YY, Lin CJ, Tseng CM, Liou SYH, Kuma, K, Wei DH, Dong CL, Chen CL. Plasmon-induced visible-light photocatalytic activity of Au nanoparticle-decorated hollow mesoporous TiO<sub>2</sub>: A View by X-ray Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018; 122(12): 6955-6962.
- Zhong JB, Lu Y, Jiang WD, Meng QM, He XY, Li JZ, Chen YQ. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO<sub>2</sub> with the oxidation of gaseous benzene. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168: 1632-1635.



## ภาคผนวก ก

### การวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียไบโอดีเซลเบื้องต้น

#### ก.1 การวิเคราะห์ซีไอดี ด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด

##### สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.1 นอร์มัล
2. สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต
3. สารละลายเฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์
4. สารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) 0.05 นอร์มัล

##### การเตรียมสารเคมี

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

##### วิธีการวิเคราะห์

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

##### การคำนวณ

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

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

## ก.2 การวิเคราะห์บีไอดี

สารเคมี 1. โซเดียมไฮดรอกไซด์

2. โซเดียมไอโอไดด์
3. โซเดียมเอไซด์เข้มข้น 3.8 โมล/ลิตร
4. สารละลายแมงกานีสซัลเฟตเข้มข้น 2.5 โมล/ลิตร
5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไซโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
6. แป้งมัน
7. โทลูอิน
8. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร
9. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 0.0015 โมล/ลิตร
10. สารละลายแมงกานีสซัลเฟตเข้มข้น 0.19 โมล/ลิตร

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายแอลคาไลน์ ไอโอไดด์โซเดียมเอไซด์ เตรียมตามวิธีเอไซด์ (Azide)  
 ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 กรัม โซเดียมไอโอไดด์ 135 กรัม เจือจางให้ได้ 950 มิลลิลิตร และ  
 ทำให้เย็น จากนั้นค่อยๆเติมสารละลายโซเดียมเอไซด์ 10 กรัม ที่ละลายในน้ำ 40 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ  
 เจือจางให้ได้ 1 ลิตร เก็บไว้ในขวดสีชาที่มีฝาหรือจุกยาง
2. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต  
 ละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟตโมโนไฮเดรต 364 กรัม ในน้ำกลั่นกรองและเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1  
 ลิตร
3. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไซโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล  
 ละลายโซเดียมไซโอซัลเฟต 24.82 กรัม ในน้ำกลั่นที่ต้มและทำให้เย็นแล้วเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1  
 กรัม ปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร
4. น้ำแป้งอินดิเคเตอร์  
 ละลายแป้งมัน 5 – 6 กรัม ในน้ำ 1 ลิตร ต้มให้เดือด 2 – 3 นาที ทิ้งค้างคืนไว้ เทส่วนใสมาเติมโทลูอิน  
 2 – 3 หยด
5. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์  
 ละลายแคลเซียมคลอไรด์ 27.5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร
6. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์  
 ละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ 0.25 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

7. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต

ละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 22.5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. เตรียมน้ำสำหรับใช้เจือจาง โดยนำน้ำปราศจากไอออนมาแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 20 องศาเซลเซียส และพ่นอากาศก่อนทำการเจือจางอย่างน้อย 1 ชั่วโมง และเติมสารเคมีดังนี้ สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต อย่างละ 1 มิลลิลิตร ต่อน้ำ 1 ลิตร
2. การเจือจางน้ำโดยตรง ทำได้โดยเติมน้ำที่ใช้สำหรับเจือจางลงในกระบอกตวงขนาด 1 ลิตร ด้วยวิธีกัลก้าลงประมาณ 500 มิลลิลิตร ปิดฝาทันทีด้วยอย่างปริมาตรตามตาราง ก.1 โดยจุ่มปลายปิเปตลงใต้ผิวน้ำ แล้วเติมน้ำที่ใช้สำหรับเจือจางให้ไหลตามข้างกระบอกตวงจนถึง 1 ลิตร ใช้แท่งแก้วกวนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วบรรจุลงในขวดบีโอดีให้ไหลลงตามคอขวดจนเต็มและไม่มีฟองอากาศเมื่อปิดจุกต้องมีน้ำหล่อค้างอยู่
3. แต่ละอัตราส่วนการเจือจางน้ำทำ 2 ขวดบีโอดี โดยขวดที่ 1 วิเคราะห์หาค่าดีไอทันทันที ( $DO_0$ ) ขวดที่ 2 บ่มที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน แล้ววิเคราะห์หาค่าดีไอ 5 ( $DO_5$ )
4. เติมน้ำละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 2 มิลลิลิตร และสารละลายแอลคาไลน์ ไอโอไดด์โซเดียม เอไซด์ 2 มิลลิลิตร โดยใช้ปิเปตวัดปริมาตรและจุ่มลงใต้ผิวน้ำตัวอย่าง ปิดจุกอย่างระมัดระวังไม่ให้เกิดฟองอากาศ เขย่าโดยคว่ำขึ้น - ลง แรงๆ หลายครั้งให้ผสมเข้ากัน ปล่อยให้เกิดการตกตะกอนของฟล็อกและเขย่าใหม่ซ้ำอีก
5. เมื่อตกตะกอนได้ส่วนใสมากกว่า 100 มิลลิลิตร เปิดจุกและค่อยๆ เติมน้ำจืดฟิวรีกซ์ 2 มิลลิลิตร ให้ไหลรินตามคอขวดบีโอดี
6. ปิดจุกและทำการเขย่าคว่ำขึ้น - ลง จนเห็นไอโอดีนกระจายทั่ว ( $I_2$  มีสีเหลืองแกมน้ำตาล) และตะกอนละลายหมด
7. ปิเปตใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตรจำนวน 203 มิลลิลิตร ไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต 0.025 นอร์มัล เมื่อสารละลายได้สีเหลืองฟางข้าวจึงเติมน้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ 1 - 2 มิลลิลิตร และไทเทรตต่อจนสีน้ำเงินจางหายไป

การคำนวณ

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

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

เมื่อ  $P$  = สัดส่วนที่ทำการเจือจางน้ำ

## ตารางที่ ก.1 การเลือกเจือจางน้ำตัวอย่างให้เหมาะสมกับการหาค่าบีโอดี

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

## ก.3 การวิเคราะห์น้ำมันและไขมันในน้ำ

สารเคมี

1. กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98
2. เฮกเซน

วิธีการวิเคราะห์

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

การคำนวณ

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

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

#### ก.4 การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งละลายน้ำ

วัสดุ

1. กระจกกรองเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำน้ำตัวอย่างมากรองผ่านกระจกกรองเบอร์ 5
2. นำตัวอย่างน้ำที่ได้จากการกรองใส่ถ้วยระเหยนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส ปล่อยให้เย็นในโถดูดความชื้นและชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

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

- เมื่อ
- A = น้ำหนักถ้วยระเหยอย่างเดียว (กรัม)
  - B = น้ำหนักถ้วยระเหยและของแข็ง (กรัม)
  - C = ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

#### ก.5 การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งแขวนลอยในน้ำ

วัสดุ

1. กระจกกรองเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำกระจกกรองไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วชั่งน้ำหนัก
2. วางกระจกกรองลงในกรวยบุคเนอร์ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องสุญญากาศ
3. ตวงน้ำตัวอย่างประมาณ 50 – 100 มิลลิลิตร เทลงในกรวยบุคเนอร์และเปิดเครื่องดูดสุญญากาศดูดจนน้ำแห้งล้างด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร เปิดเครื่องทิ้งไว้ 3 นาที
4. นำกระจกกรองไปอบแห้งที่ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

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

- เมื่อ
- A = น้ำหนักของกระจกกรองและสารแขวนลอย (มิลลิกรัม)
  - B = น้ำหนักของกระจกกรอง (มิลลิกรัม)
  - C = ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

**ก.6 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระ**

**สารเคมี**

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

**การเตรียมสารเคมี**

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

**วิธีการวิเคราะห์**

1. ชั่งตัวอย่างน้ำปริมาณ 2.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ บันทึกน้ำหนัก
2. เติมสารผสมโพรพานอลกับโทลูอินปริมาณ 125 มิลลิลิตร พร้อมทั้งเขย่าให้สารละลายเข้ากัน
3. เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนปริมาณ 2 มิลลิลิตร
4. ไทเทรตด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนและอยู่คงตัว 30 วินาที บันทึกปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้

**การคำนวณ**

$$AV = \frac{56.1 \times N \times V}{m} \tag{ก.7}$$

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

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

- เมื่อ FFA = ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)  
 AV = ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัมไขมัน)

**ก.7 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่**

**สารเคมี**

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

การเตรียมสารเคมี

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

วิธีการวิเคราะห์

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

การคำนวณ

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

ก.8 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณกลีเซอรอลในตัวอย่างน้ำเสียไบโอดีเซล คือ เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ตัวตรวจวัด : RID-10A

คอลัมน์ : Aminex HPX-87H

เฟสเคลื่อนที่ : ร้อยละ 70:30 โดยปริมาตรของแอซีโตรไนไตรล์ผสมกับน้ำปราศจากไอออนเกรด HPLC และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.005 โมล/ลิตร

อัตราการไหล : 0.4 มิลลิลิตร/นาที

อุณหภูมิของคอลัมน์ : 60 องศาเซลเซียส

## ภาคผนวก ข

### การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### ข.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

การเตรียมตัวอย่าง

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

ภาวะในการวิเคราะห์

โปรแกรมที่ใช้ : Diffrac Plus V1

ช่วงการสแกนที่มุม  $2\theta$  : 5 – 80 องศา

การเปลี่ยนแปลงองศาของมุม  $2\theta$  (Step size) : 0.019744 องศา

เวลาในการเปลี่ยนองศา (Step time) : 15.5 วินาที

#### ข.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน

การเตรียมตัวอย่าง

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



### ข.3 การวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

#### วิธีการวิเคราะห์

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

#### การคำนวณ

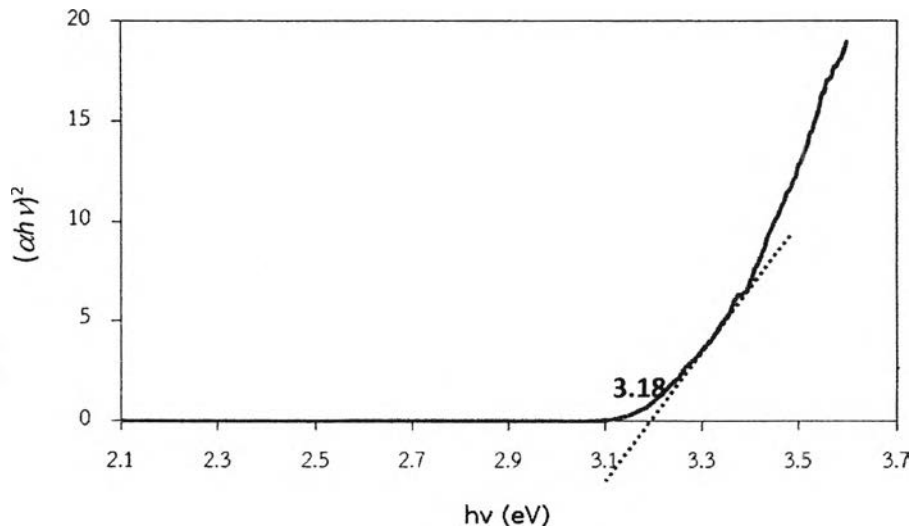
$$\begin{aligned} \text{เมื่อ ค่าการกระเจิงแสง} &= \text{ร้อยละการกระเจิงแสง}/100 \\ F(R\infty) = \alpha &= \frac{(1 - (\text{ค่าการกระเจิงแสง})^2)}{(2 \times \text{ค่าการกระเจิงแสง})} \\ n &= 1/2 \end{aligned}$$

#### ตัวอย่างการคำนวณ

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

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

โดยจะสามารถเขียนความสัมพันธ์และลากเส้นตัดแกน x ได้ดังภาพที่ ข.1



ภาพที่ ข.1 ค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T<sub>400</sub>

#### ข.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์

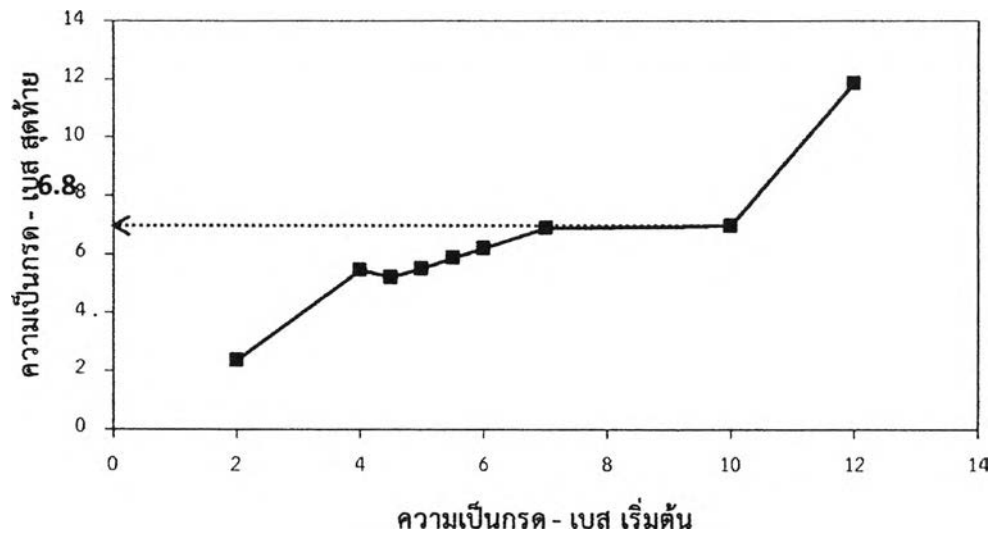
สารเคมี

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

วิธีการวิเคราะห์

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

ตัวอย่างในการเขียนกราฟความสัมพันธ์



ภาพที่ ข.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นและความเป็นกรด-เบสสุดท้ายของ  $KNO_3$  เพื่อใช้หาค่า PZC ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{400}$

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

การคำนวณปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ใช้การเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน (ร้อยละ 1 โดยปริมาตร) กับแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ สามารถคำนวณได้ดังนี้

#### ตัวอย่างการคำนวณ

พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน = 95475.0

พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ = 2.2

ความหนาแน่นของแก๊สไฮโดรเจน = 8.988 มิลลิกรัม/ลิตร

มวลโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน = 2

ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ = 0.200 ลิตร

เวลาในการเกิดปฏิกิริยา = 4 ชั่วโมง

จะได้

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

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

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

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

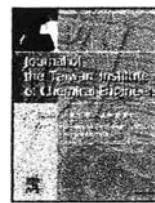
ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (มิลลิโมล) =  $0.414/2 = 0.207$

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ไมโครโมล) = 207

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

## ผลผลิตจากโครงการ

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



# Simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts



Pimsuda Pansa-Ngat<sup>a</sup>, Trin Jedsukontorn<sup>a</sup>, Mali Hunsom<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Fuels Research Center, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

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

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 9 March 2017

Revised 20 June 2017

Accepted 21 June 2017

Available online 8 July 2017

### Keywords:

Hydrogen

Biodiesel wastewater

Photocatalytic oxidation

Titanium dioxide

## ABSTRACT

This work was performed to test the feasibility of hydrogen (H<sub>2</sub>) production simultaneously with pollutant removal from biodiesel wastewater by the photocatalytic oxidation via different crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts at ambient temperature (~ 30 °C) and pressure. It was found that the simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal could not be achieved using a fresh biodiesel wastewater, but proceeded well when the wastewater was diluted around 3.3-fold. The crystal structure of TiO<sub>2</sub> markedly affected the rate of H<sub>2</sub> production and pollutant removal. The mixed anatase–rutile phase crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts exhibited a higher photocatalytic activity than that in the single rutile crystal structure, probably due to the co-presence of rutile and anatase phases of TiO<sub>2</sub>. The properties of the mixed crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalyst, including the crystallite size, BET surface area, pore volume, band gap energy and point of zero charge (PZC) value affected the photocatalytic activity more than the phase composition. Among the evaluated mixed crystal structure, the TiO<sub>2</sub> photocatalyst treated at 400 °C (T<sub>400</sub>) showed a great potential to produce H<sub>2</sub> simultaneously with pollutant removal of approximately 19.83%, 83.13% and 84.13% of COD, BOD and oil & grease, respectively, with a H<sub>2</sub> production rate of 67.4 μmol/h.

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

## 1. Introduction

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

H<sub>2</sub> concentration in the reformed product [8]. However, this process is complex and requires violent operating conditions, such as a high pressure and temperature [9,10], which accordingly requires suitable design and control. The electrolysis of water provides an extra pure H<sub>2</sub>, but it has the risk of explosion when the reaction products, H<sub>2</sub> and oxygen (O<sub>2</sub>), contact each other directly. Thus, a separating membrane is used to separate the two gas products in order to avoid an explosion in the electrolysis unit, but this increases the overall process cost [11].

An alternative process that can produce H<sub>2</sub> is the water splitting process, which can take place via an *n*-type semiconductor or photocatalyst, when irradiated with photons having an energy equal to or higher than that of their band gap energy (*E*<sub>bg</sub>) [12]. The efficiency of the reduction, oxidation or splitting of H<sub>2</sub>O depends on the potential difference between the valence band and/or conduction band of the semiconductors and the redox potential of water [12]. The production of H<sub>2</sub> is achieved when the conduction band potential is lower than that of proton reduction (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, 0 V at pH = 0), while the production of O<sub>2</sub> may occur when the valence band potential is higher than that of water oxidation (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, 1.23 V/NHE at pH 0) [13]. Thus, only photocatalysts that have a band energy between the H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution potentials, such as TiO<sub>2</sub> (*E*<sub>bg</sub> = 3.2 eV), ZnO (*E*<sub>bg</sub> = 3.2 eV), SiC (*E*<sub>bg</sub> = 3.0 eV),

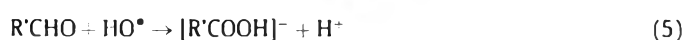
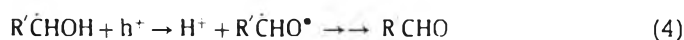
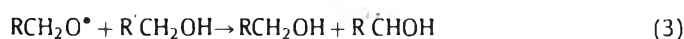
\* Corresponding author.

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

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

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

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



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



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

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

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

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

## 2. Experimental

### 2.1. Pretreatment of biodiesel wastewater

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

### 2.2. Preparation of $TiO_2$ photocatalysts

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

### 2.3. Simultaneous $H_2$ production and pollutant removal

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

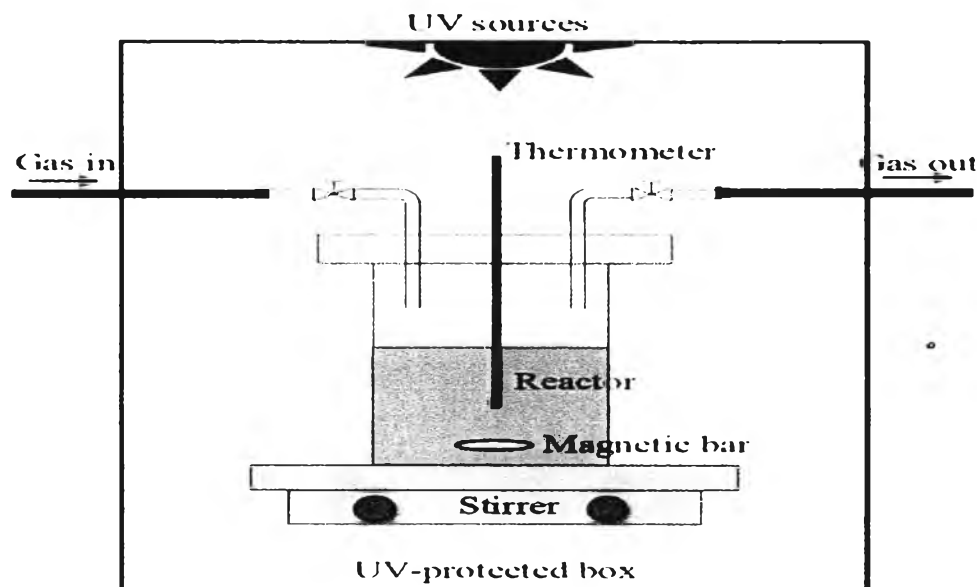
### 2.4. Characterizations

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

**Table 1**  
Properties of the biodiesel wastewater.

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

<sup>a</sup> Biodiesel wastewater with 3.3-fold dilution treated by the photocatalytic oxidation with  $T_{400}$  photocatalyst at loading of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup> and irradiation time of 4 h.



**Fig. 1.** Scheme of utilized photocatalytic reactor.

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

The morphologies and textural properties of all photocatalysts were respectively analyzed by X-ray diffractometer (XRD; D8 Discover-Bruker AXS) and a surface area analyzer (Quantachrome, Autosorb-1) according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. Their ultraviolet–visible diffuse reflectance spectra (UV–vis DRS) was recorded by a UV–Visible spectrophotometer (UV-2550, Shimadzu) at a wavelength range of 350–550 nm at room temperature. The point of zero charge (PZC) of all prepared samples was obtained by mixing 0.4 g of the selected samples with 0 mL of 0.1 M  $KNO_3$  (Ajax) solution at 30 °C. The obtained suspension was agitated at constant rate of 120 rpm for 24 h. The initial pH was adjusted to a value between 2 and 12 by adding 0.1 M  $NO_3^-$  (QReC) or 0.1 M KOH (QReC). The PZC value was obtained by plotting the initial pH versus the final pH [40].

## 2. Results and discussion

### 2.1. Properties of fresh and pretreated biodiesel wastewater

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

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

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

### 2.2. Morphology of the $TiO_2$ photocatalysts

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



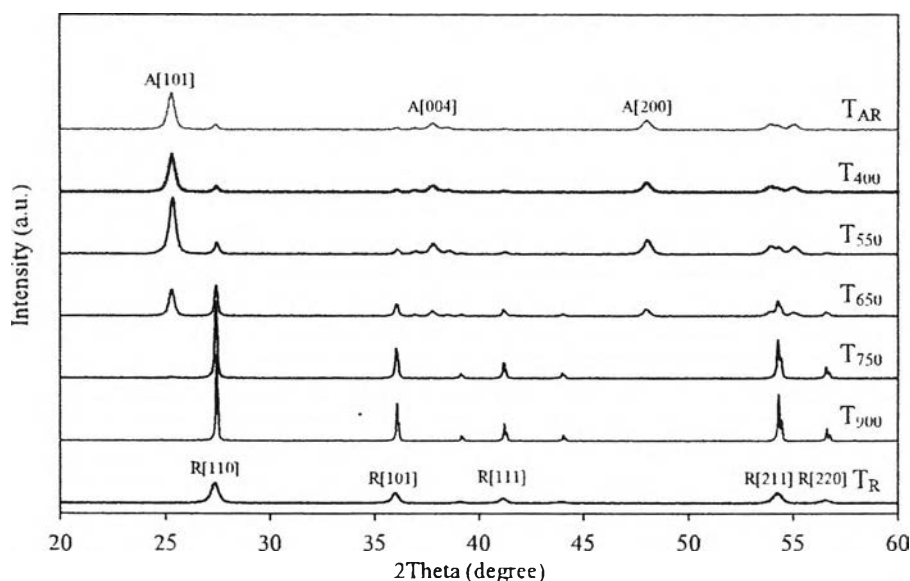


Fig. 2. Representative XRD patterns of the commercial  $\text{TiO}_2$  photocatalysts ( $T_{AR}$  and  $T_R$ ) and the  $T_{AR}$  catalyst after treatment at different temperatures.

**Table 2**  
Properties of different crystal structure  $\text{TiO}_2$  photocatalysts.

Type of photocatalyst	Treatment temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Symbol	Anatase content (%)	Crystallite size (nm)	Band gap energy (eV)	Point of zero charge (PZC)
$\text{TiO}_2$ (P25)	–	$T_{AR}$	89.94	25.2	3.26	5.6
$\text{TiO}_2$ (P25)	400	$T_{400}$	87.40	26.4	3.18	6.8
$\text{TiO}_2$ (P25)	550	$T_{550}$	85.93	28.8	3.18	6.2
$\text{TiO}_2$ (P25)	650	$T_{650}$	52.61	42.7	3.15	6.0
$\text{TiO}_2$ (P25)	750	$T_{750}$	0.20	62.9	3.09	6.3
$\text{TiO}_2$ (P25)	900	$T_{900}$	0.00	75.5	3.06	6.1
$\text{TiO}_2$ (Rutile)	–	$T_R$	0.00	21.9	3.08	6.0

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

The anatase content in the respective thermal treated  $\text{TiO}_2$  photocatalysts can be estimated from the ratio of peak intensity between the rutile and anatase phases according to the equation adopted from the Spurr's equation [43], shown in Eq. (8);

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

where  $A$  is the anatase fraction in  $\text{TiO}_2$ ,  $I_A$  is the integrated peak area of the main [101] anatase peak and  $I_R$  is the integrated peak area of the main [110] rutile peak.

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

$750^{\circ}\text{C}$ . The crystallite size of all  $\text{TiO}_2$  photocatalysts, estimated by the Debye–Scherrer equation with the [101] peak for the  $\text{TiO}_2$  in anatase phase and the [110] peak for  $\text{TiO}_2$  in the rutile phase, increased as the increased treatment temperature (Table 2).

With respect to the textural properties of all  $\text{TiO}_2$  samples, the fresh  $T_{AR}$  had a BET surface area and micro- and meso pore volumes of  $51.8\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.0221\text{ cm}^3/\text{g}$  and  $0.2400\text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively (Fig. 3). After heat treatment at  $400^{\circ}\text{C}$ , the BET surface area was markedly increased, which was probably due to the formation of micropore structures. However, raising the treatment temperature to  $550^{\circ}\text{C}$  or above resulted in a decreased BET surface and pore volume, presumably due to the widening of existing pores or the combining of some neighboring pores due to the collapse of existing pores [44]. Regarding the effect of heat treatment on the mesoporous structure and pore size distribution, all  $\text{TiO}_2$  samples showed type IV isotherms with H4-shaped hysteresis loops with narrow pore size distributions (Fig. 4), which are the characteristic of the mesoporous materials [45]. This suggests that the heat treatment under the investigated range ( $400$ – $900^{\circ}\text{C}$ ) had no effect on the order of the mesoporous structure as well as the pore size of all  $\text{TiO}_2$  samples.

The optical absorption spectra of the  $\text{TiO}_2$  photocatalysts was then examined over a wavelength range of  $350$ – $550\text{ nm}$  at room temperature. All the photocatalysts absorbed the light at a wavelength of less than  $430\text{ nm}$  (Fig. 5). This suggested that all prepared  $\text{TiO}_2$  photocatalysts could absorb only the UV light, and not the visible light. Taking into account the linear portion of the fundamental absorption edge of the UV–visible spectra, plots of  $(h\nu F(R_{\infty}))^{1/n}$  against the photon energy ( $h\nu$ ) (Inset of Fig. 5), where  $F(R_{\infty})$  is proportional to the optical absorption coefficient ( $\alpha$ ),  $h\nu$  is the energy of the incident photons and  $n$  is the nature of

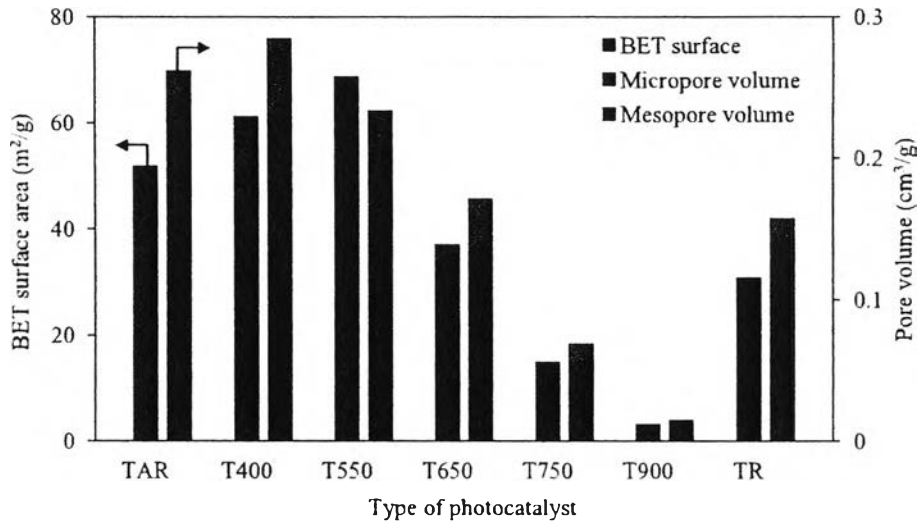


Fig. 3. Textural properties of the utilized photocatalysts.

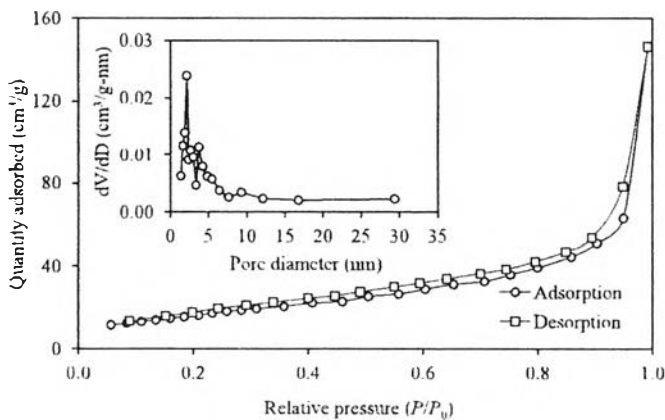


Fig. 4. N<sub>2</sub> physisorption isotherms and pore size distribution of the T<sub>400</sub> photocatalyst.

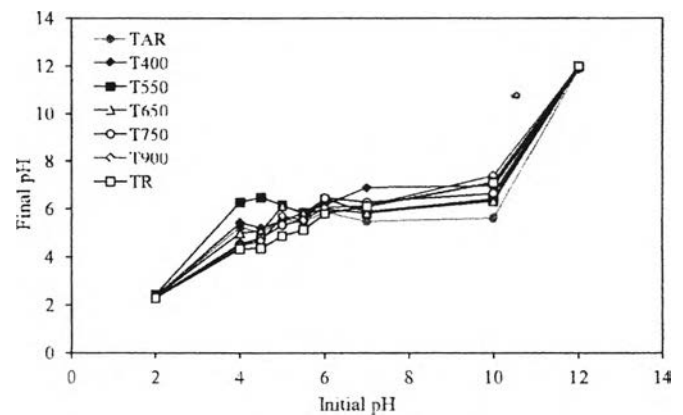


Fig. 6. Determination of PZC of the utilized photocatalysts.

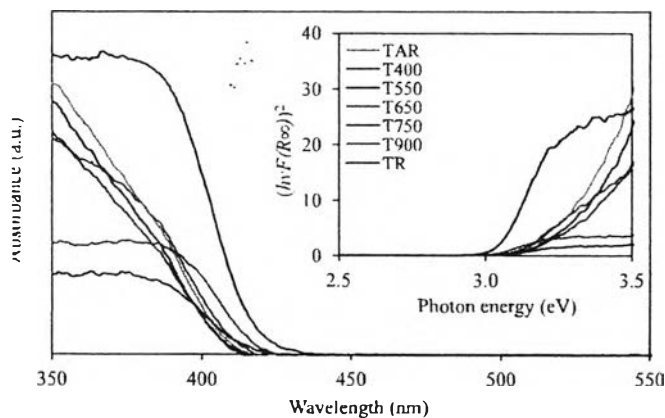


Fig. 5. Representative UV-visible spectra of the TiO<sub>2</sub> catalysts and (insert) the dependence of  $(h\nu/(R\infty))^2$  on their photon energy.

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

Fig. 6 shows the relationship between the initial and final pH of the KNO<sub>3</sub> solution in the presence of all utilized photocatalysts. Drawing the strength line from the flat region of initial pH to intercept the y-axis provided the PZC value. As summarized in Table 2, the PZC of the commercial T<sub>AR</sub> and T<sub>R</sub> were around 5.6 and 6.0, respectively. The heat treatment induced the deviation of PZC from at the original value and varied in the range of 6.1–6.8, probably due to their different surface area, crystallite size as well as crystallite phase [46].

### 3.3. Simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal

Following the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pretreatment, the pretreated biodiesel wastewater still contained a high level of pollutants in terms of the COD, BOD, oil & grease and TDS, TSS (Table 1). Thus, the effect of pollutant concentration on the rate of H<sub>2</sub> production and pollutant removal during the photocatalytic oxidation was first evaluated with the T<sub>AR</sub> photocatalyst at loading of 4.0 g/L under the UV irradiation of 4.79 mW/cm<sup>2</sup> for 4 h with the pretreated wastewater without dilution and with dilution by distilled water. For the undiluted pretreated wastewater, approximately 5.41%, 20.0% and 40.0% of the COD, BOD and oil & grease levels were respectively removed (Fig. 7(a)), but without any H<sub>2</sub> generation (Fig. 7(b)). A two-fold dilution of the wastewater increased the level of COD, BOD and oil & grease removal to 18.64%, 55.0% and 48.15%, respectively, but again no H<sub>2</sub> was produced. A significant removal of all

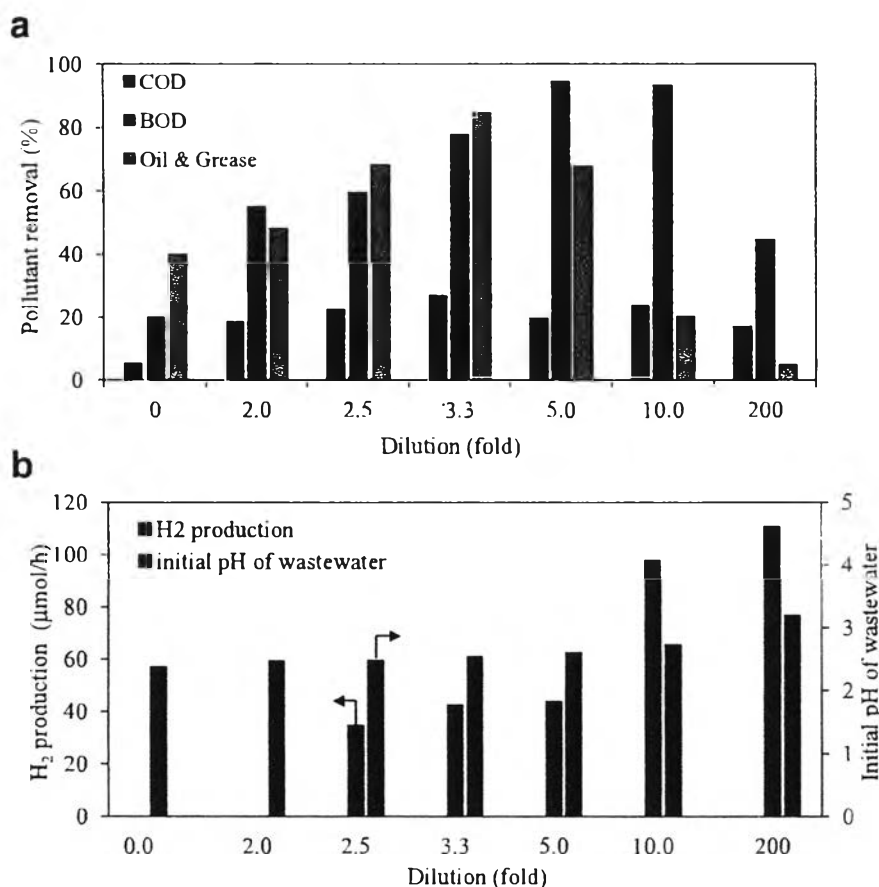


Fig. 7. Effect of wastewater dilution on the (a) pollutant removal and (b) H<sub>2</sub> production and pH of the wastewater using the T<sub>AR</sub> photocatalyst at 4.0 g/L with 4.79 mW/cm<sup>2</sup> UV irradiation for 4 h.

monitored pollutants together with H<sub>2</sub> production was observed for a pretreated wastewater with a dilution of equal to or greater than 2.5-fold. The maximum COD, BOD and oil & grease removal levels were observed with a 3.3-, 5.0- and 3.3-fold dilution, respectively. Increasing the dilution level of the wastewater beyond these values decreased the removal percentages of COD, BOD and oil & grease, while the rate of H<sub>2</sub> production still increased.

Under the same operating conditions, the variation in the H<sub>2</sub> production and pollutant removal rates depended upon various factors, such as the property of the wastewater or/and photocatalyst morphology. As also demonstrated in Fig. 7(b), the initial pH of utilized pretreated wastewater varied within a narrow range (2.38–3.20) across the different wastewater dilutions. After treatment, the final pH of all treated wastewaters increased slightly of around 1–4%, which were still lower than the PZC values of the T<sub>AR</sub> photocatalyst. Thus, the surface of the T<sub>AR</sub> photocatalyst in all operating conditions was in the positive charge (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>), providing an almost similar Coulomb electrostatic strength between the catalyst and the pollutant. Thus, it can be assumed that the pH of the diluted wastewater did not play an important role on the rate of either H<sub>2</sub> production or pollutant removal.

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

(200-fold) might be attributed to a lack of hole scavengers in the system, resulting in a high e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> recombination.

Theoretically, the complete photocatalytic oxidation of an aqueous solution with organic substances should produce H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, as shown in Eqs. (1)–(6). However, no trace of CO<sub>2</sub> was detected in this study system, which suggests that a complete photooxidation of the organic substances in biodiesel wastewater was not achieved, leaving intermediate species that would be accounted in terms of the residual COD, BOD and oil & grease levels in the treated wastewater.

To enhance more H<sub>2</sub> production and pollutant removal, the different crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalyst (T<sub>AR</sub>, T<sub>400</sub>–T<sub>900</sub>, and T<sub>R</sub>) were employed at constant loading of 4.0 g/L with the pretreated wastewater with 3.3-fold dilution under 4.79 mW/cm<sup>2</sup> UV irradiation for 4 h. As displayed in Fig. 8, the mixed anatase–rutile crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts (T<sub>AR</sub>, T<sub>400</sub>, T<sub>550</sub> and T<sub>650</sub>) were more active to produce H<sub>2</sub> simultaneously with the pollutant removal monitored in terms of COD, BOD and oil & grease removals than the single rutile phase crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts (T<sub>750</sub>, T<sub>900</sub> and T<sub>R</sub>). This might be attributed to the co-presence of the rutile and anatase phases of TiO<sub>2</sub>, which allowed the electron flowing from the conduction band of rutile TiO<sub>2</sub> to that of anatase TiO<sub>2</sub>, which consequently suppressed the rate of e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> recombination [47]. Besides, the single rutile phase crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalyst has a direct band gap property, allowing a fast e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> recombination, which resulted in a poor photocatalytic activity [48].

Among all single rutile phase TiO<sub>2</sub> photocatalysts (T<sub>750</sub>, T<sub>900</sub> and T<sub>R</sub>), they still provided different photocatalytic activities for H<sub>2</sub> production and pollutant removal even though they were

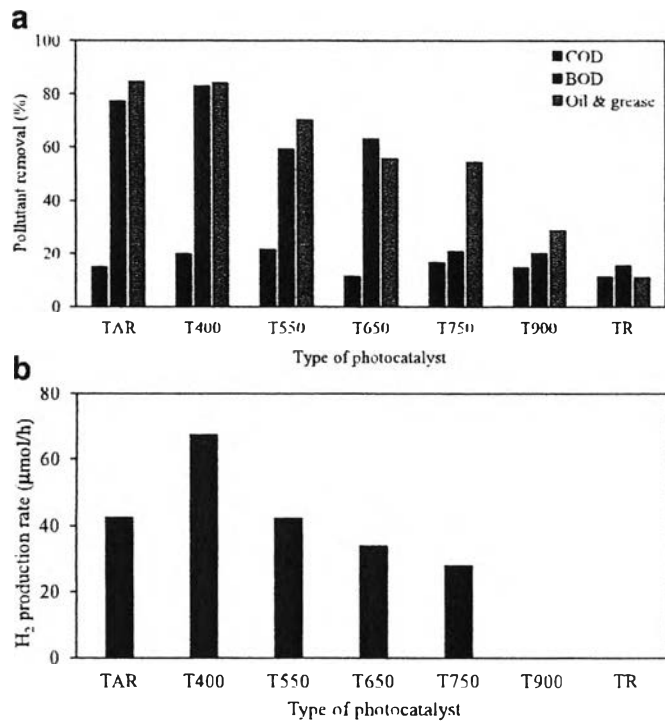


Fig. 8. Effect of the different TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the (a) pollutant removal and (b) H<sub>2</sub> production of 3.3-fold diluted biodiesel wastewater using photocatalyst at 4.0 g/L with 4.79 mW/cm<sup>2</sup> UV irradiation for 4 h.

the same phase and had almost similar band gap energies (Table 2). The commercial T<sub>R</sub> photocatalyst exhibited a lower photocatalytic activity than the T<sub>750</sub> and T<sub>900</sub> photocatalysts even though it had the smallest crystallite size, and highest BET surface area and pore volume. That is, the T<sub>R</sub> photocatalyst gave the COD, BOD and oil & grease removals of only 11.24%, 15.63% and 1.22%, respectively, without H<sub>2</sub> production, whilst the T<sub>750</sub> photocatalyst provided a COD, BOD and oil & grease removal level of 16.67%, 20.59% and 54.17%, respectively with the H<sub>2</sub> production of 28.0 μmol/h. This could be caused by its low crystallinity compared with the T<sub>750</sub> and T<sub>900</sub> photocatalysts, which could retard the charge diffusion and so increase the possibility of charge recombination [49]. In addition, the PZC value of the T<sub>R</sub> photocatalysts was closer to the initial pH of wastewater than those of the T<sub>750</sub> and T<sub>900</sub> photocatalysts, resulting in a higher collision frequency between catalyst particles as well as a higher degree of agglomeration, which consequently reduced the photocatalytic activity.

Regarding the photocatalytic activity of the mixed anatase-rutile crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts (T<sub>AR</sub>, T<sub>400</sub>, T<sub>550</sub> and T<sub>650</sub>), the T<sub>AR</sub> and T<sub>400</sub> photocatalysts exhibited a higher photocatalytic activity to produce H<sub>2</sub> simultaneously with the COD, BOD and oil & grease removal than the T<sub>550</sub> photocatalyst, although they had a lower BET surface area than the other mixed anatase-rutile photocatalysts. This might be attributed to their smaller crystallite size and higher pore volume, which shorten the distance required for electrons to migrate to the surface reaction [50], and so allow the deep penetration of incident light. Interestingly, although the T<sub>400</sub> photocatalyst had an almost similar crystallite size compared with the T<sub>AR</sub> photocatalyst, it exhibited a better photocatalytic activity. This is probably due to its higher BET surface area and pore volume giving a higher density of reaction sites as well as deep penetration of incident light to proceed with the reaction. In addition, it had a lower band gap energy than the T<sub>AR</sub> photocatalyst, allowing the absorption of a wider wavelength of incident

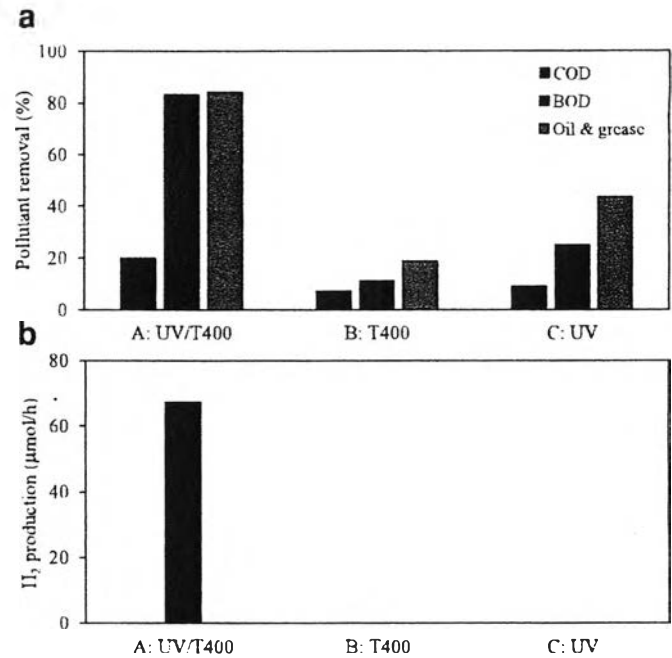


Fig. 9. Comparison of (a) pollutant removal and (b) H<sub>2</sub> production of 3.3-fold diluted biodiesel wastewater via the different conditions (condition A: UV/T<sub>400</sub> at photocatalyst loading of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>; condition B: only UV light at intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>; condition C: only T<sub>400</sub> photocatalyst at loading of 4.0 g/L) at identical time of 4 h.

light. Besides, the T<sub>400</sub> photocatalyst exhibited a higher photocatalytic activity than T<sub>AR</sub>, probably due to its high PZC, providing an opportunity to form a smaller electrical double layer thickness and stronger electrostatic repulsive force, which subsequently can enhance a well dispersion of photocatalysts to adsorb the pollutant molecules to proceed with the oxidation reaction.

Fig. 9 shows the comparison of the H<sub>2</sub> production rate together with the COD, BOD and oil & grease removals in different three conditions (condition A: UV/T<sub>400</sub> at photocatalyst loading of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>; condition B: only UV light at intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>; condition C: only T<sub>400</sub> photocatalyst at loading of 4.0 g/L) at identical irradiation time of 4 h. It can be seen that the condition A (UV/T<sub>400</sub>) provided the highest pollutant removal monitored in terms of BOD, COD and oil & grease removals simultaneously with the H<sub>2</sub> production in comparison with condition B (T<sub>400</sub> under dark condition) and condition C (only UV light without the photocatalysts). This is probably attributed to their different mechanisms for H<sub>2</sub> production and pollutant removal via the condition A followed the reactions (1–5) and (7), while those for condition B probably caused by the adsorption process between the positive surface charge of the photocatalyst and negative charge of pollutant molecules. For the condition C, the degradation of organic molecules occurred by the breakdown of pollutant molecules into smaller molecules via the photolysis. That is the reason why no H<sub>2</sub> was produced in the last two conditions.

The properties of the biodiesel wastewater after the photocatalytic process are summarized in Table 1, some monitored components including soap, and FFA decreased importantly, resulting in an improvement of biodiesel wastewater quality, assessing from the decreased level of COD, BOD and oil & grease. Nevertheless, the quantity of H<sub>2</sub> produced was still low (67.4 μmol/h), while the properties of the treated wastewater, except BOD were still higher than the acceptable values set by the Thai Government. Thus, a more extensive and expanded study is still conducted to improve the activity of the photocatalyst in order to achieve a higher

quantity of H<sub>2</sub> production and efficiency of wastewater remediation by doping some noble metals on the surface of the T<sub>400</sub> photocatalyst and the obtained results will be reported soon.

#### 4. Conclusion

The feasibility of simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal from biodiesel wastewater was tested by the photocatalytic oxidation via the different crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts at room temperature (~ 30 °C) and ambient pressure on a laboratory scale. This process can proceed well with the pretreated wastewater at a 3.3-fold dilution. The mixed anatase–rutile crystal structure TiO<sub>2</sub> exhibited higher photocatalytic activity than the single rutile phase crystal structure TiO<sub>2</sub>, due to the co-presence of rutile and anatase phase of TiO<sub>2</sub>. The crystallinity and pore volume seemed to play more significant role on the photocatalytic activity for the rutile crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalyst than the crystallite size and BET surface area. However, the crystallite size, BET surface area, pore volume, band gap energy and PZC played a more important role on the photocatalytic activity of the mixed crystal structure TiO<sub>2</sub> than the phase composition. Among all mixed crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts, which treated at 400 °C (T<sub>400</sub>) exhibited the most promising photocatalyst to produce H<sub>2</sub> simultaneously with the pollutant removal.

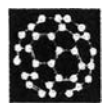
#### Acknowledgments

The authors would like to thank the Bangchak Petroleum PLC., for samples and materials, and the TRF-CHE Research Career Development Grant (RSA5980015), the CU Graduate School Thesis Grant, the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund, Chulalongkorn University (Sci-Super II GF\_58\_08\_23\_01) and the Thailand Research Fund (IRG5780001) for financial support.

#### References

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

- [46] Suttiponpanit K, Jiang J, Sahu M, Suvachittanont S, Charinpanitkul T, Biswas P. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Res Lett* 2011;27(6):1–8.
- [47] Wang Q, Lian J, Bai Y, Hu J, Zhong J, Li J, et al. Photocatalytic activity of hydrogen production from water over  $\text{TiO}_2$  with different crystal structures. *Mater Sci Semicond Process* 2015;40:418–23.
- [48] Chen WT, Chan A, Al-Azzi ZHN, Dosado AG, Nadeem MA, Sun-Waterhouse D, et al. Effect of  $\text{TiO}_2$  polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/ $\text{TiO}_2$  photocatalysts for  $\text{H}_2$  production in alcohol–water mixtures. *J Catal* 2015;329:499–513.
- [49] Xing Z, Zong X, Pan J, Wang L. On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: photoreactor design. *Chem Eng Sci* 2013;104:125–46.
- [50] Mi YW, Zeng SY, Li L, Zhang QF, Wang SN, Liu CH, et al. Solvent directed fabrication of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanostructures with different morphologies: synthesis and their shape-dependent photocatalytic properties. *Mater Res Bull* 2012;47(9):2623–30.



Article

# Optimal Hydrogen Production Coupled with Pollutant Removal from Biodiesel Wastewater Using a Thermally Treated TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (P25): Influence of the Operating Conditions

Pimsuda Pansa-Ngat<sup>1</sup>, Trin Jedsukontorn<sup>1</sup> and Mali Hunsom<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Fuels Research Center, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; pimsuda.pansangat@yahoo.com (P.P.-N.); Trinatabo\_jed@hotmail.com (T.J.)

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

<sup>3</sup> Associate Fellow of Royal Society of Thailand (AFRST), Bangkok 10300, Thailand

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

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

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

**Keywords:** biodiesel wastewater; H<sub>2</sub> production; titanium dioxide; light conversion efficiency

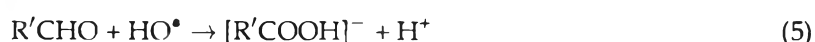
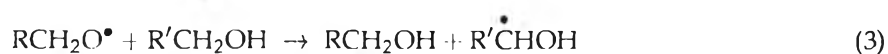
## 1. Introduction

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

Currently, most biodiesel is derived from the chemical modification, specifically the transesterification (or alcoholysis), of vegetable oil or animal fat in the presence of methanol with acid and basic catalysts [3]. This process allows the use of higher (e.g., C<sub>4</sub>) alcohols in the process and produces a less polar and corrosive fatty acid methyl ester mixture with reduced cloud and pour points [4]. However, for every 100 L of biodiesel produced, approximately 20 L of wastewater are generated, which contains a high content of several impurities, such as saturated and unsaturated free fatty acids (FFA), glycerol, methanol, water and soap [5,6]. In Thailand, it is expected that the biodiesel consumption will grow by 8% to 1.27 × 10<sup>9</sup> L in 2017, compared to 1.18 × 10<sup>9</sup> L in 2014. This is

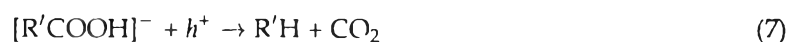
because the prevailing low prices for diesel encourage diesel vehicle users (mainly trucks or trailers) to switch to diesel from compressed natural gas and also stimulates the increased use of diesel among smaller vehicles (e.g., pick-up trucks) [7]. This means that at least  $2.54 \times 10^8$  L of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

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



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

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



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



simultaneous H<sub>2</sub> production and wastewater treatment will have a beneficial effect on the economics of the biodiesel production plants.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Preparation of the Photocatalyst and Characterization

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

### 2.2. Simultaneous H<sub>2</sub> Production and Pollutant Removal

The biodiesel wastewater used in this work was collected from the biodiesel industry in Thailand. Prior to use, some contaminants were preliminary removed by acidification with sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 98%, Fisher, Guangzhou, China) to a pH of around 1–2 [14], whereupon the wastewater automatically separated into the two phases of an oil-rich top layer and water-rich bottom layer or the pretreated wastewater that was then separated by slow decantation. The pretreated wastewater was then diluted 3.3-fold with distilled water [24] and subjected to the photoreactor to produce H<sub>2</sub> simultaneously with pollutant removal (Figure 1). In each experiment, approximately 150 mL of pretreated wastewater was filled in a hollow closed Pyrex glass cylinder and put in the middle of a UV-protected box (0.68 m × 0.68 m × 0.78 m). The required dosage of the photocatalyst (range of 1.0–6.0 g/L) was added under a constant agitation rate of 250 rpm. To eliminate the air from the system, argon (Ar) gas was flushed at constant flow rate of 500 mL/min for an hour. The reactor was then illuminated by a 120-W UV high-pressure mercury lamp (RUV 533 BC, Holland, The Netherlands) set on the roof of the UV-protected box [24] at the selected light intensity (range of 3.52–6.64 mW/cm<sup>2</sup>) for the desired reaction time (14 h). As the experiment progressed, the photogenerated gas was quantitatively characterized by gas chromatography (GC 2014, Shimadzu, Kyoto, Japan) coupled with a thermal conductivity detector and molecular sieve 5A column. The liquid product was also collected and centrifuged on a KUBOTA KC-25 digital laboratory centrifuge (Tokyo, Japan) to separate the solid catalyst, and the supernatant was analyzed for the pollutant contents in terms of the levels of the biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), oil and grease, total dissolved solids (TDS) and total suspended solids (TSS) according to the standard method [26]. In addition, the soap content was analyzed according to the modified version of the American Oil Chemists' Society (AOCS) Method Cc 17–79 [27]. The free fatty acid (FFA) content was determined from the ratio of acid value to 2.19 using the potentiometric titration according to the ASTM D 664 [27,28].

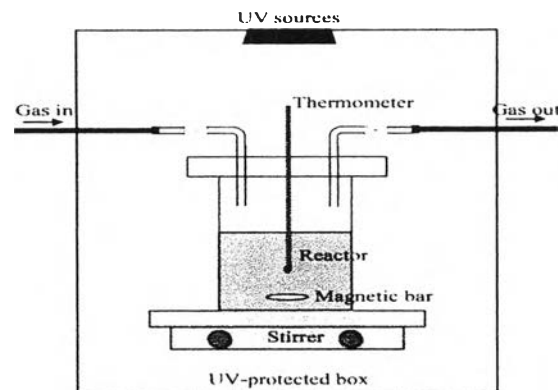


Figure 1. Scheme of the photoreactor.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Properties of Photocatalyst

The morphology and properties of the utilized photocatalyst were already mentioned in our previous work [24]. It had a crystallite size, anatase content, band gap energy and point of zero charge (PZC) of 26.4 nm, 87.4%, 3.18 eV and 6.8, respectively. In addition, it had a BET surface area, micropore volume and mesopore volume of 51.8 m<sup>2</sup>/g, 0.022 cm<sup>3</sup>/g and 0.240 cm<sup>3</sup>/g, respectively.

#### 3.2. Properties of Fresh and Acid-Pretreated Biodiesel Wastewater

The fresh biodiesel wastewater was a pale yellow solution (Figure 2a). Quantitatively, it contained low FFA content and a high content of soap and glycerol (Table 1). In terms of the wastewater quality, it was slightly acidic (pH 4.07–4.12) and contained very high COD and TDS contents compared with the BOD, oil and grease and TSS contents. That is, the COD, BOD, oil and grease, TDS and TSS levels were some 296–367-, 10–20-, 44–125-, 2.5–4.5- and 3.5–4.2-fold greater, respectively, than the respective acceptable values set by the Thai Government for discharging into the environment. The color and property of the fresh wastewater was slightly improved after the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pretreatment step (Figure 2b). Quantitatively, the soap content was markedly reduced, while the FFA and glycerol contents increased over seven- and 1.2-fold, respectively, (Table 1). This is due to the (i) fast protonation of the fatty acid salts by H<sup>+</sup> dissociated from the utilized H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, resulting in the formation of the less polar and water-insoluble free fatty acids (FFAs) [19]; and (ii) the combination of some dissociated H<sup>+</sup> with the biodiesel leading to the formation of water-insoluble free fatty acid methyl ester (FAMES) [18]. Nevertheless, the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pretreated wastewater still contained COD, BOD, oil and grease, TDS and TSS contents that were greater than the acceptable value of around 152–241-, 3.5–7.7-, 22.4–89.2-, 3.8–4.2- and 0.8–2.0-fold, respectively.

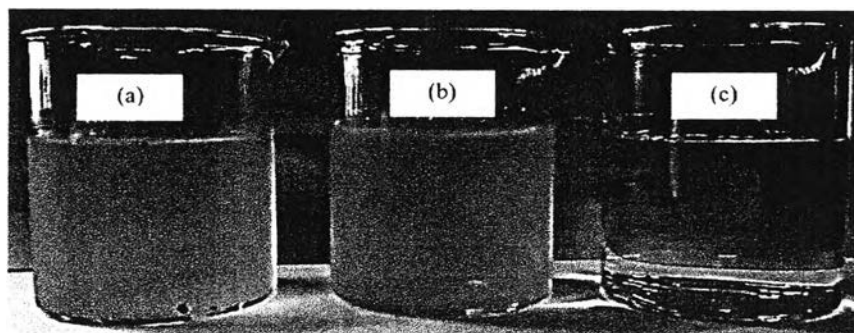


Figure 2. Appearance of (a) fresh wastewater; (b) acid-pretreated wastewater and (c) treated wastewater by photocatalytic oxidation.

**Table 1.** Properties of the fresh, acid-pretreated and UV-TiO<sub>2</sub>-treated biodiesel wastewater. COD, chemical oxygen demand; BOD, biological oxygen demand.

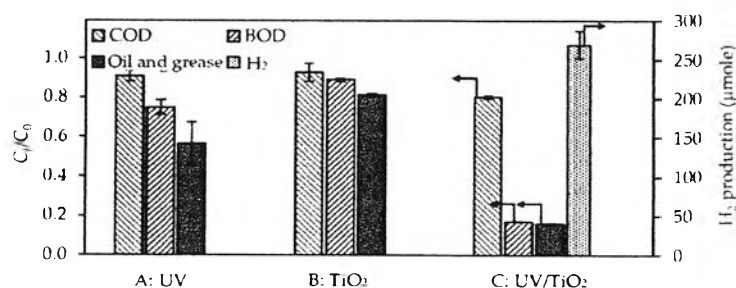
Property	Thai Standard	Fresh Wastewater	Pretreated Wastewater <sup>a</sup>	Treated Wastewater <sup>b</sup>
pH	5.5–9.0	4.07–4.12	1.12–2.22	8.75–8.78
Soap (wt %)	-	50.68–51.75	31.05–33.33	0.09–1.07
FFA (wt %)	-	1.09–1.23	7.63–7.82	0.02–0.04
Glycerol (wt %)	-	0.85–0.86	0.98–1.11	N/D
COD (mg/L)	≤400	118,220–146,878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

<sup>a</sup> Pretreated by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addition to a pH of around 2, as reported [14]. <sup>b</sup> Treated by photocatalytic oxidation with 3.3-fold dilution, initial pH of 6.0, TiO<sub>2</sub> dosage of 4.0 g/L, UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup> and irradiation time of 4 h.

### 3.3. Simultaneous H<sub>2</sub> Production and Pollutant Removal

#### 3.3.1. Requirements for Both UV Irradiation and the Photocatalyst

The simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal was evaluated with (i) UV irradiation only (4.79 mW/cm<sup>2</sup>, no photocatalyst); (ii) the photocatalyst only (4.0 g/L, no UV light) and (iii) in the presence of both UV light and the photocatalyst (4.79 mW/cm<sup>2</sup> and 4.0 g/L, respectively) with the 3.3-fold diluted acid-pretreated wastewater at an initial pH of around 2.0 at 4 h. As exhibited in Figure 3, the levels of BOD, COD and oil and grease were slightly reduced (7% for COD, 12% for BOD and 18% for oil and grease) in the presence of the photocatalyst only or in the presence of the UV light only (9% for COD, 25% for BOD and 44% for oil and grease), without any detected H<sub>2</sub> production. However, in the presence of both the UV irradiation and photocatalyst, these pollutants were more markedly reduced (20% for COD, 83% for BOD and 84% for oil and grease) along with H<sub>2</sub> production (~270 μmol). This is probably attributed to the different mechanisms for H<sub>2</sub> production and pollutant removal. That is, the removal of pollutant molecules in the presence of the UV light only occurred by the breakdown of pollutant molecules via the hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>) generated from the water photolysis (Equation (8)) [29]. However, this reaction is a poor source of radicals, and in the oxidation process, some intermediates absorbing part of the radiation are generated, causing a decrease in the photooxidation kinetics of the pollutants. For the presence of photocatalyst without UV irradiation, the removal of pollutant molecules was probably caused by the adsorption process between the positive surface charge of the photocatalyst (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) and the negative charge of pollutant molecules. These are also the reasons why no H<sub>2</sub> was produced in these two conditions.

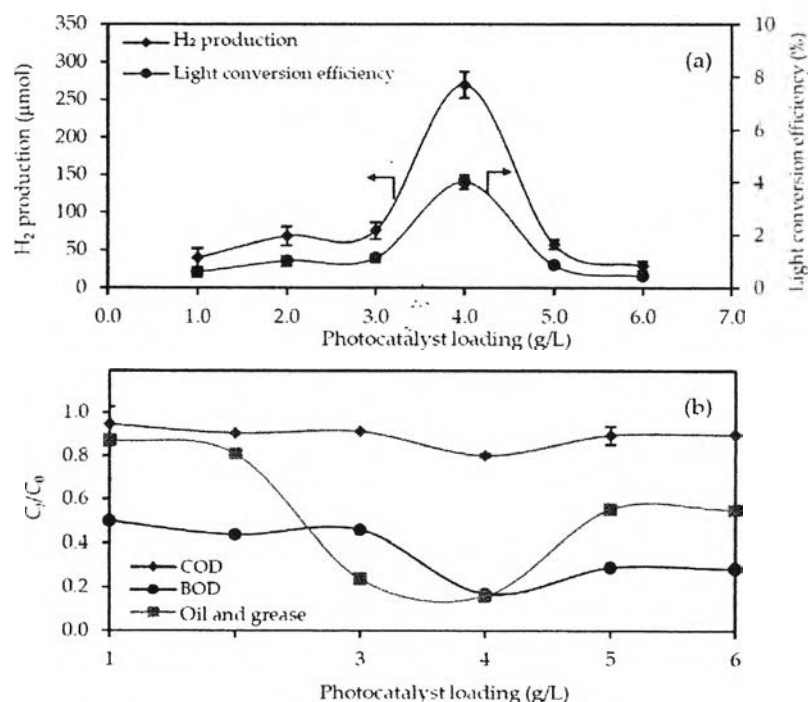


**Figure 3.** Comparison of pollutant removal and H<sub>2</sub> production of the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater after a 4-h treatment with (A) UV light at an intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>; (B) photocatalyst at 4.0 g/L and (C) UV/TiO<sub>2</sub> at a dosage of 4.0 g/L and UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>.

In the presence of both UV irradiation and photocatalyst, the possible mechanism for H<sub>2</sub> production and pollutant removal via this condition might follow the reactions shown in Equations (1)–(6). The complete organic pollutant degradation via the photocatalytic oxidation released the H<sub>2</sub> as the main product with the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as the co-product, as shown in Equation (7). However, in our experiment, no trace of CO<sub>2</sub> was detected, suggesting that a complete photooxidation of the organic substances in biodiesel wastewater was not achieved, leaving intermediate species that would be accounted for in terms of the residual COD, BOD and oil and grease levels in the treated wastewater.

### 3.3.2. Effect of the Photocatalyst Loading

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



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

In terms of the light conversion efficiency, the efficiencies calculated from the ratio of the total energy value of the obtained H<sub>2</sub> to the total energy input to the photoreactor by light irradiation,

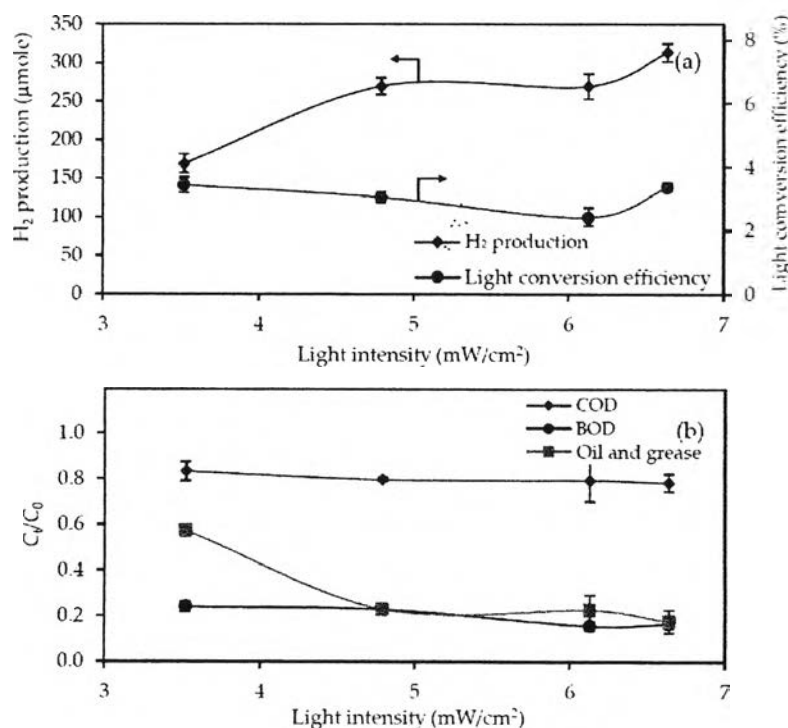
derived from Equation (9) [32], were 0.59%, 1.02%, 1.13%, 4.01%, 0.86% and 0.43% for a photocatalyst loading of 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 and 6.0 g/L, respectively (Figure 4a). This emphasized that the photocatalyst loading of 4.0 g/L was the optimum level, since it exhibited the highest light conversion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

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

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

### 3.3.3. Effect of the UV Light Intensity

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

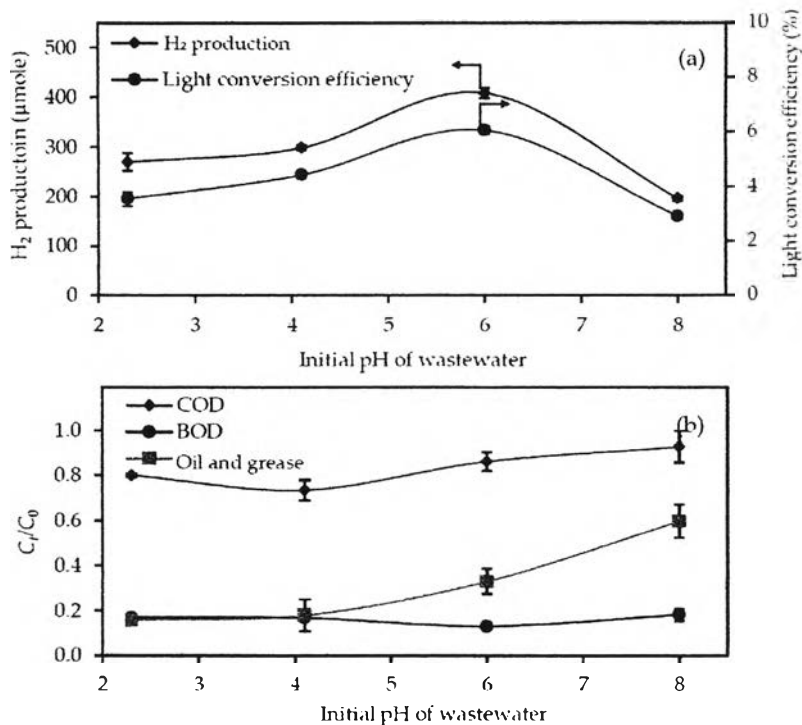


**Figure 5.** Effect of the UV light intensity on the level of (a)  $H_2$  production with light conversion efficiency and (b) pollutant removal from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 2.3 with a photocatalyst loading of 4.0 g/L for 4 h.

The light conversion efficiencies were 3.43%, 3.05%, 2.64% and 3.13% in the presence of a UV light intensity of 3.52, 4.79, 6.13 and 6.64 mW/cm<sup>2</sup>, respectively. The slight change in the light conversion efficiency as the light intensity increased indicated the limitation of the photocatalyst surface to absorb the incident light. In other words, the efficiency of H<sub>2</sub> production and pollutant removal at a high light intensity range was controlled by the surface reaction instead of the light intensity.

### 3.3.4. Effect of the Initial Wastewater pH

The effect of the initial pH of the wastewater on the H<sub>2</sub> production rate and pollutant removal was explored using the 3.3-fold diluted acid-treated biodiesel wastewater with a UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>, photocatalyst loading of 4.0 g/L and a reaction time of 4 h. As exhibited in Figure 6a, increasing the initial pH of the wastewater from 2.3–6.0 enhanced the H<sub>2</sub> production level from 270–408 μmol. Further raising the initial pH of the wastewater to 8.0 decreased the H<sub>2</sub> production almost two-fold. For the pollutant removal, increasing the initial pH from 2.3–8.0 insignificantly affected the BOD removal, but above pH 4.0, it decreased the oil and grease removal (Figure 6b). The highest COD removal was observed at an initial wastewater pH of 4.1 and decreased with increasing initial pH. The light conversion efficiency of the wastewater with an initial pH of 2.3, 4.1, 6.0 and 8.0 was 3.56%, 4.44%, 6.07% and 2.92%, respectively. Thus, the appropriate initial pH of the wastewater for H<sub>2</sub> production and pollutant removal were not the same, pH 6.0 being optimal for H<sub>2</sub> production, but pH 4.1 for pollutant removal. This might be attributed to the effect of the PZC and agglomeration behavior of the utilized photocatalyst with the change in the wastewater pH. The surface of the utilized photocatalyst is positively charged (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) in wastewater with a pH less than the PZC of photocatalyst, while it is negatively charged (TiO<sup>−</sup>) in wastewater with a pH higher than the PZC [34]. Under an acid condition, the electrostatic repulsion between the positively-charged surface of photocatalyst and H<sup>+</sup> would decrease as the initial pH of the wastewater increased, resulting in an agglomeration of the catalyst particles. In other words, the catalyst was well-dispersed (low agglomeration) at a pH less than PZC and poorly-dispersed (high agglomeration) at a pH close to the PZC. This agglomeration brought the catalyst nanoparticles in close contact with each other through the grain boundaries, allowing the migration of e<sup>−</sup> and h<sup>+</sup> to an adjacent particle hopping through the grain boundary [35], resulting in a low probability of e<sup>−</sup>–h<sup>+</sup> recombination, as well as the high production of H<sub>2</sub> according to Equation (7). Thus, the wastewater with an initial pH of 6.0 provided a higher H<sub>2</sub> production level than that with an initial pH of 4.1. However, the agglomeration of the T<sub>400</sub> particles reduced the available surface area to adsorb the pollutant molecules to degrade with the photogenerated h<sup>+</sup> and OH<sup>•</sup>, as shown in Equations (5) and (6), resulting in a lower level of pollutant removal in the presence of wastewater with an initial pH of 6.0 compared to that with a pH of 4.1. The H<sub>2</sub> production and pollutant removal rates decreased markedly, at an initial pH of 8.0, which was probably due to the electrostatic repulsion between the negative charges on the photocatalyst surface and the lone-pair electron of the pollutant molecules, which would inhibit the adsorption of pollutant molecules and so result in a decreased photocatalytic activity. Although the wastewater with an initial pH of 6.0 had a 1.92-fold lower COD removal level than that with initial pH of 4.1, it provided a 1.4-fold higher H<sub>2</sub> production level. The final pH of the treated wastewater was 4.74 and 8.76 for the wastewater with an initial pH of 4.1 and 6.0, respectively. Thus, an initial pH of wastewater of 6.0 was selected as the optimum pH for the simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant degradation.



**Figure 6.** Effect of the initial pH of the wastewater on the level of (a) H<sub>2</sub> production with light conversion efficiency and (b) pollutant removal from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater with a UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup> and photocatalyst loading of 4.0 g/L for 4 h.

### 3.3.5. Effect of the Operating Time and Reaction Rate

Figure 7 exhibits the variation in the H<sub>2</sub> production and decrease in the COD, BOD and oil and grease levels via the photocatalyst-UV light-mediated photocatalytic oxidation of the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 6.0, a photocatalyst loading of 4.0 g/L and UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>. The amount of H<sub>2</sub> produced increased linearly with the reaction time, while the light conversion efficiency decreased with increasing reaction times up to 3.0 h and then slightly increased at 4 h (Figure 7a). With respect to the COD, BOD and oil and grease levels, their concentration decreased rapidly during the first 30 min of reaction time and then remained broadly constant afterwards (Figure 7b).

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

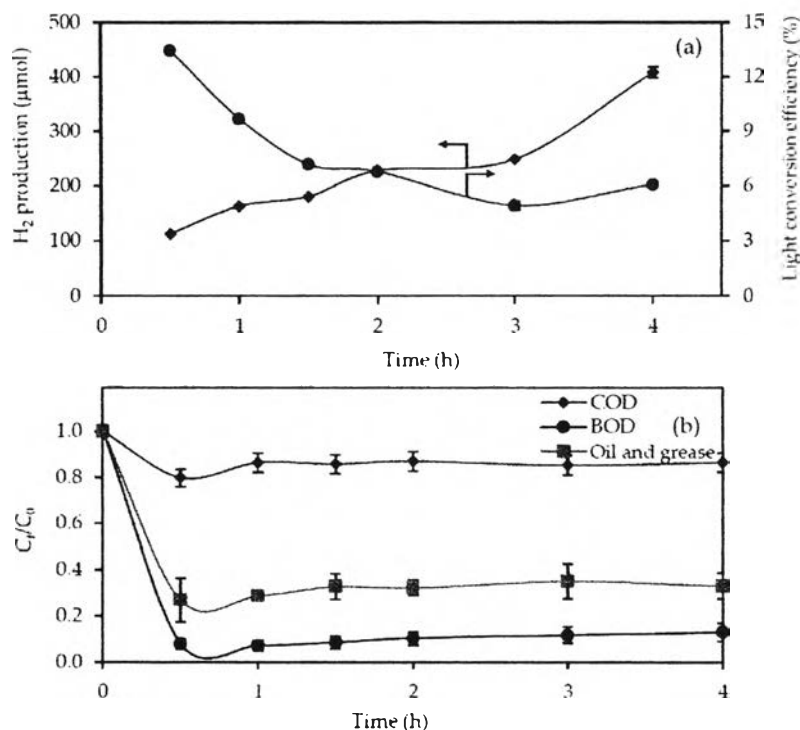
$$\frac{dC}{dt} = -k'C[\text{ROS}] \quad (10)$$

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

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

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

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



**Figure 7.** Effect of the reaction time on the level of (a) H<sub>2</sub> production with light conversion efficiency and (b) pollutant removal from the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater with an initial pH of 6.0 using a photocatalyst loading of 4.0 g/L and UV light intensity of 4.79 mW/cm<sup>2</sup>.

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

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

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

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

#### 4. Conclusions

The optimum conditions for the simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal from acidified biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with photocatalyst, a thermally-treated



commercial TiO<sub>2</sub> photocatalyst, were explored at room temperature (−30 °C) and ambient pressure. The photocatalyst loading level, UV light intensity, initial pH of the wastewater and reaction time all affected the H<sub>2</sub> production and pollutant removal levels. At the optimum conditions found, approximately 228 μmol of H<sub>2</sub> were produced with COD, BOD and oil and grease removal levels of 13.2%, 89.6% and 67.7%, respectively, and with a light conversion efficiency of 6.78%. The pH and BOD levels were reduced to within the acceptable Thai standard, but the levels of COD, oil and grease, TDS and TSS were still greater than the acceptable values.

**Acknowledgments:** The authors thank the Bangchak Petroleum PLC., for samples and materials, and the TRF-CHE Research Career Development Grant (RSA5980015), the CU Graduate School Thesis Grant, the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund, Chulalongkorn University (Sci-Super II GF\_58\_08\_23\_01) and the Thailand Research Fund (IRG5780001) for financial support.

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

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

## References

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

16. Ahmadi, S.; Sardari, E.; Javadian, H.R.; Katal, R.; Sefti, M.V. Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 634–641. [CrossRef]
17. Meneses, J.M.D.; Vasconcelos, R.F.; Fernandes, T.F.; Trindade de Araújo, G. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation/flotation process: investigation of operational parameters. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 235–240. [CrossRef]
18. Romero, J.A.P.; Junior, F.S.S.C.; Figueiredo, R.T.; Silva, D.P.; Cavalcanti, E.B. Treatment of biodiesel wastewater by combined electroflotation and electrooxidation processes. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *48*, 2073–2079. [CrossRef]
19. Daskalaki, V.M.; Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D.I. Production of peroxide species in Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming. *Chem. Eng. J.* **2011**, *170*, 433–439. [CrossRef]
20. Melo, M.O.; Silva, L.A. Photocatalytic production of hydrogen: An innovative use for biomass derivatives. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1399–1406. [CrossRef]
21. Tseng, D.H.; Juang, L.C.; Huang, H.H. Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous suspension. *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*, 328526. [CrossRef]
22. Özcan, L.; Yurdakal, S.; Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmas, S.; Palmisano, G.; Palmisano, L. Photoelectrocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water by TiO<sub>2</sub> supported on titanium anodes. *Appl. Catal. B* **2013**, *132–133*, 535–542. [CrossRef]
23. Li, Y.; Lu, G.; Li, S. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A* **2001**, *214*, 179–185. [CrossRef]
24. Pansa-Ngat, P.; Jedsukontorn, T.; Hunsom, M. Simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *78*, 386–394. [CrossRef]
25. Wang, S.G.; Sun, X.F.; Liu, X.W.; Gong, W.X.; Gao, B.Y.; Bao, N. Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms. *Chem. Eng. J.* **2008**, *142*, 239–247. [CrossRef]
26. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); World Economic Forum (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; APHA: Washington, DC, USA, 1998.
27. Van Gerpen, J.; Shanks, B.; Pruszko, R.; Clements, D.; Knothe, G. *Biodiesel Analytical Methods*; Subcontractor Report; National Renewable Energy Lab.: Golden, CO, USA, 2004.
28. ASTM International. *ASTM D 664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2011; Available online: <http://www.astm.org/Standards/D664> (accessed on 18 April 2017).
29. Rodríguez, M. Fenton and UV-Based Fenton and UV-vis-Based Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Degradation, Mineralization and Biodegradability Enhancement. Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, April 2003.
30. Wang, X.; Shih, K.; Li, X.Y. Photocatalytic hydrogen generation from water under visible light using core/shell nano-catalysts. *Water Sci. Technol.* **2011**, *61*, 2303–2308. [CrossRef] [PubMed]
31. Kisch, H.; Bahnemann, D. Best Practice in photocatalysis: Comparing rates or apparent quantum yields? *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1907–1910. [CrossRef] [PubMed]
32. Sasikala, K.; Ramana, C.V.; Rao, P.R. Environmental regulation for optimal biomass yield and photoproduction of hydrogen by *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 001. *Int. J. Hydrog. Energy* **1991**, *16*, 597–601. [CrossRef]
33. Uyar, B.; Eroglu, I.; Yücel, M.; Gündüz, U.; Türker, L. Effect of light intensity, wavelength and illumination protocol on hydrogen production in photobioreactors. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 4670–4677. [CrossRef]
34. Shimura, K.; Yoshida, H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2467–2481. [CrossRef]
35. Lakshminarasimhan, N.; Kim, W.; Choi, W. Effect of the agglomerated state on the photocatalytic hydrogen production with in situ agglomeration of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20451–20457. [CrossRef]





Submissions Being Processed for Author Mali Hunsom, Ph.D.

Page: 1 of 1 (1 total submissions)

Display 10 results per page.

Action 	Manuscript Number 	Title 	Initial Date Submitted 	Status Date 	Current Status 
<a href="#">Action Links</a>	JECE-D-18-02229	Highly efficient photocatalytic H <sub>2</sub> production combined with biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal nanoparticles	Nov 06, 2018	Nov 08, 2018	With Editor

Page: 1 of 1 (1 total submissions)

Display 10 results per page.

Manuscript Number: JECE-D-18-02229

Title: Highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production combined with  
biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal  
nanoparticles

Article Type: Research Paper

Keywords: H<sub>2</sub> production; Pollutant reduction; Biodiesel wastewater;  
Photocatalyst; Metal nanoparticle-decorated titanium dioxide

Corresponding Author: Professor Mali Hunsom, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Chulalongkon University

First Author: Patsakol Prayoonpunratn

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

Abstract: A set of metal nanoparticle-decorated titanium dioxide (Mx/TiO<sub>2</sub>; where x is the % by weight; wt.%) photocatalysts was prepared via sol-immobilization in order to enhance the simultaneous hydrogen (H<sub>2</sub>) production and pollutant reduction from real biodiesel wastewater. Effect of the metal nanoparticle (NP) type (M = Ni, Au, Pt or Pd) and, for Pd, the amount (1-4 wt.%) decorated on the surface of thermal treated commercial TiO<sub>2</sub> (T400) was evaluated. Both the type and amount of decorated metal NPs did not significantly affect the pollutant reduction, measured in terms of the reduction of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and oil & grease levels, but they affected the H<sub>2</sub> production rate from both deionized water and biodiesel wastewater, which can be ranked in the order of Pt1/T400 > Pd1/T400 > Au1/T400 > Ni1/T400. This was attributed to the high difference in work function between Pt and the parent T400. However, the difference between Pt1/T400 and Pd1/T400 was not great and so from an economic consideration, Pd/TiO<sub>2</sub> was selected as appropriate for further evaluation. Among the four different Pdx/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, Pd3/TiO<sub>2</sub> demonstrated the highest activity and gave a high rate of H<sub>2</sub> production (up to 135 mmol/h) with a COD, BOD and oil & grease reduction of 30.3, 73.7 and 58.0 %, respectively.

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

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

Daniel E. Weibel  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

# Highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production combined with biodiesel wastewater remediation using titania-supported metal nanoparticles

Patsakol Prayoonpuurath<sup>a</sup>, Trin Jedsukontom<sup>a</sup>, Mali Hunson<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Fuels Research Center, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

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

## Abstract

A set of metal nanoparticle-decorated titanium dioxide (M<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>; where x is the % by weight; wt.%) photocatalysts was prepared via sol-immobilization in order to enhance the simultaneous hydrogen (H<sub>2</sub>) production and pollutant reduction from real biodiesel wastewater. Effect of the metal nanoparticle (NP) type (M = Ni, Au, Pt or Pd) and, for Pd, the amount (1–4 wt.%) decorated on the surface of thermal treated commercial TiO<sub>2</sub> (T<sub>400</sub>) was evaluated. Both the type and amount of decorated metal NPs did not significantly affect the pollutant reduction, measured in terms of the reduction of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and oil & grease levels, but they affected the H<sub>2</sub> production rate from both deionized water and biodiesel wastewater, which can be ranked in the order of Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub>. This was attributed to the high difference in work function between Pt and the parent T<sub>400</sub>. However, the difference between Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> and Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> was not great and so from an economic consideration, Pd/TiO<sub>2</sub> was selected as appropriate for further evaluation. Among the four different Pd<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, Pd<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> demonstrated the highest activity and gave a high rate of H<sub>2</sub> production (up to 135 mmol/h) with a COD, BOD and oil & grease reduction of 30.3, 73.7 and 58.0 %, respectively.

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

**Keywords:** H<sub>2</sub> production; Pollutant reduction; Biodiesel wastewater; Photocatalyst; Metal nanoparticle-decorated titanium dioxide

## 1. Introduction

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

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

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

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

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

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

[4]. Adding a small quantity of ethanol induced the generation of a substantial quantity of  $H_2$  because the ethanol behaved as a sacrificial electron donor scavenging  $h^+$  and preventing  $e^- - h^+$  recombination. Recently, it was reported that the rate of  $H_2$  evolution via the photocatalytic process strongly depended on the type and specific properties of the alcohol, especially the alcohol polarity, number of hydroxyl groups and  $\alpha$ -hydrogens in the polyols structure as well as the alcohol oxidation potential [20-23]. The  $H_2$  production rate alleviated in the order glycerol > 1,2-ethanediol > 1,2-propanediol > methanol > ethanol > 2-propanol > tert-butanol  $\geq$  water for photocatalysis with a  $Pt/TiO_2$  photocatalyst [20]. The rate of  $H_2$  evolution was found to be dictated by the number of hydroxyl groups and available  $\alpha$ -hydrogens in the polyols structure [23].

In the presence of organic substances that are frequently present in industrial wastewater, the amount of  $H_2$  production depended on the amount of the organic pollutant added in the solution and the concentration of the employed sacrificial agent, as well as the solution temperature and pH [24]. Photocatalytic  $H_2$  evolution can take place efficiently on  $Pt/TiO_2$  when using oxalic acid as the electron donor [15]. The presence of  $NO_3^-$  and  $Cl^-$  had no significant effect on the rate of photocatalytic  $H_2$  evolution, whereas  $SO_4^{2-}$  and  $H_2PO_4^-$  decreased the rate markedly. In the presence of mixed electron donors, the strong linkage between the organic substances and  $TiO_2$  promoted the electron transfer from the donor to the  $TiO_2$  surface to combine with the photogenerated  $h^+$ , which then enhanced the rate of  $H_2$  evolution [25]. The efficiency order can be ranked as follows: oxalic acid > formic acid > formaldehyde. The presence of monochloroacetic acid and dichloroacetic acid in water enhanced the photocatalytic  $H_2$  generation, whereas trichloroacetic acid did not, because the trichloroacetic acid decomposed quickly under the investigated condition [26].

The addition of small quantities of azo-dyes in the electrolyte solution significantly enhanced the rate of  $H_2$  production for a period that depended on the dye concentration, solution pH and, to a lesser extent, solution temperature, which was due to the fact that the dye acts as a scavenger of photogenerated oxidizing species [9]. The  $Pt/TiO_2/Nafion$  (Nf) exhibited a high activity for  $H_2$  production in the presence of Rhodamine B (RhB) because the negatively charged Nf layer enhanced

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

5  
the adsorption of cationic RhB and pulled protons, a source of H<sub>2</sub>, to the surface of TiO<sub>2</sub> through electrostatic attraction, while the deposited Pt acts as an electron sink and a temporary electron reservoir for the reduction of protons [27]. The simonkolleite-TiO<sub>2</sub> exhibited a higher rate of H<sub>2</sub> production than TiO<sub>2</sub> due to a higher incident light absorption capacity of simonkolleite-TiO<sub>2</sub> and a higher electron transfer from simonkolleite particles to the small-sized TiO<sub>2</sub> [28]. The synergetic effect of heterostructured red phosphorus/TiO<sub>2</sub> composites led to an enhanced charge separation and transfer, and a better utilization of visible light as well as a good photocatalytic activity of degrading RhB and high H<sub>2</sub> evolution rate [29].

As summarized above, H<sub>2</sub> production is frequently performed with water with the added electron donor substances. However, there have been only a few reports on the simultaneous H<sub>2</sub> production and wastewater treatment. The organic pollutants in olive mill wastewater were reported to enhance H<sub>2</sub> production via preventing the recombination of photogenerated e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> pairs through combining them with a proton to produce a H<sub>2</sub> molecule via nanostructure mesoporous TiO<sub>2</sub> [30], while the photocatalytic activity was strongly affected by the wastewater pH and TiO<sub>2</sub> dosage. The H<sub>2</sub> production via a graphene-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst was not achieved using terephthalic acid wastewater under UV light, but was successful when using wastewater and acetic acid as sacrificial reagents [31].

Nowadays, biodiesel is gaining in global popularity due to the depletion of fossil fuel energy sources, the huge increase in energy demand, and the rising awareness of the environmental impact from the combustion of conventional fossil fuels. In Thailand, the biodiesel production capacity is more than 10<sup>4</sup> L/y leading to the generation of wastewater from the wet washing process of around 10<sup>4</sup> L/y [32]. This wastewater usually has a high content of glycerin, soap, alcohol, catalyst residuals, unreacted or residual free fatty acids (FFAs) and some biodiesel as well as some saturated/unsaturated fatty acids, such as methyl caprate, methyl laurate, lauric acid, methyl palmitoleate and methyl 9-octadecenoate [33], which would create a significant environmental problem if discharged directly into the environment. It was previously found that the photocatalytic H<sub>2</sub> production and pollutant reduction

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

6  
from such wastewater was feasible using a thermal-treated commercial TiO<sub>2</sub> (P25) at ambient temperature and pressure [34].

The co-presence of the rutile-anatase phases of TiO<sub>2</sub> positively affected the simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant reduction. In addition, properties of utilized photocatalysts, including the crystallite size, BET surface area, band gap energy and point of zero charge value, affected the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> more than the phase composition. However, at the optimum condition, only 228 μmol H<sub>2</sub> (57 μmol H<sub>2</sub>/h) was produced with the reduction of COD, BOD and oil & grease levels by 13.2%, 89.6% and 67.7%, respectively [35]. Therefore, it is still challenging to achieve both a high H<sub>2</sub> production rate and high pollutant reduction. In this work, the commercial P25 TiO<sub>2</sub> was heat-treated at 400 °C (T<sub>400</sub>) and then decorated with Ni, Au, Pd or Pt NPs via sol-immobilization to serve as electron trapping sites and improve the light absorption property towards the visible region in order to enhance the H<sub>2</sub> production rate and pollutant reduction efficiency from biodiesel wastewater.

## 2. Experimental

### 2.1 Property and characterization of utilized biodiesel wastewater

The work was carried out with the real biodiesel wastewater collected from the biodiesel industry in Thailand. Initially, part of some contaminants were removed by reducing the pH to 2.5 with the addition of concentrated sulphuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 98%, QRec) [33] to allow the phase separation. In order to allow a deep penetration of the incident light through the organic molecules and/or photocatalyst surface, the pretreated biodiesel wastewater was diluted with deionized water for 3.3-fold [34]. The physical and chemical properties of the fresh and utilized biodiesel wastewater were analyzed in terms of their pH, chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), oil & grease, total dissolved solids (TDS) and total suspended solids (TSS) levels according to standard methods [36]. The soap content was analyzed by titration according to the modified version of the AOCS method Cc 17-79 [37]. The free fatty acid (FFA) content was estimated from the ratio of the acid value to 2.19 using potentiometric titration according to the ASTM D 664 [38].

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

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

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

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

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

## 2.4 Simultaneous $H_2$ production and pollutants reduction

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



spectrum range of 100 - 600 nm. When the reaction was over, Ar was fed into the reactor at constant flow rate of 400 mL/min to serve as a carrier medium to move the produced gas to the analysis system, while the liquid product (processed wastewater) was collected and separated from the solid catalyst by filtration. The concentration of pollutants in the processed wastewater was analyzed in terms of the COD, BOD and oil & grease levels. Meanwhile, the quantity of  $H_2$  generated from the photocatalytic oxidation was determined from the calibrated gas chromatography (GC) signal, using a Shimadzu 2014 instrument with Ar as the carrier gas.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Properties of raw, utilized and treated biodiesel wastewater

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

Table 1.

Figure 1.

#### 3.2 Effect of photocatalyst type

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

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

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

Figure 2.

Table 2.

Figure 3.

The N<sub>2</sub> physisorption isotherms of all photocatalysts exhibited the characteristic loop of the mesoporous materials as showed in Figure 4, which are [41]. Their pore sizes were distributed in a narrow range of 2–7 nm (Inset of Figure 4). The BET surface areas of all the M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts were lower than that of the parent T<sub>400</sub>, due to the partial loss of the T<sub>400</sub> surface area where the metal NPs were decorated. The BET surface area of the prepared M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts can be ranked in the order of Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub>, Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub>. The particle sizes distribution of the decorated metal NPs were also evaluated from the TEM images, as shown in Figure 5. The particle size of the decorated metal NPs, obtained from randomly averaging not less than 150 particles, were ranked in the order of Ni > Pd > Au > Pt (Table 2 and right side of Figure 5).

Figure 4.

Figure 5.

Representative UV-Vis absorption spectra of the prepared M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts and the parent T<sub>400</sub> are shown in Figure 6(a). The T<sub>400</sub> photocatalysts did not possess an absorption ability in the visible light region ( $\lambda > 400$  nm), probably due to its large intrinsic band gap energy. All the M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts showed a shifted absorption band edge towards the wavelength of 440 - 460 nm, resulting in a visible light absorption ability. Interestingly, the Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst exhibited a broad band absorption centered at around 540 nm, which differed from the typical flat pattern of the other M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts. This was caused by the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of the decorated Au NPs, which can absorb visible light through the polarization and oscillation of the conduction electrons in the metal structure [42]. That the absorption band of the Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst deviated from the typical features of well-dispersed spherical Au nanocrystals, in which the LSPR band is generally sharp and appears at a wavelength of 520 nm [43], was probably because of the presence of the non-spherical Au nanocrystals [44].

Figure 6.

The  $E_{bg}$  of the prepared M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts was estimated from the plot between the incident photon energy ( $h\nu$ ) and absorption coefficient ( $\alpha$ ), as written as Eq. (1);

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

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

As shown in the inset of Figure 6(a), an extrapolation of the linear part of spectral data curve gives the  $E_{bg}$  value of the respective M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst. As summarized in Table 2, the  $E_{bg}$  of the T<sub>400</sub> photocatalyst was around 3.32 eV, close to the well-known  $E_{bg}$  of commercial TiO<sub>2</sub> (Degussa). The decoration of T<sub>400</sub> with metal NPs significantly reduced the  $E_{bg}$  of the T<sub>400</sub> photocatalyst by almost 0.3 eV, acknowledged by the ability to absorb the solar light, which has a maximum irradiance at a wavelength region of 450–480 nm [45-47].

Figure 7.

Moreover, it has been widely reported that the decorated metal NPs can serve as an electron trapping center and consequently reduce the  $e^- - h^+$  recombination rate, and so enhanced the photocatalytic activity. To ascertain the efficiency of electron trapping by the utilized decorated metal NPs, the PL spectra of the M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts were explored over a wavelength of 375 - 550 nm. The T<sub>400</sub> and Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts exhibited a PL spectra in the investigated wavelength range with the main peak at 420 nm (Figure 7(a)). This peak is primarily related to the electron transition from the CB and the VB. The shoulder peak of the PL spectra at a higher wavelength was probably due to the electron transition by the state of oxygen vacancies and/or defect of the T<sub>400</sub> support [20]. No PL spectra was observed for the Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub>, Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> and Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts, indicating a low rate of  $e^- - h^+$  recombination. Thus, the decoration of Au, Pt and Pd NPs on the treated T<sub>400</sub> attenuated the high  $e^- - h^+$  recombination rate in the fresh T<sub>400</sub>.

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

Figure 8.

Table 3.

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

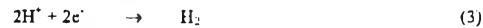
With respect to the chemical states of decorated metals, the HR-XPS spectra of Ni 2p, Au 4f, Pd 3d, and Pt 4f were characterized and are exhibited in Figure 9(c). The fitted XPS spectrum of Ni contained main peaks at 856.4, 862.3 and 874.3 eV corresponding to Ni<sup>2+</sup> (Ni-O form) of Ni 2p<sub>3/2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

Meanwhile, the main chemical state of Au in the Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst was the metallic form (Au<sup>0</sup>), as shown by the presence of the two main fitting peaks of Au 4f<sub>5/2</sub> (87.5 eV) and Au 4f<sub>7/2</sub> (83.9 eV). The small shoulder peaks with the higher BE of Au 4f<sub>5/2</sub> and Au 4f<sub>7/2</sub> were assigned to the presence of the Au<sup>2+</sup> form, but it was present at a trivial content. Likewise, in the Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> and Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts, the decorated metal NPs mainly existed in the metallic form on the surface of those prepared catalysts; Pd<sup>0</sup> of Pd 3d<sub>5/2</sub> (340.7 eV) and Pd<sup>0</sup> of Pd 3d<sub>3/2</sub> (335.4 eV) for the Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst and Pt<sup>0</sup> of Pt 4f<sub>5/2</sub> (74.5 eV) and Pt<sup>0</sup> of Pt 4f<sub>7/2</sub> (71.1 eV) for the Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst. The forms of decorated metal NPs on the surface of the  $M_1/T_{400}$  photocatalysts are summarized in Table 3. The predominant presence of Au<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup> or Pt<sup>0</sup> compared with Ni<sup>2+</sup> could be attributed to the property of these noble metals that are less susceptible to oxidation by atmospheric oxygen, while the transition metal is more susceptible and is oxidized to Ni<sup>2+</sup>. The presence of these metallic states are expected to act as the reactive sites and provide much more active sites than their ionic states [48].

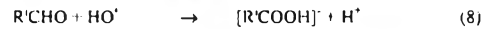
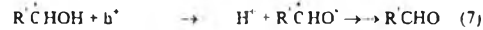
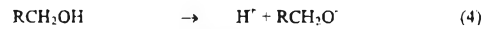
Figure 9.

Figure 10 shows the photocatalytic activity of the  $M_1/T_{400}$  photocatalysts for the simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant reduction from the biodiesel wastewater, using the 3.3-fold dilution of the acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 3.10, catalyst loading of 4 g/L, light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup> and reaction time of 4 h. The parent T<sub>400</sub> photocatalyst reduced the COD, BOD and oil & grease levels in the biodiesel wastewater by around 27.9, 77.6 and 51.0%, respectively, (Figure 10(a)). The decoration of Ni, Au, Pt or Pd NPs on the T<sub>400</sub> did not significantly improve the photocatalytic activity of T<sub>400</sub> in terms of the COD, BOD and oil & grease reduction, with their reduction being 12.1 - 29.1%, 75.3 - 78.8% and 33.4 - 4.3%, respectively. However, they did enhance the H<sub>2</sub> production rate above that of the T<sub>400</sub> photocatalyst from both deionized water and biodiesel wastewater (Figure 10(b)), which was probably due to their short E<sub>g</sub> that can harvest a wide spectrum of irradiated light. In addition, the decorated metals enhanced the e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> separation at the interface between the semiconductor and decorated metal, and/or functioned as the co-catalyst for H<sub>2</sub> evolution [49].

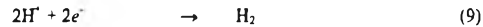
A higher H<sub>2</sub> production rate was achieved in biodiesel wastewater than deionized water was probably due to the presence of organic compounds that acted as electron donors resulting in different H<sub>2</sub> production reactions. That is, the H<sub>2</sub> production from the deionized water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



Photocatalytic oxidation



The H<sup>+</sup> produced from Eq. (8) can react with the excited e<sup>-</sup> to form H<sub>2</sub>:



where the RCH<sub>2</sub>OH and R'CH<sub>2</sub>OH are denoted as the organic substances in the wastewater.

Among the M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts, the photocatalytic H<sub>2</sub> production from both deionized water and biodiesel wastewater were ranked in the order of Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub>. Considering the properties of these photocatalysts, listed in Tables 2 and 3, it was noticed that the trend in all their properties, including the BET surface area, size of decorated metal NPs, E<sub>g</sub> and the defective structure did not relate to the observed H<sub>2</sub> production rates. This could suggest that all the above photocatalyst properties did not alone play a crucial role on the simultaneous H<sub>2</sub> production and

pollutant reduction. As mentioned in the literature, another possible factor that might affect the photocatalytic activity of the metal-decorated TiO<sub>2</sub> is the work functions [51]. Theoretically, any metal-decorated TiO<sub>2</sub> that exhibits a large difference in the work function between the decorated metal NPs and the parent TiO<sub>2</sub> can initiate a high Schottky barrier at the decorated-metal and TiO<sub>2</sub> interface [20], causing an efficient e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> separation [51], which can prolong the lifetime of e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> pairs and consequently positively affect the photocatalytic activity. In our case, the relative work functions of Ni, Au, Pd and Pt and T<sub>400</sub> are 0.8, 1.1, 1.4 and 1.5 eV, respectively. This indicates that the height of the Schottky barrier formed at the TiO<sub>2</sub> surface in the presence of the decorated metal NPs can be ranked in the order of Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Au<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> > Ni<sub>1</sub>/T<sub>400</sub>, which, surprisingly, is consistent with the trend of H<sub>2</sub> production. Thus, the work function of the decorated metal NPs may play a significant role on the H<sub>2</sub> production rate from biodiesel wastewater.

Figure 10.

### 3.3 Effect of the amount of decorated Pd NPs on T<sub>400</sub>

From the obtained results and considering the economic viewpoint as well as the photocatalytic activity, the Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalyst was selected for further study because Pd is cheaper than Pt, yet Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> gave almost the same photocatalytic activity for H<sub>2</sub> production as Pt<sub>1</sub>/T<sub>400</sub>. The minimization of the use of expensive noble metals would be a key priority for any industrial scale photocatalyst. To achieve a high H<sub>2</sub> production rate simultaneously with pollutant reduction, the effects of varying the amount (1–4 wt.%) of decorated Pd NPs on T<sub>400</sub> was evaluated. Figure 2(b) displayed the XRD patterns of the prepared Pd<sub>x</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts. It was evident that the main diffraction peaks of the Pd<sub>x</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts still appeared at the position of both the anatase and rutile phase structures, suggesting that all the Pd<sub>x</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts were in the mixed anatase-rutile phase. Increasing the Pd NPs content on the surface of T<sub>400</sub> did not significantly affect the anatase fraction and crystallinity of the parent substrate, but rather were all nearly similar at 0.8244–0.8371 and 37.0–38.7 nm, respectively, (Table 2).

The  $N_2$  physisorption isotherms of the  $Pd_r/T_{400}$  photocatalysts still exhibited type IV isotherms with hysteresis loops at a high relative pressure and pore sizes distributed in a narrow range of 2–7 nm (data not shown). Their BET surface areas decreased as the Pd NPs content increased (Table 2), which was attributed to the agglomeration of Pd NPs at a high Pd content, as supported by the TEM analysis (Figure 11).

Figure 11.

With respect to the optical spectra of the  $Pd_r/T_{400}$  photocatalysts, shown in Figure 6(b), they possessed an absorption ability in both the UV ( $\lambda < 400$  nm) and visible light regions ( $\lambda > 400$  nm). The normalized absorbance increased slightly with increasing Pd NPs content from 1.0 to 4.0 wt.%, probably due to the LSPR effect of the decorated Pd NPs. However, the Tauc's plots (inset of Figure 6(b) and Table 2) revealed that increasing the decorated Pd NPs content slightly decreased the  $E_{bg}$  energy value, which was because the decorated Pd NPs can induce the formation of the  $Ti^{3+}$  defect structure, which can alter the principle electronic state position of the O2p valence orbital and the localized band bending of the O2p valence band edge maximum [52]. Figure 7(b) demonstrates the PL spectra of the  $Pd_r/T_{400}$  photocatalysts, where they displayed an almost flat PL spectra indicating a low rate of  $e^- - h^+$  recombination compared with the parent  $T_{400}$  photocatalyst. Thus, a Pd content in the range of 1–4 wt.% had no significant effect on the  $e^- - h^+$  recombination rate.

The pollutant reduction and  $H_2$  production from biodiesel wastewater by the  $Pd_r/T_{400}$  photocatalysts, using the 3.3-fold diluted acid-pretreated biodiesel wastewater at an initial pH of 3.10, catalyst loading of 4 g/L, light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup> and reaction time of 4 h, are displayed in Figure 12. All the  $Pd_r/T_{400}$  photocatalysts provided broadly similar COD, BOD and oil & grease reduction levels from the biodiesel wastewater at 22.7 - 30.2%, 62.8 - 73.7% and 33.4 - 57.9%, respectively (Figure 12(a)). However, the different  $Pd_r/T_{400}$  photocatalysts gave different  $H_2$  production rates from the same biodiesel wastewater (Figure 12(b)). That is, the  $H_2$  production rate was increased from 110 to 135 mmol/h as the decorated Pd NPs content increased from 1 to 3 wt.% and then decreased to 113 mmol/h at a Pd content of 4 wt.%. It is believed that the decorated Pd can serve as

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

Figure 12.

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

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

19  
used acetic acid with a graphene-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst [31] or olive mill wastewater with mesoporous TiO<sub>2</sub> [30].

Table 4.

#### 4. Conclusion

The M<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via sol-immobilization were used to produce H<sub>2</sub> simultaneously with pollutant reduction from biodiesel wastewater at an ambient atmosphere. The different types of decorated metal NPs (Ni, Au, Pt and Pd) and the amount of Pd NPs (1 – 4 wt.%) did not significantly affected the pollutant reduction level, as monitored in terms of the COD, BOD and oil & grease levels, but significantly affected the rate of H<sub>2</sub> production. The difference in the work function between the decorated metal NPs and parent TiO<sub>2</sub> had a seemingly more important effect on the rate of H<sub>2</sub> production than the BET surface area, size of decorated metal NPs, E<sub>g</sub> or the defective structure of the M<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Considering the economic point of view as well as the photocatalytic activity, the Pd<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst was recommended as an appropriate photocatalyst for the simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant reduction from real biodiesel wastewater, which can achieve a high rate of H<sub>2</sub> production (up to 135 mmol/h) with a COD, BOD and oil & grease reduction of 30.3, 73.7 and 58.0 %, respectively.

#### Acknowledgments

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

#### References

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

- [11] M. Jalalah, M. Faisal, H. Bouzid, A.A. Ismail, S.A. Al-Sayari. Dielectric and photocatalytic properties of sulfur doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by ball milling. *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3351-3356.
- [12] V.M. Daskalaki, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Production of peroxide species in Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming, *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 433-439
- [13] Z. Lin, X. Wang, J. Liu, Z. Tian, L. Dai, B. He, C. Han, Y. Wu, Z. Zeng, Z. Hu, On the role of localized surface plasmon resonance in UV-Vis light irradiated Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysis systems: pros and cons, *Nanoscale*, 7 (2015) 4114-4123.
- [14] Z. Ghasemi, H. Younesi, A.A. Zinatizadeh, Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology, *Chemosphere*, 159 (2016) 552-564.
- [15] Y. Li, G. Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 214 (2001) 179-185.
- [16] Q. Tay, X. Liu, Y. Tang, Z. Jiang, T.C. Sum, Z. Chen, Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO<sub>2</sub> nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 14973-14982.
- [17] Q. Wang, J. Lian, Y. Bai, J. Hui, J. Zhong, J. Li, N. An, J. Yu, F. Wang, Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO<sub>2</sub> with different crystal structures, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40 (2015) 418-423.
- [18] A. Beltram, I. Romero-Ocana, J.J.D. Jaen, T. Montini, P. Fornasiero, Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO<sub>2</sub> polymorphs for sustainable hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 518 (2016) 167-175.

- [19] S.-i. Fujita, H. Kawamori, D. Honda, H. Yoshida, M. Arai, Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO<sub>2</sub> catalysts: effects of preparation and reaction conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 818-824.
- [20] Z.H. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M= Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 355-367.
- [21] A.G. Dusado, W.-T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, G.I. Waterhouse, Novel Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen production in alcohol-water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors, *Journal of Catalysis*, 330 (2015) 238-254.
- [22] L. Clarizia, G. Vitiello, D.K. Pallotti, B. Silvestri, M. Nadagouda, S. Lettieri, G. Luciani, R. Andreozzi, P. Maddalena, R. Marotta, Effect of surface properties of copper-modified commercial titanium dioxide photocatalysts on hydrogen production through photoreforming of alcohols, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 28349-28362.
- [23] J. Kennedy, H. Bahruji, M. Bowker, P.R. Davies, E. Bouleghlimat, S. Issarapanachewin, Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcohols, and saccharides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356 (2018) 451-456.
- [24] A. Patsouru, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catalysis Today*, 124 (2007) 94-102.
- [25] Y. Li, G. Lu, S. Li, Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy, *Chemosphere*, 52 (2003) 843-850.
- [26] Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, 63 (2006) 1312-1318.

- [27] J. Kim, Y. Park, H. Park, Solar hydrogen production coupled with the degradation of a dye pollutant using TiO<sub>2</sub> modified with platinum and nafion, *International Journal of Photoenergy*, 2014 (2014).
- [28] M.I. Badawy, M.E. Ali, M.Y. Ghaly, M.A. El-Missiry, Mesoporous simonkolleite-TiO<sub>2</sub> nanostructured composite for simultaneous photocatalytic hydrogen production and dye decontamination, *Process Safety and Environmental Protection*, 94 (2015) 11-17.
- [29] J. Wang, D. Zhang, J. Deng, S. Chen, Fabrication of phosphorus nanostructures/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst with enhancing photodegradation and hydrogen production from water under visible light, *Journal of colloid and interface science*, 516 (2018) 215-223.
- [30] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, M.E. Ali, Photocatalytic hydrogen production over nanostructured mesoporous titania from olive mill wastewater, *Desalination*, 267 (2011) 250-255.
- [31] Q. Zhang, D.D. Zheng, L.S. Xu, C.-T. Chang, Photocatalytic conversion of terephthalic acid preparation wastewater to hydrogen by graphene-modified TiO<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, 274 (2016) 8-14.
- [32] S. Preechajarn, P. Prasertsri, Thailand Bio-Fuels Annual 2016; USDA Foreign Agricultural Service, (2016).
- [33] P. Jaruwat, S. Kongjao, M. Hunsom, Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 531-537.
- [34] P. Pansa-Ngat, T. Jedsukontorn, M. Hunsom, Simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78 (2017) 386-394.
- [35] P. Pansa-Ngat, T. Jedsukontorn, M. Hunsom, Optimal Hydrogen Production Coupled with Pollutant Removal from Biodiesel Wastewater Using a Thermally Treated TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (P25): Influence of the Operating Conditions, *Nanomaterials*, 8 (2018) 96.
- [36] L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, APHA American Public Health Association, 1998.

- [37] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszek, D. Clements, G. Knothe, *Biodiesel analytical methods*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, (2004) 37-47.
- [38] A. International, ASTM D 664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, in.
- [39] W. Pitakpoolsil, M. Hunsom, Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics, *Journal of environmental management*, 133 (2014) 284-292.
- [40] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 16151-16157.
- [41] F.-F. Wang, S. Shao, C.-L. Liu, C.-L. Xu, R.-Z. Yang, W.-S. Dong, Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 264 (2015) 336-343.
- [42] A. Naldoni, F. Riboni, M. Marelli, F. Bossola, G. Ulisse, A. Di Carlo, I. Pis, S. Nappini, M. Malvestuto, M.V. Dozzi, Influence of TiO<sub>2</sub> electronic structure and strong metal-support interaction on plasmonic Au photocatalytic oxidations, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 3220-3229.
- [43] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4212-4217.
- [44] G. De, C. Rao, Au-Pt alloy nanocrystals incorporated in silica films, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 891-894.
- [45] M.C. Mathpal, A.K. Tripathi, P. Kumar, V. Agrahari, M.K. Singh, A. Agarwal, Distortion induced band gap and phase transformation in Ti<sub>x</sub>Ag (1-x)O<sub>2</sub> system, *Chemical Physics Letters*, 614 (2014) 162-166.
- [46] A. Alghannam, C.L. Muhich, C.B. Musgrave, Adatom surface diffusion of catalytic metals on the anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 4541-4552.



- [47] K.-S. Yang, Y.-R. Lu, Y.-Y. Hsu, C.-J. Lin, C.-M. Tseng, S.Y.H. Liou, K. Kumar, D.-H. Wei, C.-L. Dong, C.-L. Chen, Plasmon-Induced Visible-Light Photocatalytic Activity of Au Nanoparticle-Decorated Hollow Mesoporous TiO<sub>2</sub>: A View by X-ray Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 6955-6962.
- [48] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li, Synthesis of titania-supported platinum catalyst: the effect of pH on morphology control and valence state during photodeposition, *Langmuir*, 20 (2004) 9329-9334.
- [49] K. Shimura, H. Yoshida, Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2467-2481.
- [50] M.d.O. Melo, L.A. Silva, Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (2011) 1399-1406.
- [51] Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama, The function of metals in metal-compounded semiconductor photocatalysts, *Chemical physics letters*, 106 (1984) 128-131.
- [52] M. Rodriguez, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, *Universitat de Barcelona*, 2003.
- [53] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6484-6491.
- [54] J.B. Zhong, Y. Lu, W.D. Jiang, Q.M. Meng, X.Y. He, J.Z. Li, Y.Q. Chen, Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO<sub>2</sub> with the oxidation of gaseous benzene, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 1632-1635.
- [55] K.H. Leung, H.Y. Chu, S. Ibrahim, P. Saravanan, Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO<sub>2</sub> for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity, *Beilstein journal of nanotechnology*, 6 (2015) 428.

- [56] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I. Waterhouse, Effect of gold loading and TiO<sub>2</sub> support composition on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production from ethanol-water mixtures, *Journal of catalysis*, 305 (2013) 307-317.

Table 1. Properties of the biodiesel wastewater.

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

<sup>a</sup> Pretreated by acidification with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to a pH of around 2.5

<sup>b</sup> Treated by photocatalytic reaction with TiO<sub>2</sub> dosage of 4.0 g/L, UV light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup> and irradiation time of 4 h

Table 2. Properties of the parent T<sub>400</sub> and M/T<sub>400</sub> photocatalysts

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

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

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

Table 4. Photocatalytic efficiency, in terms of the simultaneous  $H_2$  production and pollutant reduction from wastewater.

Author	Wastewater	Photocatalyst	$H_2$ production (mmol/h)	COD		BOD		TOC		Oil & grease	
				Initial (mg/L)	Reduction (%)	Initial (mg/L)	Reduction (%)	Initial (mg/L)	Reduction (%)	Initial (mg/L)	Reduction (%)
Badawy et al. [30]	Olive mill wastewater	Mesoporous $TiO_2$	19.0	8410	92.0						
Zhang et al. [31]	Acetic acid wastewater	Graphene-modified $TiO_2$	0.42					10,600	$\eta^a$		
This work	Biodiesel wastewater	$Pd_1/T_{400}$	135.1	$25,460 \pm 688$	30.3	$25 \pm 5$	73.7	$200 \pm 24$		54.0	

<sup>a</sup>Not reported

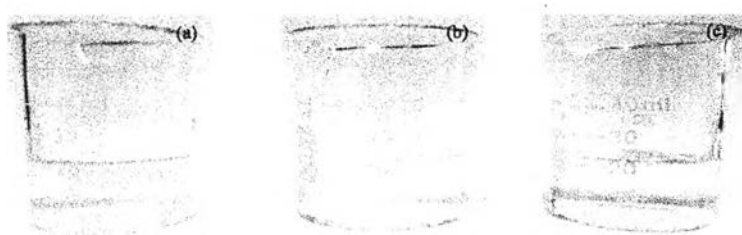


Figure 1. Visual appearance of the (a) fresh biodiesel wastewater, (b) 3.3-fold dilution of acid-pretreated biodiesel wastewater and (c) treated biodiesel wastewater.

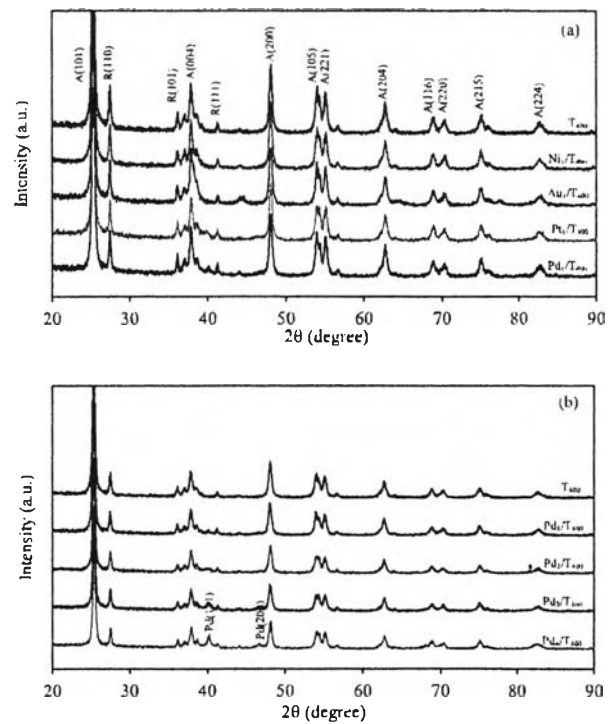


Figure 2. Representative XRD patterns of the (a)  $M_1/T_{400}$  and (b)  $Pd_2/T_{400}$  photocatalysts

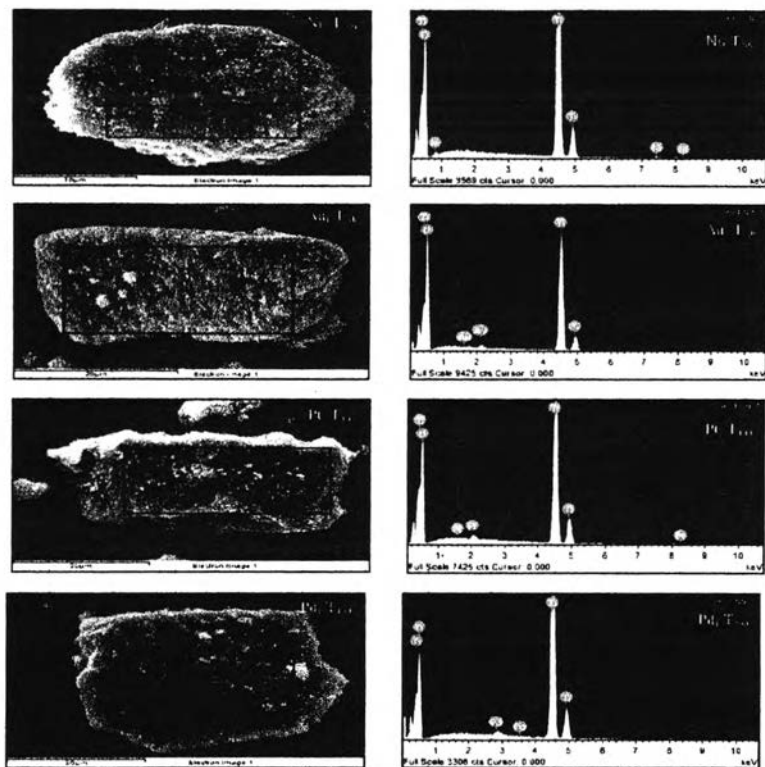


Figure 3. Representative (Left) SEM images and (Right) EDX spectra (from the box shown in the left panel) of the  $M_1/T_{400}$  photocatalysts.

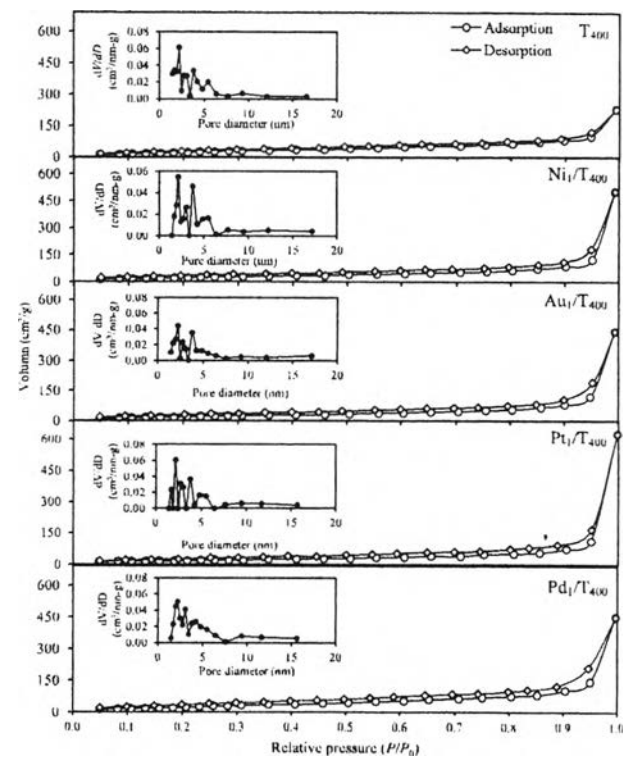


Figure 4. Representative  $N_2$  physisorption isotherms and pore size distribution of the parent  $T_{400}$  and  $M_1/T_{400}$  photocatalysts.

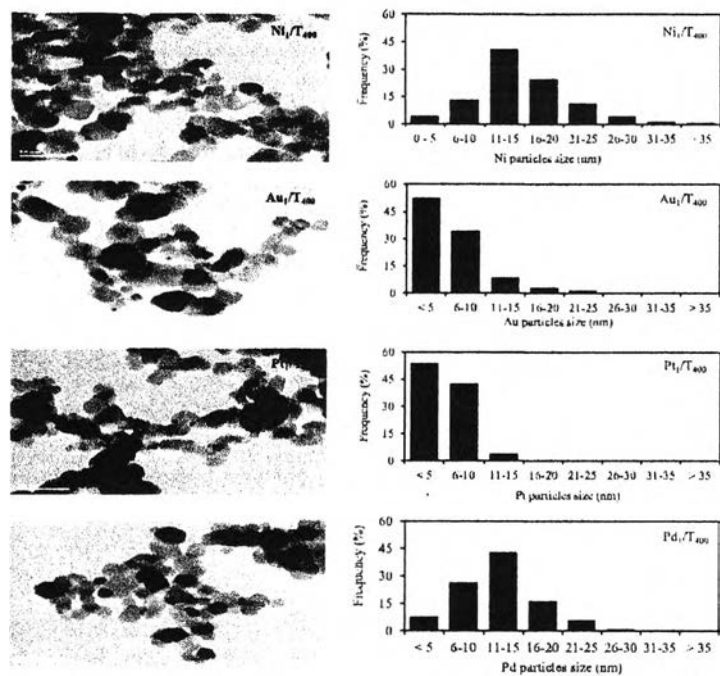


Figure 5. (Left) representative (250,000 $\times$  magnification) TEM images of the as-prepared M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts with (Right) the derived metal NPs size distribution.

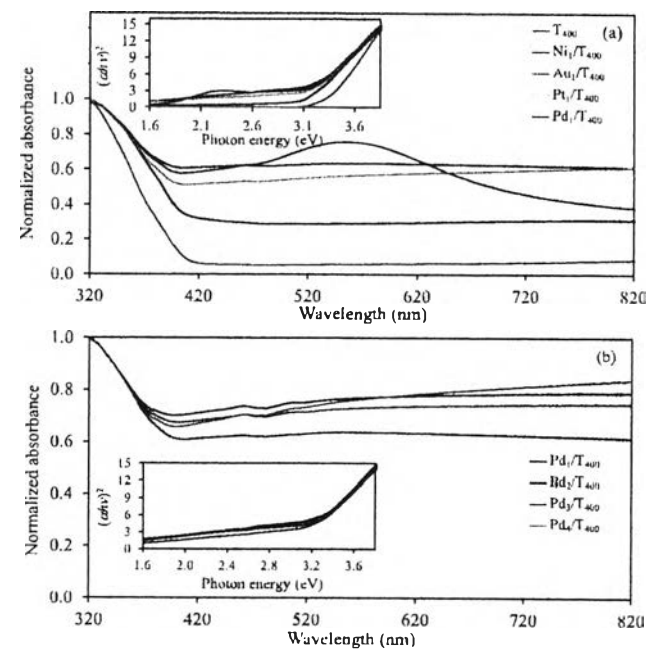


Figure 6. Representative UV-visible spectra and the dependence of  $(\alpha h\nu)^2$  on the photon energy of the (a) M<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> and (b) Pd<sub>1</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts.

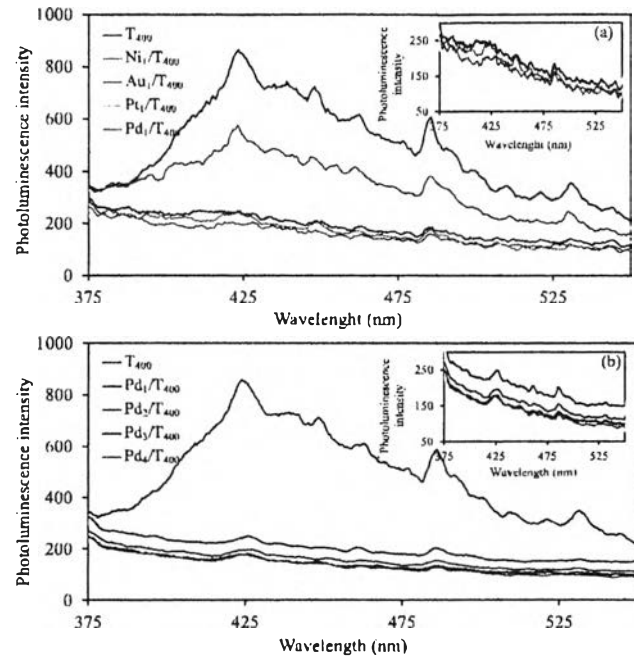


Figure 7. Representative photoluminescence spectral distribution of the (a)  $M_1/T_{400}$  and (b)  $Pd_1/T_{400}$  photocatalysts.

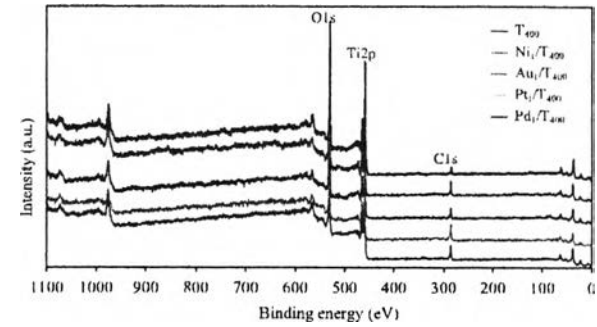


Figure 8. Representative survey XPS spectra of the parent  $T_{400}$  and  $M_1/T_{400}$  photocatalysts.

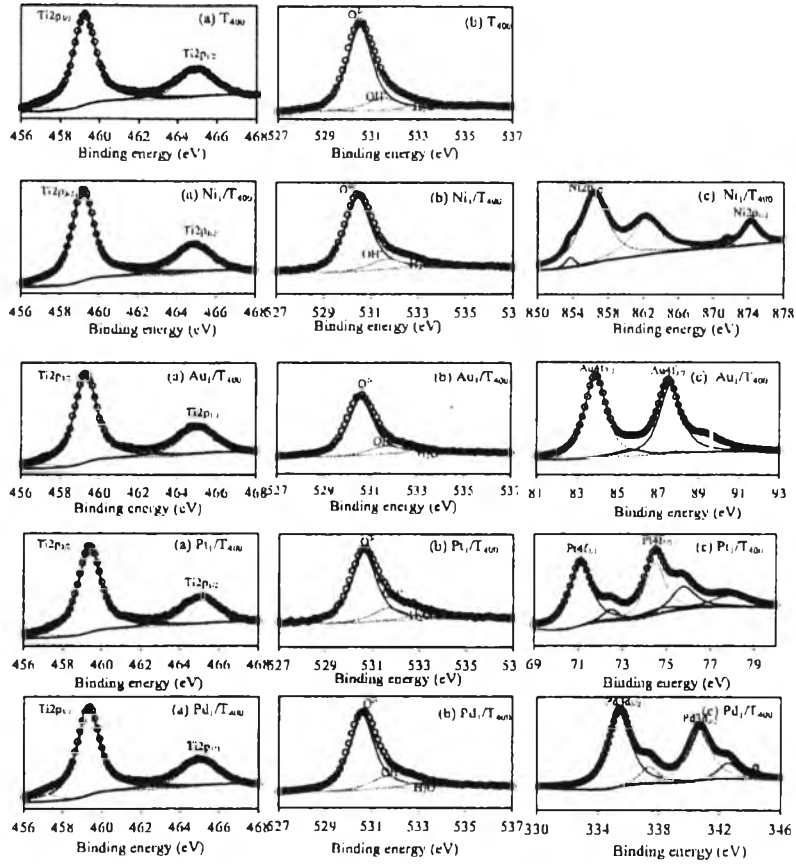


Figure 9. Representative HR-XPS spectra of the (a) Ti2p, (b) O1s and (c) decorated metal NPs of the parent  $T_{400}$  and  $M_1/T_{400}$  photocatalysts

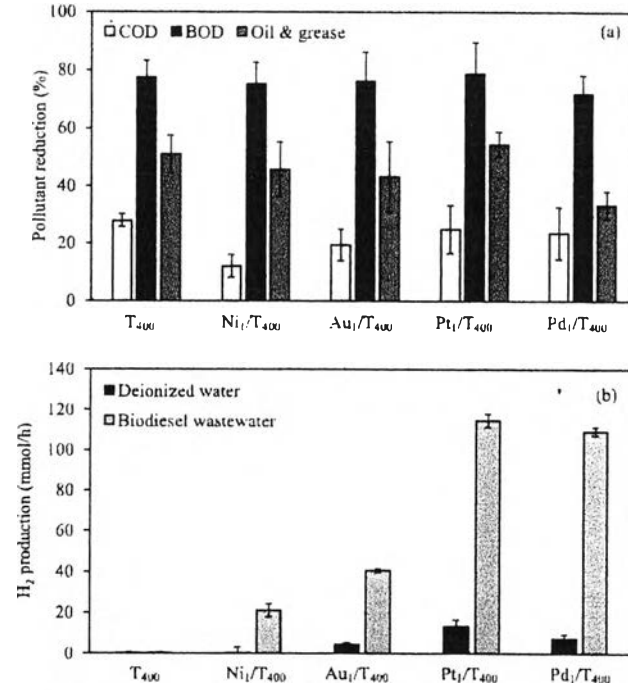


Figure 10. (a) Pollutant reduction and (b)  $H_2$  production level from biodiesel wastewater with the  $M_1/T_{400}$  photocatalysts at 4.0 g/L and a light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup> for 4 h.



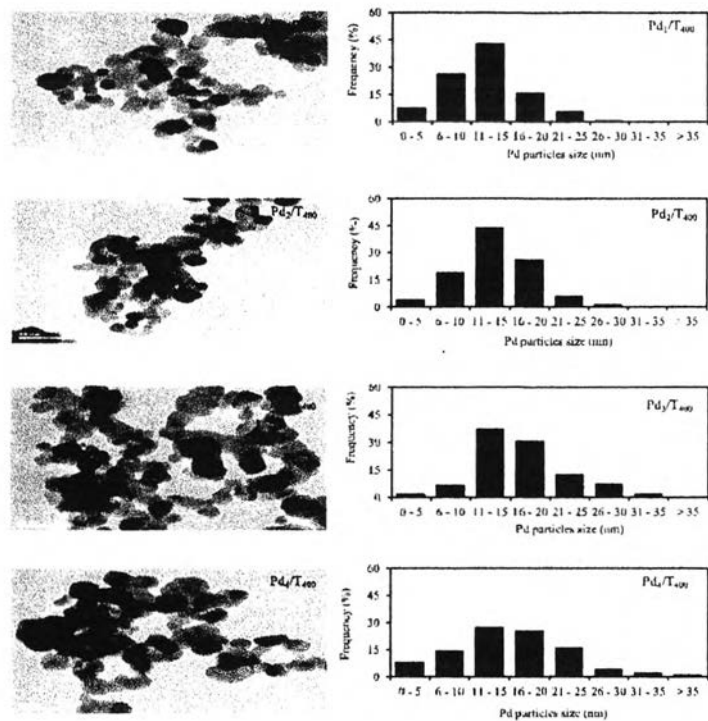


Figure 11. (Left) Representative TEM images (250,000 $\times$  magnification) of the Pd<sub>*i*</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts and (Right) their deduced Pd metal NPs size distribution.

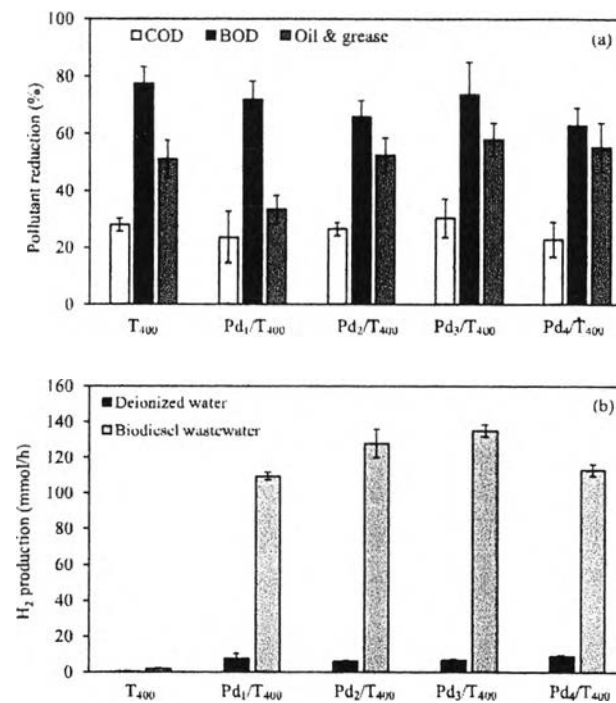


Figure 12. Variation in the (a) pollutant reduction and (b) H<sub>2</sub> production levels from biodiesel wastewater using the Pd<sub>*i*</sub>/T<sub>400</sub> photocatalysts at 4.0 g/L with a light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup> and irradiation for 4 h.



## Effect of parameters on simultaneous H<sub>2</sub> production and biodiesel wastewater remediation by photocatalytic oxidation via TiO<sub>2</sub> (P25)

Pimsuda Pansangat<sup>1\*</sup> and Mali Hunsom<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand

\*email: pimsuda.pansangat@yahoo.com

**Abstract:** Biodiesel wastewater is produced from the conventional biodiesel process. In Thailand, there are around 350,000 L.d<sup>-1</sup> of produced biodiesel, resulting in 70,000 L.d<sup>-1</sup> of generated wastewater. Wastewater treatment is required because the quality of wastewater cannot completely pass the discharged water standard. This research was carried out to study the effect of parameters on simultaneous H<sub>2</sub> production and biodiesel wastewater remediation by photocatalytic oxidation via TiO<sub>2</sub>. Commercial titanium dioxide (P25) was used in this research. The investigated parameters were catalyst loading (1-10 g.L<sup>-1</sup>) and dilution ratio (1:2-1:200). The gas chromatography coupled with thermal conductivity detector (GC-TCD) was employed to measure the amount of produced hydrogen gas. The parameters in wastewater including the biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and oil and grease (O&G) were monitored both before and after treatment process. The preliminary results exhibited that the condition with catalyst loading of 4 g.L<sup>-1</sup> and dilution ratio of 1:3.3 showed the amount of produced hydrogen gas of 42.6 μmol.h<sup>-1</sup> and the percent removal of BOD, COD and O&G of 86.21, 35.91 and 84.78, respectively.

### 1. Introduction

Nowadays, the world faces with an oil depletion situation since the demanding is much more than the petroleum-based fuel production. Biodiesel as known as alternative bio-fuel has received a great attention since it is the only one alternative fuel that can be used for diesel engine. Typically, the alkali-transesterification process of oil feedstock, such as palm oil can produce biodiesel. The production of biodiesel consists of five steps which are transesterification reaction, the separation of ester phase from methanol/glycerol phase, wet washing of the ester phase, the separation of biodiesel from wastewater and drying of biodiesel.<sup>1</sup> The washing step is normally repeated two to five time depending on the impurities of methyl ester, with about 20 - 120 L of wastewater being generated per 100 L of produced biodiesel.<sup>2</sup> In Thailand, there are more than 350,000 L.d<sup>-1</sup> of produced biodiesel, resulting in about 70,000 L.d<sup>-1</sup> of biodiesel wastewater.<sup>3</sup> The components of biodiesel wastewater are the residual oil, remained catalyst, salts,

soaps and organic impurities.<sup>1</sup> These components lead to the high content of COD and O&G.<sup>2</sup> Therefore, discharging raw biodiesel wastewater into the public sewerage system is unacceptable.

There are several processes which can be applied for biodiesel wastewater treatment: for instances; physico-chemical treatments, electrochemical treatment, coupled chemical and electrochemical treatment, advanced oxidation technologies and biological treatment.<sup>1</sup> Every of treatments have different advantages and can efficiently perform with different kind of wastewater. Many of researchers have found that the advance oxidation technologies are capable of researching on simultaneous H<sub>2</sub> production with the degradation of organic pollutants by taking advantages of the photocatalysis. TiO<sub>2</sub> has introduced as a photocatalytic material because of its long-term stability, nontoxicity, and low cost.<sup>4</sup>

The crystal structures of TiO<sub>2</sub> appear to be main three polymorphs with differences in both the crystallographic structures and

band gap energies. Rutile has tetragonal structure with band gap energy of 3.0 eV.<sup>4b, 5</sup> It is the most stable one while has the poorest photocatalytic stability since it is a direct band gap semiconductor which allows fast  $e^- - h^+$  recombination.<sup>5a</sup> Anatase has tetragonal structure with band gap energy of 3.2 eV.<sup>4b, 5</sup> It has good photocatalytic activities because it is indirect band gap semiconductor.<sup>5a</sup> Brookite has orthorhombic structure with band gap energy of 3.3 eV.<sup>6</sup> According to a good responding to ultra-violet region of rutile and a better photocatalytic activity of anatase, mixed phase  $TiO_2$  might be an opportunity to investigate the capability of simultaneous  $H_2$  evolution with organic pollutant degradation. A commercial mixed phase (P25) was then applied since it has high photocatalytic activity and is an inert material.<sup>4a</sup>

This work aimed to apply P25 on simultaneous  $H_2$  production with biodiesel wastewater. The experiment was performed in 200 mL aerated Pyrex reactor under UV light for 4 h. The effect of catalyst loading and dilution ratio were carried out.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Chemicals

The commercial  $TiO_2$  (P25) ( $\geq 99.5\%$ ) was purchased from Sigma-Aldrich.  $H_2SO_4$  (98%) was obtained from Quality Chemical Reagent.

### 2.2 Pretreatment of biodiesel wastewater

The biodiesel wastewater was obtained from the biodiesel industry which has used-vegetable oil as a feedstock in alkali-transesterification process to produce biodiesel. To get rid of residual oil, acidification was firstly applied. Concentrated  $H_2SO_4$  was carefully dropped into the biodiesel wastewater until pH value was equal or less than two. The solution was separated into two distinctive layers. The upper layer was removed by slow decantation. Secondly, the lower layer was suctioned and stored at 4 °C.

### 2.2 Characterization

Powder X-ray diffraction patterns (XRD) were recorded on Bruker D8 Advance diffractometer equipped with Cu K  $\alpha$  radiation. Anatase and rutile crystallite sizes were calculating by Debye-Scherrer equation. The anatase (101) reflection at  $2\theta = 25.3^\circ$  and rutile (110) reflection at  $2\theta = 27.4^\circ$  were utilized in the equation.<sup>5a</sup> The anatase:rutile ratios was calculated by Spurr equation.<sup>7</sup> UV-Visible absorbance spectrum was collected over the wavelength range of 200 – 800 nm on a Shimadzu UV-2600 spectrophotometer fitted with integrated sphere attachments.  $BaSO_4$  powder was used as a standard. The reflectance spectrum was then converted to Kubelka-Munk function.<sup>4b, 8</sup>  $N_2$  adsorption-desorption isotherm was determined at 77 K using Autosorb-1 analyzer. According to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, the specific surface area (SSA,  $m^2 \cdot g^{-1}$ ) was then computed using  $N_2$  adsorption data. The micropore and macropore volumes were calculated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

### 2.3 Photocatalytic activity

The catalyst performance on simultaneous  $H_2$  production and wastewater treatment was performed at room temperature in 200 mL aerated Pyrex reactor under a 120 W UV high pressure mercury lamp (RUV 533 BC, Holland).<sup>9</sup> The reactor was placed inside the UV protected box: 0.68 m  $\times$  0.68 m  $\times$  0.78 m that has the UV lamp placed on top. Then, the photocatalytic reactor was flushed by Ar gas with constant flow rate of 500 mL/min for an hour. After the reactor was illuminated by the UV light for 4 h,<sup>10</sup> the photo-generated gas was flushed with the same flow rate into a gas bag. The photo-generated gas was quantitatively characterized using a Shimadzu GC 2014 coupled with thermal conductivity detector and molecular sieve 5A column.

**Table 1.** Chemical and physical properties of biodiesel wastewater

Index	Thai standard value	Fresh biodiesel wastewater	Pretreated biodiesel wastewater
Biochemical Oxygen Demand, BOD <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	≤ 60	124,000 – 238,500	42,000 – 92,000
Chemical Oxygen Demand, COD (mg.L <sup>-1</sup> )	≤ 400	118,220 – 146,878	60,815 – 96,600
Oil & grease (mg.L <sup>-1</sup> )	≤ 15	464 - 710	120 - 349

To quantify H<sub>2</sub> evolved, the external calibration curve of peak area versus moles of H<sub>2</sub> was applied.<sup>5a</sup> The liquid phase was then measured using these three parameters: COD, BOD and O&G. The measurements were followed the standard method for the examination of water and wastewater.<sup>11</sup>

### 3. Results & Discussion

#### 3.1 Property of biodiesel wastewater

According to Thai standard value of discharged wastewater, it was found that none of the fresh biodiesel wastewater properties listed in Table 1 can pass the standard.<sup>12</sup> Nevertheless, the acidification pretreatment had an influence on reducing BOD, COD and O&G. (see Table 1)

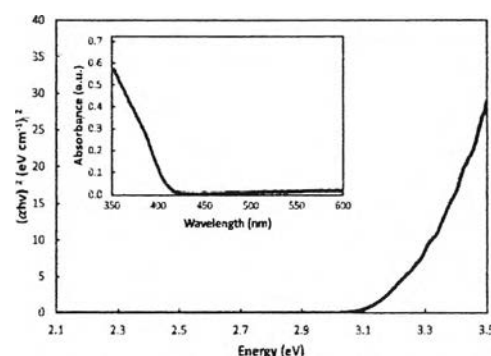
#### 3.2 Catalyst characterization

The calculated phase, crystallite sizes and anatase:rutile phase were presented in Table 2. The results were in accordance with a previous research.<sup>13</sup> The band gap energies were obtained from drawing tangent line on the curve of  $(h\nu - (\alpha h\nu)^2)$ . It was created by plotting  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy ( $h\nu$ ) which is shown in Figure 1. P25 band gap energy was also in agreement with a previous research.<sup>14</sup>

#### 3.3 Effect of catalyst loading

Since pure biodiesel wastewater could not be used to produce H<sub>2</sub>, the diluted biodiesel wastewater was then applied. The amount of P25 range 0.5 – 10 g.L<sup>-1</sup> was studied. 100 mL of 1:200 dilution ratio was placed in the reactor. The photocatalytic reaction was then performed for 4 h. It was found that with catalyst loading of 4 g.L<sup>-1</sup>, the maximum amount of H<sub>2</sub> evolution rate was 114 μmol.h<sup>-1</sup> and the percent removal of

BOD, COD and O&G of 21.9, 28.3 and 75.2, respectively as shown in Figure 2. When increasing the amount of P25 until 4 g.L<sup>-1</sup>, the amount of H<sub>2</sub> evolution rate was likely increased along with the removal efficiencies of all three parameters. Then, all of them were declined. It is presumably due to the agglomeration of catalysts. Besides, the catalysts tended to be collided because there were so many of them in a confine space.



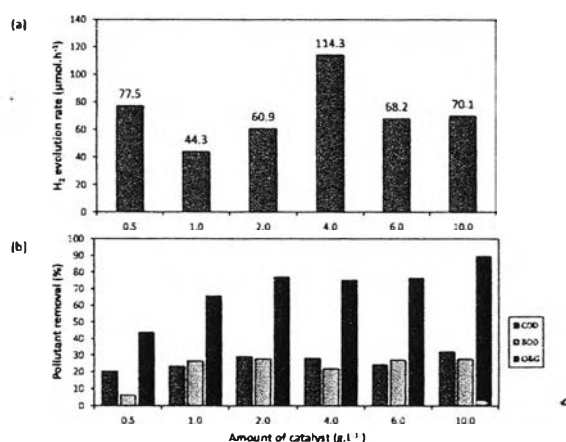
**Figure 1.** Tauc plot and UV-Visible absorbance (inset) of P25

#### 3.4 Effect of dilution ratio

A 0.40 g.L<sup>-1</sup> of P25 was utilized to study dilution ratio range 1:2 – 1:200. 100 mL of each dilution ratio was placed in the reactor and then illuminated UV light for 4 h. At dilution ratio of 1:3.3, H<sub>2</sub> evolution rate was 43 μmol.h<sup>-1</sup> and the percent removal of BOD, COD and O&G of 86.2, 35.9 and 85, respectively as shown in Figure 3. Even though, the highest amount of H<sub>2</sub> evolution rate was 114 μmol.h<sup>-1</sup> at the dilution ratio of 1:200. The removal efficiency was poorer than the dilution ratio of 1:3.3.

**Table 2.** Summarized of structural and optical properties P25

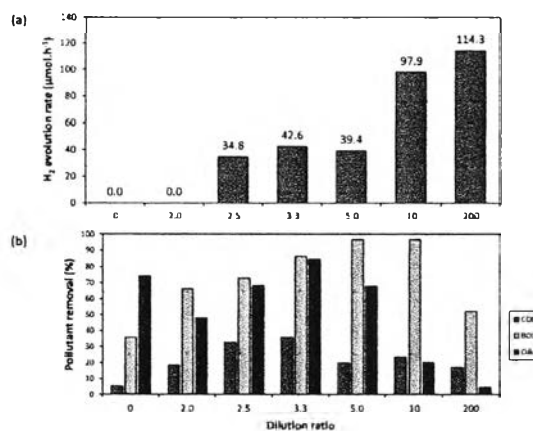
Catalysts	Phase and Crystallize size (nm)	Anatase:rutile ratio	Band gap (eV)	BET area ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_{mi}$ ( $\text{cc}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_{mc}$ ( $\text{cc}\cdot\text{g}^{-1}$ )
P25	24 (A), 35 (R)	85:15	3.26	51.8	0.02	0.24



**Figure 2.** Photocatalytic activity of P25 with varying catalyst loading (0.5-10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) on (a)  $\text{H}_2$  evolution rate (b) The removal of BOD, COD and O&G

It revealed that with the same amount of catalyst, the more biodiesel wastewater was diluted, the more  $\text{H}_2$  was generated. It might come from the fact that diluted solution has less organic pollutant. The steric effect that can cause the ability of reactants to absorb on the surface of catalyst is less. Thus, the organic pollutant can scavenge hole easily. Besides, pH also had an influence. The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of  $\text{TiO}_2$  is 5.8-6.0,<sup>6</sup> while pH of the diluted ratio of 1:0, 1:2, 1:2.5, 1:3.3, 1:5.0, 1:10 and 1:200 were around 2.4, 2.5, 2.5, 2.5, 2.6, 2.7 and 3.2. At acidic solution ( $\text{pH}<5$ ), the charges on  $\text{TiO}_2$  surface are positive charged whereas at basic solution, are negative charged.<sup>6</sup> Therefore, at dilution ratio of 1:200, it had less electrostatic repulsion between reactants in solution and  $\text{TiO}_2$  surface: meanwhile; the other dilution times were more acidic except dilution ratio of 1:10.

Furthermore, with diluted solution, the removal efficiencies were improved which it corresponded with the previous research which claimed that at dilution ratio of 1:5, the percent removal of COD was increased to 3.<sup>1, 15</sup> However, when the dilution ratio was more than 1:3.3, the removal efficiencies were fallen off, especially O&G. It was the disadvantage of having more basic solution of dilution ratio of 1:10 and 1:200. Acidity can help to create flocculation of oil droplets. Thus, being a little more of basicity could pull back the removal of oil in the solution.



**Figure 3.** Photocatalytic activity of P25 with varying dilution ratio (1:2 – 1:200) (a)  $\text{H}_2$  evolution rate (b) The removal of BOD, COD and O&G

According to the research work on  $\text{H}_2$  evolution from glycerol and water of Arai and co-workers, the  $\text{H}_2$  evolution rate from experimenting on uncalcined- $\text{TiO}_2$  without doping another catalyst was around  $3 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ .<sup>10</sup> Surprisingly, the evolved  $\text{H}_2$  from biodiesel wastewater in this condition

was higher than glycerol and water for 14 times. Therefore, H<sub>2</sub> can be generated from biodiesel wastewater which is considered as an industrial waste via photocatalytic oxidation.

#### 4. Conclusion

Both amount of used catalyst and dilution ratio had influences on H<sub>2</sub> production and wastewater remediation especially the latter one. According to the research, catalyst loading of 4 g.L<sup>-1</sup> and dilution ratio of 1:3.3 provided the best condition for this research. Even though the wastewater properties (BOD, COD and O&G) were not passed Thai standards. Nevertheless, photocatalytic oxidation not only can be used to generate H<sub>2</sub>, but to treat wastewater which is relatively productive.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF).

#### References

1. Veljković, V. B.; Stamenković, O. S.; Tasić, M. B., The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 40-60.
2. Srirangsan, A.; Ongwandee, M.; Chavalparit, O., Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process. *EnvironmentAsia* 2009, *2*, 15-19.
3. Jaruwat, P.; Kongjao, S.; Hunsom, M., Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management* **2010**, *51* (3), 531-537.
4. (a) Gombac, V.; Sordelli, L.; Montini, T.; Delgado, J. J.; Adamski, A.; Adami, G.; Cargnello, M.; Bernal, S.; Fornasiero, P., CuOx-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for H<sub>2</sub> production from ethanol and

glycerol solutions. *The Journal of Physical Chemistry A* 2010, *114*, 3916-3925; (b) Wang, Q.; Lian, J.; Bai, Y.; Hui, J.; Zhong, J.; Li, J.; An, N.; Yu, J.; Wang, F., Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO<sub>2</sub> with different crystal structures. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2015, *40*, 418-423.

5. (a) Chen, W.-T.; Chan, A.; Al-Azri, Z. H. N.; Dosado, A. G.; Nadeem, M. A.; Sun-Waterhouse, D.; Idriss, H.; Waterhouse, G. I. N., Effect of TiO<sub>2</sub> polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production in alcohol-water mixtures. *Journal of Catalysis* **2015**, *329*, 499-513; (b) Zhu, T.; Gao, S.-P., The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (21), 11385-11396.

6. Shimura, K.; Yoshida, H., Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (7), 2467.

7. (a) Nolan, N. T.; Seery, M. K.; Pillai, S. C., Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, *113* (36), 16151-16157; (b) Spurr, R. A.; Myers, H., Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical Chemistry* 1957, *29* (5), 760-761.

8. Wada, T.; Yamazoe, S. Measurement of band gap in compound semiconductors. *Application News No.A428* [online], November 2014, <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=5450e19acf57d7d61e8b45f4&assetKey=AS%3A272468059590658%401441972855613> (accessed September 29, 2016).

9. Jedsukontorn, T.; Meeyoo, V.; Saito, N.; Hunsom, M., Route of glycerol conversion and product generation via TiO<sub>2</sub>-induced photocatalytic oxidation in



the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal* 2015, 281, 252-264.

10. Arai, M.; Fujita, S.; Liu, R.; Yoshida, H., Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, 144, 41-45.

11. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater; Water Environment Federation, U.S. American Public Health Association: Washington, DC, 1999.

12. Pitakpoolsil, W.; Hunsom, M., Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2013, 44 (6), 963-971.

13. RSC Advancing the Chemical Sciences Home Page. <http://www.rsc.org/learn-chemistry> (accessed January 30, 2014).

14. Jedsukontorn, T.; Meeyoo, V.; Saito, N.; Hunsom, M., Effect of electron acceptors H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on the generated reactive oxygen species <sup>1</sup>O<sub>2</sub> and OH. in TiO<sub>2</sub>-catalyzed photocatalytic oxidation of glycerol. *Chinese Journal of Catalyst* 2016, 37, 1975-1981.

15. Hincapié-Mejía, G. M.; Ocampo, D.; Restrepo, G. M.; Marín, J. M., Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información tecnológica* 2011, 22 (2), 33-42.

# 2<sup>nd</sup> Green & Sustainable Chemistry CONFERENCE

14-17 MAY 2017  
Berlin, Germany

24 Mar 2017

Mali Hunsom  
Chulalongkorn University  
Department of Chemical Technology,  
Science, Chulalongkorn University  
Bangkok  
Thailand  
10330

**Date of Birth: 20 Dec 1975**  
**Passport Number: OF1027085**

Dear Mali Hunsom

## 2nd Green and Sustainable Chemistry Conference 2017

14-17 May 2017, Hotel Intercontinental Berlin, Germany

### INVITATION LETTER

The above event is due to take place at Hotel Intercontinental Berlin, Germany on 14-17 May 2017. We would like to extend an invitation for you to attend this important international event.

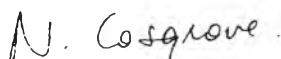
We would like to invite you to present your accepted abstract GREN2017\_0089 entitled Simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutants degradation from biodiesel wastewater by the photocatalytic oxidation via different crystal structures of TiO<sub>2</sub>

For further conference information please visit the conference website: <http://www.greensuschemconf.com/>

Please note: All delegates are responsible for the payment of their own registration fees, accommodation and travel expenses, and delegates will not be funded by the conference organisers. Delegates are also responsible for ensuring that they have adequate travel insurance in place.

If you wish to obtain more information, please do not hesitate to contact the Conference Project Lead, Nina Cosgrove +44 1865 843297 or via email: [n.cosgrove@elsevier.com](mailto:n.cosgrove@elsevier.com)

Yours sincerely,



Nina Cosgrove  
Senior Conference Project Lead  
Elsevier Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, OX5 1GB, UK



[P010]

**Simultaneous H<sub>2</sub> production and pollutants degradation from biodiesel wastewater by the photocatalytic oxidation via different crystal structures of TiO<sub>2</sub>**

P. Pansa-Ngat, M. Hunsom\*

*Chulalongkorn University, Thailand*

Currently, biodiesel is recognized as the alternative diesel fuel which can be used in a compression-ignition such as diesel engines, either in the pure form or blended with petroleum diesel. It is a safer/cleaner fuel than the fossil fuel-derived diesel because it has high flash point and emits a low level of SO<sub>2</sub>, hydrocarbons, particulates, polycyclic aromatic hydrocarbons and CO. Actually, biodiesel can be made from variety renewable resources such as plant oils, animal fats, used cooking oil via the tranesterification with alcohol in the presence of basic or acid catalyst. From this process, approximately 20 L of wastewater is generated for every 100 L biodiesel produced. In 2015, more than  $4.98 \times 10^6$  L/d of biodiesel was produced in Thailand, leading to the formation of at least 966,000 L/day wastewater. This wastewater contains various kinds of contaminants such as free fatty acids, glycerol, methanol, water and soap. This work was carried out to investigate the effect of the crystal structures of TiO<sub>2</sub> on the H<sub>2</sub> production efficiency simultaneously with the pollutant removal from biodiesel wastewater by the photocatalytic oxidation. The gas chromatography coupled with thermal conductivity detector was employed to measure the amount of produced H<sub>2</sub>. The parameters in wastewater including the biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and oil & grease were monitored both before and after the photocatalytic oxidation. The formation of reactive oxygen species (ROS) on the photocatalytic oxidation system was explored via the loss of specific scavengers. The preliminary results exhibited that simultaneous H<sub>2</sub> production and the pollutant removal cannot achieve via a fresh biodiesel wastewater, but it proceeds well with a wastewater with dilution of around 3.3 folds. The crystal structures of TiO<sub>2</sub> affected the type and quantity of generated ROS, which consequently affected importantly the rate of H<sub>2</sub> and pollutant removal.

Keywords: Photocatalytic oxidation, Titanium dioxide, Biodiesel wastewater, Hydrogen



## Poster Presentation Abstracts

September 13, 2018

PIII-016

**Photocatalytic Hydrogen Production with Simultaneous Biodiesel Wastewater Treatment Using Metal Decorated TiO<sub>2</sub>**Patsakol Prayoonpunratn<sup>1\*</sup>, Trin Jedsukontorn<sup>1</sup>, Mali Hunsom<sup>1,2</sup><sup>1</sup> *Fuel Research Center, Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*<sup>2</sup> *Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand**\*E-mail: Patsakol.P@student.chula.ac.th*

In a few decades, biodiesel has been widely used as an alternative energy. During the biodiesel production, large amount of wastewater is generated in wet washing process. Hence, this work aims to treat the biodiesel wastewater simultaneously with the production of hydrogen (H<sub>2</sub>) by the photocatalytic oxidation using different metal nanoparticles (Au, Pt, Pd and Ni) decorated on TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M/TiO<sub>2</sub>) prepared by sol immobilization method at metal content of 1 wt.%. The morphology and characteristics of all prepared M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were characterized by XRD, SEM-EDX, and UV-vis absorption spectroscopy. The photocatalytic reaction was carried out with a photocatalyst dosage of 4.0 g/L, a UV light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup> and an irradiation time of 4 h at ambient temperature (~30°C). The effect of metal type on the photocatalytic performance was evaluated in terms of amount of hydrogen production and the reduction of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), and oil & greases (O&G). Among all prepared photocatalysts, the Pt/TiO<sub>2</sub> exhibited the highest H<sub>2</sub> production rate (114.78 mmol/h) and COD, BOD and O&G were removed by 24.98%, 78.78% and 54.35%, respectively.

**Keywords:** Hydrogen production; Biodiesel wastewater; Photo-oxidation; Metal-decorated TiO<sub>2</sub>

## Photocatalytic hydrogen production with simultaneous biodiesel wastewater treatment using metal decorated TiO<sub>2</sub>

Patsakol Prayoonpunratn<sup>1\*</sup>, Trin Jedsukontorn<sup>1</sup>, Mali Hunsom<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Fuel Research Center, Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>2</sup> Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

\*E-mail: Patsakol.P@student.chula.ac.th

### Abstract:

In a past few decades, biodiesel has been widely used as an alternative energy. During the biodiesel production, large amount of wastewater is generated in wet washing process. Hence, this work aims to treat the biodiesel wastewater simultaneous with the production of hydrogen (H<sub>2</sub>) by the photocatalytic process using different metal nanoparticles (Au, Pt, Pd and Ni) decorated on TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M/TiO<sub>2</sub>) prepared by sol immobilization method at metal content of 1 wt.%. The morphology and characteristics of all prepared M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were characterized by XRD, SEM-EDX, and UV-vis absorption spectroscopy. The photocatalytic reaction for H<sub>2</sub> production rate and the reduction of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), and oil & greases was carried out with a photocatalyst dosage of 4.0 g/L, UV light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup> and irradiation time of 4 h at ambient temperature (~30°C). Among all prepared photocatalysts, the Pt/TiO<sub>2</sub> exhibited the highest H<sub>2</sub> production rate (114.78 mmol/h) and COD, BOD and O&G were removed by 24.98%, 78.78% and 54.35%, respectively.

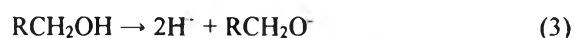
### 1. Introduction

Biodiesel energy is well-known as the promising alternative fuels because of its environmentally friendly, completely combustion, lower SO<sub>2</sub> emission and high energy efficiency.<sup>1</sup> Biodiesel can be produced commercially via a multi-step process including (i) transesterification reaction between free fatty acid (FFA) and methanol, (ii) separation of the biodiesel from glycerol and remained methanol, (iii) purification of the biodiesel by wet washing process, and (iv) elimination of remained water in the biodiesel.<sup>2</sup> The pollutant level of wastewater from the biodiesel washing process are greater than the acceptable values of industrial effluent standard in Thailand. Therefore, the biodiesel wastewater is required to treat before discharging into the environment.

Recently, several processes have been developed to treat the biodiesel wastewater such as adsorption process, chemical/

electrochemical process as well as the advanced oxidation process. Among all developed processes, one kind of advanced oxidation process known as the photocatalytic process is more interesting due to its potentially efficient and low-cost method. In addition, it is not only treat the wastewater but also simultaneously generate H<sub>2</sub>.<sup>3</sup> The catalysts used in the photocatalytic reaction are various kinds of semiconductors such as Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, TaNO, etc. During the process, they can absorb the light having the photon energy equal to or greater than the band gap energy. The electron (e<sup>-</sup>) will be excited from the valence band to the conduction band leaving behind the photogenerated hole (h<sup>+</sup>) in valence band. The production of H<sub>2</sub> is occurred when the conduction band edge potential is more negatively than H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> redox potential (0 V at

pH = 0), and the valence band edge potential is more positively than O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O redox potential (1.23 V at pH = 0), as shown in Eqs. (1)-(2).<sup>3</sup> Besides, the h<sup>+</sup> can react with the organic compounds in the wastewater for treating process, as shown in Eqs. (3)-(8).<sup>4</sup>



Currently, TiO<sub>2</sub> is widely used as photocatalyst in the photocatalytic process since it is less toxic, biological or chemical inertness, and low cost. However, it still has some drawbacks owing to its rapid e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> recombination rate and the small fraction of visible light absorption. Modification of TiO<sub>2</sub> has been recently proposed in several ways in order to address above-mentioned problems. For example, Wahab et al.<sup>5</sup> prolonged the charge carriers lifetime using different phases of TiO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub> production, Eskandarloo et al.<sup>6</sup> improved the visible light absorption by coupling TiO<sub>2</sub> with other semiconductors for removal of phenazopyridine. Patsoura et al.<sup>3</sup> decorated Pt onto TiO<sub>2</sub> in order to retard the e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> recombination rate for H<sub>2</sub> production and azo-dye degradation. Wang et al.<sup>7</sup> synthesized Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> hetero-junction as a photocatalyst for enhancement methyl orange photo-degradation. Pansa-Ngat et al.<sup>4</sup> produced H<sub>2</sub> and treated biodiesel wastewater simultaneously by using the co-presence of anatase and rutile phases of TiO<sub>2</sub>.

This work intended to study the effect of transition metal types decorated on TiO<sub>2</sub> for the H<sub>2</sub> production from biodiesel wastewater with simultaneous wastewater treatment.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Photocatalyst preparation

The utilized TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, Sigma Aldrich) was initially thermal treated in air at 400°C for 3 h. The metals including Au, Pt, Pd and Ni were decorated on the treated TiO<sub>2</sub> by sol immobilization method using NaBH<sub>4</sub> as the reducing agent at metal content of 1wt.%. To prepare Au/TiO<sub>2</sub>, 0.0399 g of tetrachloroauric acid trihydrate (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich) were dispersed in 20 mL deionized water at room temperature. Meanwhile, 1.98 g of treated TiO<sub>2</sub> was dispersed in 20 mL of deionized water under the stirring rate 300 rpm. Then, 1 mL of polyvinyl alcohol (PVA, Sigma Aldrich) was added in order to prevent agglomeration of metal. After that, the metal precursor was slowly added and followed by slowly dropping of 20 mL NaBH<sub>4</sub> (Loba Chemie). The suspension was continuously stirred for 24 h and then the resulting solid was obtained by vacuum filtration and washed with deionized water for several times until chloride ions were not detected in the washed water which can be tested by AgSO<sub>4</sub>. The obtained solid was dried in air at 65°C for 6 h. Finally, the Au/TiO<sub>2</sub> photocatalyst was activated by heat and chemical treatments under N<sub>2</sub> flow at 350°C for 3 h and H<sub>2</sub> flow at 350°C for 3 h, respectively.<sup>8</sup>

The similar procedure was repeated to prepare Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> and Ni/TiO<sub>2</sub> but using 0.0531 g of chloroplatinic acid hexahydrate (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich), 0.0340 g of palladium chloride (PdCl<sub>2</sub>, Sigma Aldrich) and 0.0835 g of nickel chloride hexahydrate (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich) as catalyst precursor, respectively.

### 2.2 Photocatalyst characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained from a D8 DISCOVER X-ray

diffractometer (Bruker) with scan rate of  $0.02^\circ$  per step and scan range  $2\theta = 10-90^\circ$ . The contents of decorated metal on  $\text{TiO}_2$  were investigated by JEOL JSM 6610LV scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) detector. The UV-vis absorbance spectra were analyzed over the wavelength range of 320-800 nm at room temperature on a Perkin Elmer Lambda 950 spectrophotometer.

### 2.3 Photocatalytic $\text{H}_2$ production with simultaneous wastewater treatment

The biodiesel wastewater collected from the Bangchak Corporation (Thailand) Public Company was primarily treated by sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Qrec) to pH around 1-2 in order to remove some contaminants by separation into 2 phases. The water-rich bottom layer called the pretreated biodiesel wastewater was slowly decanted from the oil-rich top layer. The photocatalytic  $\text{H}_2$  production with simultaneous wastewater treatment was carried out in a closed Pyrex glass photoreactor with stopped valves and on top quartz window. 150 mL of pretreated wastewater with diluted 3.3-fold was filled in a photoreactor and put in the middle of a UV-protected box. A 120-W UV high-pressure mercury lamp (RUV 533 BC) was used as the light source. The argon gas (Linde) was flushed at constant flow rate of 400 mL/min for an hour before the photocatalytic reaction was illuminated under the condition of a photocatalyst dosage of 4.0 g/L, UV light intensity of  $5.93 \text{ mW/cm}^2$ , reaction time of 4 h and constant stirring rate of 400 rpm.<sup>4</sup> The

$\text{H}_2$  evolution rate was evaluated by gas chromatography (Shimadzu GC2014) equipped with a thermal conductivity detector and molecular sieve 5A packed column. The properties of wastewater were analyzed in terms of the removal percentage of the chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), and oil & grease, according to the standard method.<sup>9</sup>

## 3. Results & Discussion

### 3.1 Properties of biodiesel wastewater

The fresh biodiesel wastewater showed a weak acid (pH  $\sim 4.71$ ) and high COD, BOD and oil & grease level of around 86217, 684 and 773 mg/L, respectively, due to high content of glycerol, methanol, soap/catalyst and the remained free fatty acids (FFAs).<sup>10</sup> The COD, BOD and oil & grease level were slightly reduced after acidic pretreatment by  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . However, it still exhibited a higher COD, BOD and oil & grease level than the acceptable standard as shown in Table 1.

### 3.2 Characterization of M/ $\text{TiO}_2$

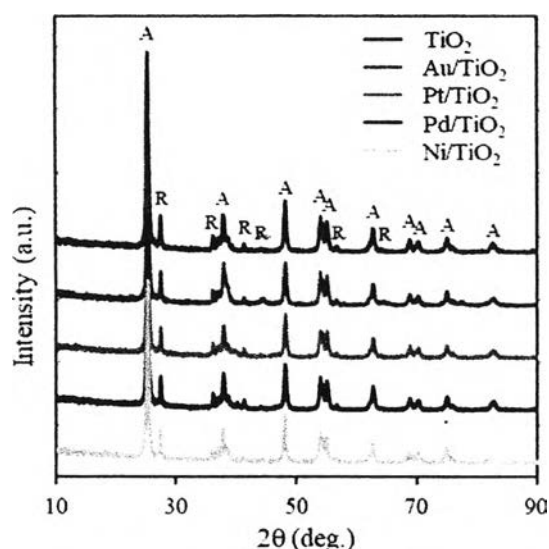
The XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  and M/ $\text{TiO}_2$  photocatalysts are shown in Figure 1. Both  $\text{TiO}_2$  and M/ $\text{TiO}_2$  exhibited the main characteristic peaks of anatase (101) phase at  $25.3^\circ$  and rutile (110) phase at  $27.4^\circ$ . The anatase fraction and crystallite size of parent  $\text{TiO}_2$  and as-prepared M/ $\text{TiO}_2$  were calculated by the Spurr's equation and the Scherrer's equation as shown in Table 2. It showed that the all M/ $\text{TiO}_2$  exhibited almost similar anatase content in comparison with

**Table 1.** Properties of the biodiesel wastewater.

Property	Thai standard	Fresh wastewater	Pretreated wastewater <sup>a</sup>	Treated wastewater <sup>b</sup>
pH	5.5-9.0	4.71 $\pm$ 0.01	2.32 $\pm$ 0.01	3.28 $\pm$ 0.13
COD (mg/L)	$\leq$ 400	86,217 $\pm$ 4,206	80,142 $\pm$ 1,300	19,335 $\pm$ 4,940
BOD (mg/L)	$\leq$ 60	684 $\pm$ 72	237 $\pm$ 75	26 $\pm$ 20
Oil & Grease (mg/L)	$\leq$ 15	773 $\pm$ 112	365 $\pm$ 60	218 $\pm$ 48

<sup>a</sup>Biodiesel wastewater pretreated by sulfuric acid.

<sup>b</sup>Biodiesel wastewater with 3.3-fold dilution treated by the photocatalytic reaction via Pt/ $\text{TiO}_2$

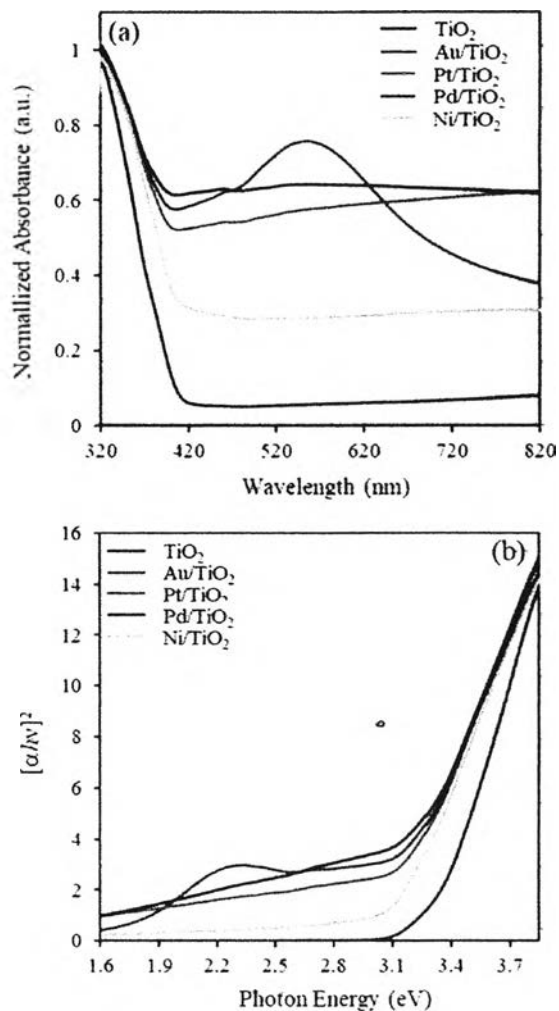


**Figure 1.** XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> and M/TiO<sub>2</sub> (M = Au, Pd, Pt and Ni) photocatalysts.

the parent TiO<sub>2</sub> suggesting that the decorated metal did not modify the phase composition of TiO<sub>2</sub>. The Au, Pt, Pd or Ni diffraction peaks were not found in the XRD pattern of Au/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> and Ni/TiO<sub>2</sub> due to the fact that the small metal content was decorated, or it might be incorporated into the TiO<sub>2</sub> lattice.

The entire quantity of decorated metals on the TiO<sub>2</sub> was detected via the SEM-EDX. As shown in Table 2, the actual metal content onto the TiO<sub>2</sub> was around 1.0 wt.%, which was near the set value.

Figure 2(a) shows the UV-visible absorption spectra of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts over a wavelength of 320-820 nm. All photocatalysts were able to absorb light at the wavelength lower than 400 nm, corresponding to the UV light region. Under the visible light region ( $\lambda > 400$  nm), the Au/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and the Pd/TiO<sub>2</sub> showed



**Figure 2.** (a) UV-vis spectra and (b) Tauc's plot of the TiO<sub>2</sub> and M/TiO<sub>2</sub> (M = Au, Pt, Pd and Ni) photocatalysts.

intense broad absorption band, suggesting that the Au, Pt and Pd metal can improve the visible light absorption of TiO<sub>2</sub> due to the localized surface plasmon resonance effect (LSPR) in the metal nanoparticles structure.<sup>8</sup> Tauc's plot of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts are reported in Figure 2(b). It was plotted  $(\alpha h\nu)^n$  against the photon energy

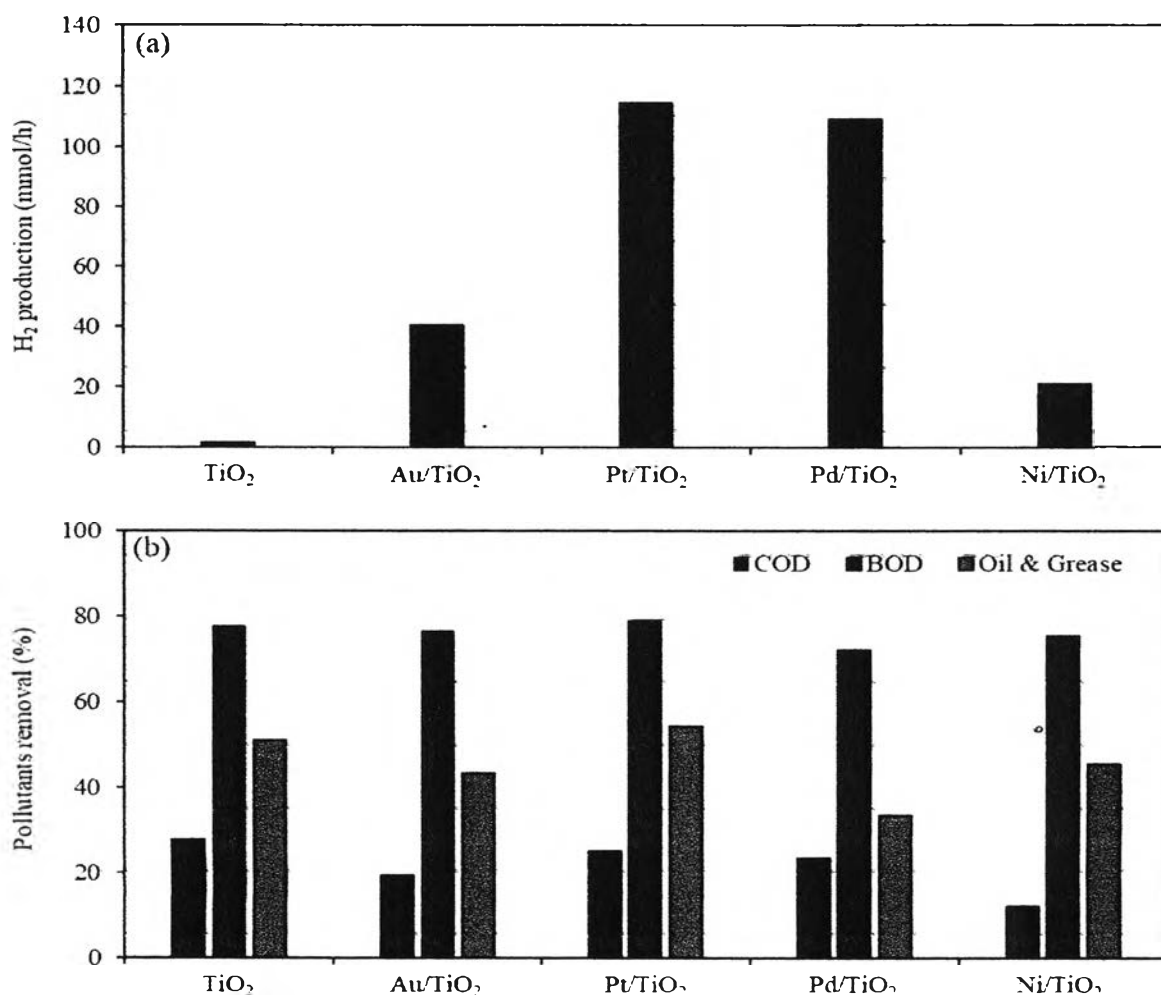
**Table 2.** Properties of the photocatalysts.

Type of photocatalyst	Anatase Content (%) <sup>a</sup>	Crystallite size (nm) <sup>b</sup>	Actual loading (%wt.) <sup>c</sup>	Band gap energy (E <sub>g</sub> , eV)
TiO <sub>2</sub>	83.83	36.4	-	3.32
Au/TiO <sub>2</sub>	83.77	37.3	1.16	3.04
Pt/TiO <sub>2</sub>	83.63	37.1	1.06	3.10
Pd/TiO <sub>2</sub>	83.71	37.3	0.92	3.06
Ni/TiO <sub>2</sub>	83.52	35.2	0.92	3.12

<sup>a</sup>Calculated from the Spurr's equation.

<sup>b</sup>Calculated from the Scherrer's equation.

<sup>c</sup>From SEM-EDX.



**Figure 3.** (a) H<sub>2</sub> production and (b) Pollutant removal level using M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts at 3.3-fold dilution biodiesel wastewater, a photocatalyst dosage of 4.0 g/L, UV light intensity of 5.93 mW/cm<sup>2</sup>, irradiation time 4 h and a constant stirring rate of 400 rpm.

( $h\nu$ ), where  $\alpha$  is the optical absorption coefficient determined from the obtained absorbance,  $h\nu$  is the energy of the incident photons and  $n$  is the nature of the electronic transition (equal to  $\frac{1}{2}$  for direct band gap of TiO<sub>2</sub> in anatase-rutile mixture phase). The band gap energy ( $E_g$ ) values were obtained by drawing the tangent line to the x-axis and the obtained values are shown in Table 2. The decorated metal on TiO<sub>2</sub> slightly decreased the  $E_g$  values, resulting from the incorporated metal into the TiO<sub>2</sub> lattice leading to transition of the electronic energy level.

### 3.3 H<sub>2</sub> production with simultaneous wastewater treatment

The H<sub>2</sub> production with simultaneous wastewater treatment via the different

M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were studied as shown in Figure 3. It can be seen that the photocatalytic activity for H<sub>2</sub> production was ranked in order Pt/TiO<sub>2</sub> > Pd/TiO<sub>2</sub> > Au/TiO<sub>2</sub> > Ni/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> with the H<sub>2</sub> production rate of 114.78, 109.45, 40.57, 21.08 and 1.72 mmol/h, respectively. As expected, the decoration of metals increased the photocatalytic activity due to their serving as electron sinks and then suppressing an  $e^-h^+$  recombination. The Pt/TiO<sub>2</sub> exhibited the highest H<sub>2</sub> production rate due to its highest work function. The work function of Pt equal to 5.7 eV, while Pd, Au, Ni and TiO<sub>2</sub> are values of 5.6, 5.3, 5.02 and 4.2 eV, respectively.<sup>11</sup> The metal nanoparticles with a higher relative work function than TiO<sub>2</sub> can form higher Schottky barriers, therefore

decreasing an  $e^-h^+$  recombination and stimulating the photocatalytic activities for  $H_2$  production. In term of wastewater treatment, the percentage removal of COD, BOD and oil & grease level was displayed in Figure 3(b). Unfortunately, the M/TiO<sub>2</sub> seem not to be significantly affected on the pollutant degradation in biodiesel wastewater. It might be explained that the transition metal can catalyze the organic radicals to form the other organic molecules which were accounted to the COD, BOD and oil & grease level.<sup>12</sup> Accordingly, the COD, BOD and oil & grease removal on Pt/TiO<sub>2</sub> was around 24.98%, 78.78% and 54.35%, respectively.

#### 4. Conclusion

The effect of decorated metal types on TiO<sub>2</sub> photocatalyst was investigated in the application of  $H_2$  production with simultaneous biodiesel wastewater treatment. The decorated metal can significantly improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> measured in terms of  $H_2$  production but affected insignificantly the treatment efficiency of biodiesel wastewater. Pt/TiO<sub>2</sub> exhibited the highest  $H_2$  production rate (114.78 mmol/h) from 3.3-fold diluted biodiesel wastewater with the percentage removal of COD, BOD and oil & grease around 24.98%, 78.78% and 54.35%, respectively.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank the Bangchak Petroleum PLC., for samples and materials, and the TRF-CHE Research Career Development Grant (RSA5980015) and the CU Graduate School Thesis Grant, Chulalongkorn University and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology.

#### References

1. Taufiq-Yap, Y. H.; Lee, H. V.; Yunus, R.; Juan, J. C., *Chem. Eng. J.* **2011**, *178*, 342-347.

2. Veljković, V. B.; Stamenković, O. S.; Tasić, M. B., *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *32*, 40-60.
3. Patsoura, A.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., *Appl. Catal. B: Environmental* **2006**, *64* (3-4), 171-179.
4. Pansa-Ngat, P.; Jedsukontorn, T.; Hunsom, M., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *78*, 386-394.
5. Wahab, A.; Ould-Chikh, S.; Meyer, K.; Idriss, H., *J. Catal.* **2017**, *352*, 657-671.
6. Eskandarloo, H.; Badiiei, A.; Behnajady, M. A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (19), 7847-7855.
7. Wang, C.; Tan, C.; Lv, W.; Zhu, G.; Wei, Z.; Zhang, K. H.; He, W., *Mater. today chem.* **2018**, *8*, 36-41.
8. Jedsukontorn, T.; Saito, N.; Hunsom, M., *J. Mol. Catal.* **2017**, *432*, 160-171.
9. Asia, W. E. P. i. Industrial Effluent Standard in Thailand. [http://www.wepa-db.net/policies/law/thailand/std\\_industrial.htm](http://www.wepa-db.net/policies/law/thailand/std_industrial.htm) (accessed 7 July).
10. Jaruwat, P.; Pitakpoolsil, W.; Hunsom, M., *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33* (7), 2090-2096.
11. Al-Azri, Z. H.; Chen, W.-T.; Chan, A.; Jovic, V.; Ina, T.; Idriss, H.; Waterhouse, G. I., *J. Catal.* **2015**, *329*, 355-367.
12. Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K., *Chem. rev.* **1994**, *94* (2), 519-564.



Chulalinet



3 0021 01385824 6

12

