

ทงศ์กัต์ สุขเกษม : การผลิตไฮโดรเจนสีเขียวด้วยโฟโตคะตะไลซิส (GREEN HYDROGEN PRODUCTION BY PHOTOCATALYSIS)

อาจารย์ที่ปรึกษา : อ.ดร.สุพรรณิ จันท์ภิรมณ์, 111 หน้า

คำสำคัญ : การผลิตไฮโดรเจนสีเขียว; กลไกการแยกน้ำ; การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง; เครื่องปฏิกรณ์แบบแผง; การวิเคราะห์เชิงเทคนิค-เศรษฐศาสตร์;  $(\text{TiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ; แบบจำลองคลัสเตอร์; DFT และ TD-DFT

ปัจจุบัน การแยกน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalytic water splitting) ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในฐานะวิธีการผลิตไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) อย่างยั่งยืน อย่างไรก็ตาม งานวิจัยส่วนใหญ่ยังคงจำกัดการทดสอบภายใต้เครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงแบบกะ (batch photoreactor) ซึ่งไม่สอดคล้องกับแนวทางการประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมที่มุ่งเน้นกระบวนการแบบต่อเนื่อง ดังนั้นวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จึงมุ่งออกแบบและพัฒนากระบวนการแยกน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบต่อเนื่องในระดับห้องปฏิบัติการ โดยบูรณาการองค์ความรู้ด้านการออกแบบกระบวนการเชิงวิศวกรรมกระบวนการ การทดลอง การคำนวณเชิงทฤษฎี ตลอดจนการวิเคราะห์เชิงเทคนิค-เศรษฐศาสตร์และสิ่งแวดล้อม

การออกแบบกระบวนการระดับห้องปฏิบัติการมุ่งเน้นการสร้างเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงแบบแผงต่อเนื่อง (panel photoreactor) ร่วมกับการออกแบบหน่วยประกอบอื่น ได้แก่ หน่วยทำบริสุทธิ์ก๊าซ  $\text{H}_2$  และระบบควบคุมอัตโนมัติ โดยคำนึงถึงมาตรฐานความปลอดภัย เนื่องจากการทดสอบหน่วยทำบริสุทธิ์  $\text{H}_2$  หากมีความเข้มข้นสูงอาจมีความเสี่ยง วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงจำกัดขอบเขตการทดลองไว้ที่การทดสอบต้นแบบโดยไม่ปนก๊าซ  $\text{H}_2$  (ทดสอบเฉพาะระบบ) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงแบบแผงต่อเนื่องถูกทดสอบการทำงานเชิงปฏิบัติจริงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  และ  $2\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$  ภายใต้แหล่งกำเนิดแสง UVA-LED LED และแสงแดดธรรมชาติ ทั้งในสภาวะที่มีและไม่มีสารเอื้อต่อปฏิกิริยา (เมทานอล) ผลการทดสอบพบว่า ภายใต้สภาวะที่ไม่มีเมทานอล อัตราการผลิต  $\text{H}_2$  เท่ากับ  $0.51 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$  ( $\text{TiO}_2$  ภายใต้แสง UVA-LED ที่  $25^\circ\text{C}$ ) ขณะที่ภายใต้สภาวะที่มีเมทานอล  $10\% \text{v/v}$  ( $2\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ) พบอัตราการผลิตสูงสุดที่  $486.94$   $358.25$  และ  $333.82 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$  สำหรับแสง UVA-LED LED และแสงแดดธรรมชาติ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงแบบกะพบว่าเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงแบบแผงต่อเนื่องให้ประสิทธิภาพเหนือกว่า เนื่องจากเอื้อต่อการถ่ายเทมวลผลิตภัณฑ์ออกจากระบบ ลดการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และสะท้อนศักยภาพของกระบวนการในระดับอุตสาหกรรมในอนาคต

ในส่วนการคำนวณเชิงทฤษฎี ได้ประยุกต์ใช้เคมีควอนตัมเพื่ออธิบายกลไกการแยกน้ำทั้งในเส้นทาง 2 และ 4 อิเล็กตรอน โดยศึกษาครอบครัวตั้งแต่เส้นทางปฏิกิริยา สมบัติเชิงอุณหพลศาสตร์

และจลนพลศาสตร์ โดยให้ความสำคัญกับอิทธิพลของการแปลงพลังงานแสงเป็นความร้อน และความยาวคลื่นของรังสีที่ฉาย ตัวแบบคลัสเตอร์  $[(\text{TiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ถูกใช้ในการศึกษาการกระตุ้นด้วยแสงและการผ่อนคลายพลังงานแบบไม่แผ่รังสี นำไปสู่การแตกพันธะและการไอโซเมอไรเซชัน การคำนวณ DFT/B3LYP/TZVP สำหรับสถานะพื้น ( $S_0$ ) และ TD-DFT/B3LYP/TZVP สำหรับสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ถูกนำมาใช้ในการสร้างพื้นผิวพลังงานศักย์ (PESs) ขณะที่ทฤษฎีสถานะทรานซิชัน (TST) ถูกประยุกต์เพื่อคำนวณสมบัติเชิงอุณหพลศาสตร์และจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ผลการคำนวณบ่งชี้ว่าการแตกตัวของโมเลกุล  $2\text{H}_2\text{O}$  บนคลัสเตอร์  $(\text{TiO}_2)_2$  สามารถเกิดขึ้นด้วยพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำหรือแทบไม่มีอุปสรรค ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เส้นทาง 2 อิเล็กตรอน ได้แก่  $\text{H}_2\text{O}_2$  และ  $\text{H}_2$  สำหรับเส้นทาง 4 อิเล็กตรอน ได้แก่  $\text{O}_2$  และ  $2\text{H}_2$  ที่น่าสนใจคือ การกระตุ้นด้วยรังสีใกล้อินฟราเรดสามารถเหนี่ยวนำการเกิด  $\text{H}_2$  โมเลกุลที่สองบน PES ของ  $S_1$  โดยแทบไม่ต้องเอาชนะอุปสรรคพลังงาน ในขณะที่บน  $S_0$  PES ยังคงมีอุปสรรคปานกลาง การวิเคราะห์เชิงอุณหพลศาสตร์แสดงให้เห็นว่าการถ่ายโอนพลังงานจากกระบวนการไดออกซิเจนเนชันไปยังกระบวนการไฮโดรจีเนชัน สามารถขับเคลื่อนเส้นทางการผลิต  $\text{H}_2$  ที่มีความเป็นไปได้สูงที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนการวิเคราะห์เชิงจลนพลศาสตร์ชี้ให้เห็นขั้นตอนกำหนดอัตรา (rate-limiting step) ของกลไก

ท้ายที่สุด การวิเคราะห์เชิงเทคนิค-เศรษฐศาสตร์ และสิ่งแวดล้อม ให้ข้อมูลว่าต้นทุนการผลิต  $\text{H}_2$  อยู่ที่ประมาณ 46 USD/kg  $\text{H}_2$  พร้อมพลังงานสะสมต่อหน่วย 364 MJ/kg  $\text{H}_2$  และการปล่อยก๊าซเรือนกระจก 5 kg  $\text{CO}_{2\text{eq}}$ /kg  $\text{H}_2$  ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม (แหล่งกำเนิดแสง LED และตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/ $\text{TiO}_2$ ) ซึ่งถือว่าค่าต้นทุนยังสูงเนื่องจากค่าไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) หากสามารถใช้พลังงานไฟฟ้าจากโซลาร์เซลล์ร่วมด้วยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางเลือกที่มีต้นทุนต่ำลงได้จะสามารถเพิ่มความเป็นไปได้และศักยภาพการแข่งขันของกระบวนการในเชิงพาณิชย์ โดยภาพรวมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมนั้นถือว่ามีความเหมาะสมในการนำไปใช้จริง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2568

ลายมือชื่อนักศึกษา ทณศักดิ์ สุขเกษม  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา คุณศรี จันทร์วิเศษ  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม คุณ ก  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม คุณ อธิวัฒน์

TANONGSAK SUKKASEM : GREEN HYDROGEN PRODUCTION BY PHOTOCATALYSIS.

THESIS ADVISOR : SUPUNNEE JUNPIROM, Ph.D., 111 PP.

Keywords : Green hydrogen production; water splitting mechanism; photocatalysis; panel photoreactor; techno-economic analysis;  $(\text{TiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ; cluster model; DFT and TD-DFT

At present, photocatalytic water splitting has attracted widespread attention as a sustainable pathway for hydrogen ( $\text{H}_2$ ) production. However, most studies remain limited to batch photoreactor systems, which are inconsistent with the industrial trend toward continuous processes. Therefore, this dissertation aims to design and develop a continuous photocatalytic water splitting process at the laboratory scale by integrating knowledge of process engineering design, experimental investigation, theoretical calculations, as well as techno-economic and environmental analysis.

The laboratory-scale process design focused on the development of a continuous panel photoreactor, together with auxiliary units such as an  $\text{H}_2$  purification unit and an automated control system, while considering safety standards. Since testing the purification unit with high  $\text{H}_2$  concentrations involves safety risks, this dissertation restricted the scope to prototype testing without the direct feed of concentrated  $\text{H}_2$  (system-only operation). The panel photoreactor prototype was experimentally tested using  $\text{TiO}_2$  and 2%Pt/ $\text{TiO}_2$  photocatalysts under UVA-LED, LED, and natural sunlight irradiation, with and without methanol as a sacrificial agent. The results revealed that, under methanol-free conditions, the  $\text{H}_2$  production rate was  $0.51 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$  ( $\text{TiO}_2$ , UVA-LED, 25 °C). In contrast, with 10% v/v methanol (2%Pt/ $\text{TiO}_2$ ), the maximum  $\text{H}_2$  production rates were 486.94, 358.25, and 333.82  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$  under UVA-LED, LED, and natural sunlight, respectively. Compared to the conventional batch photoreactor, the continuous panel photoreactor demonstrated superior performance, as it facilitated efficient mass transfer of products, suppressed recombination, and highlighted the potential for industrial-scale applications in the future.

The theoretical study employed quantum chemical calculations to elucidate the reaction mechanisms of photocatalytic water splitting along both two-electron and four-electron pathways, covering reaction pathways, thermodynamic properties, and kinetics. Special attention was given to photo-to-thermal energy conversion and the influence of irradiation wavelength. A cluster model,  $[(\text{TiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , was adopted to

investigate photoexcitation and non-radiative relaxation processes, leading to bond cleavage and isomerization. DFT/B3LYP/TZVP was applied for the ground state ( $S_0$ ) and TD-DFT/B3LYP/TZVP for the excited state ( $S_1$ ) to construct potential energy surfaces (PESs). Transition State Theory (TST) was further employed to evaluate thermodynamic and kinetic parameters. The results indicated that dissociation of  $2\text{H}_2\text{O}$  on the  $(\text{TiO}_2)_2$  cluster can proceed with low or negligible energy barriers, yielding two-electron products ( $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$ ) and four-electron products ( $\text{O}_2$  and  $2\text{H}_2$ ). Remarkably, near-infrared excitation enabled the formation of a second  $\text{H}_2$  molecule on the  $S_1$  PES with almost no barrier, whereas the  $S_0$  PES exhibited moderate barriers. Thermodynamic analysis showed that energy transfer from deoxygenation to dehydrogenation processes can drive a feasible low-temperature  $\text{H}_2$  production pathway, while kinetic analysis identified the rate-limiting step of the mechanism.

Finally, techno-economic and environmental assessments revealed an estimated  $\text{H}_2$  production cost of  $\sim 46$  USD/kg  $\text{H}_2$ , with a cumulative energy demand of 364 MJ/kg  $\text{H}_2$  and greenhouse gas emissions of 5 kg  $\text{CO}_{2\text{eq}}$ /kg  $\text{H}_2$  under optimized operating conditions (LED irradiation and 2%Pt/ $\text{TiO}_2$  catalyst). Although the production cost remains high, primarily due to electricity consumption and platinum catalyst expenses, the integration of solar-derived electricity and low-cost alternative catalysts could significantly enhance the feasibility and competitiveness of the process. Overall, the proposed system demonstrates promising energy and environmental performance, indicating strong potential for future practical applications.

School of Chemical Engineering  
Academic Year 2025

Student's Signature Tanongsak Sukkasem  
Advisor's Signature SUPUNEE J.  
Co-Advisor's Signature K. Sapanb  
Co-Advisor's Signature Theeranun Dittanon