

ผลของขนาดผลึกต่อความบกพร่องที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของไททาเนีย
ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล

นางสาววิลาสินี คงสืบชาติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF CRYSTALLITE SIZE ON THE SURFACE DEFECT OF TITANIA PREPARED
VIA SOLVOTHERMAL SYNTHESIS

Miss Wilasinee Kongsuebchart

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University


Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

500336

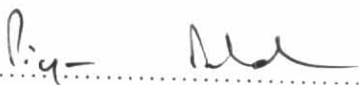
Thesis Title EFFECT OF CRYSTALLITE SIZE ON THE SURFACE DEFECT OF
 TITANIA PREPARED VIA SOLVOTHERMAL SYNTHESIS
By Miss Wilasinee Kongsuebchart
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Piyasan Prasertdam, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree



.....Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing)


THESIS COMMITTEE

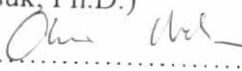

.....Chairman
(Associate Professor Ura Pancharoen, D.Eng.Sc.)


..... Thesis Advisor
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.)


..... Thesis Co-Advisor
(Professor Milan Hronec, D.Sc.)


..... Member
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)


..... Member
(Akawat Sirisuk, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Okorn Mekasuwandumrong, D.Eng)

วิลาสินี คงสืบชาติ: ผลของขนาดผลึกต่อความบกพร่องที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (EFFECT OF CRYSTALLITE SIZE ON THE SURFACE DEFECT OF TITANIA PREPARED VIA SOLVOTHERMAL SYNTHESIS) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษา (ร่วม) ศ.ดร.มิลาน ฮอนเนต, 151 หน้า

วิทยานิพนธ์นี้ ศึกษาผลของขนาดผลึกไทเทเนียมที่มีต่อความบกพร่องที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล สำหรับปฏิกิริยาการย่อยสลายซึ่งถูกเร่งด้วยแสงของเอทิลีน ในการพิสูจน์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการ ศึกษาโดยใช้การวัดพื้นที่ผิว การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ การส่องผ่านด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน/การวัดการกระจายตัวของโลหะ การส่องกราดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ และการดูดซับด้วยไฮโดรเจน ผลการศึกษาพบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขนาดผลึกของไทเทเนียม เมื่อขนาดผลึกของไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจาก 9 นาโนเมตร ถึง 15 นาโนเมตร ส่งผลให้ความบกพร่องบนพื้นผิวของไทเทเนียมเพิ่มขึ้น ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ทำการศึกษาพฤติกรรมความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับไทเทเนียม พร้อมทั้งศึกษาเปอร์เซ็นต์โคบอลต์ที่เหมาะสมบนตัวรองรับไทเทเนียม (5 10 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของโคบอลต์) สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์-โทรป หรือ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (ที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 10/1) พบว่าค่าความสามารถในการรีดิวซ์ และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับไทเทเนียมเพิ่มขึ้น สำหรับตัวรองรับไทเทเนียมที่มีขนาดเพิ่มขึ้น และสำหรับเปอร์เซ็นต์โคบอลต์บนตัวรองรับไทเทเนียมที่เหมาะสมที่สุด คือ 10 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาว ที่มีจำนวน คาร์บอน 2-5 อะตอม เกิดมากขึ้นเมื่อเพิ่มขนาดของไทเทเนียมที่ใช้เป็นตัวรองรับ

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... *วิลาสินี คงสืบชาติ*.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *ปิยะสาร ประเสริฐธรรม*.....

ปีการศึกษา.....2550..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *X. Kraun*.....

##4671849921: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: CRYSTALLITE SIZE/ SURFACE DEFECT/ PHOTOCATALYTIC/
Co/TiO₂/ CHEMISORPTION/ COBALT DISPERSION

WILASINEE KONGSUEBCHART: EFFECT OF CRYSTALLITE SIZE ON
THE SURFACE DEFECT OF TITANIA PREPARED VIA
SOLVOTHERMAL SYNTHESIS. THESIS ADVISOR: PIYASAN
PRASERTHDAM, Dr.Ing., THESIS CO-ADVISOR: MILAN HRONEC,
Ph.D., 151 pp.

This thesis is aimed to investigate the dependence of crystallite size of titania on the surface defect on titania synthesized by solvothermal method for photocatalytic decomposition of ethylene. The characteristics of all the prepared catalysts were characterized using BET surface area, X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), temperature programmed reduction (TPR), and hydrogen chemisorption. It was found that photocatalytic activity strongly depended on the crystallite size of titania. Increasing the titania crystallite size from 9 to 15 nm resulting in higher amount of surface defect on titania hence the photocatalytic activities increased. In addition, the catalytic behaviors of various TiO₂-supported cobalt catalysts (5, 10, 15 and 20 wt% cobalt loadings) for Fischer-Tropsch synthesis or CO hydrogenation at (H₂/CO = 10/1) was also studied. It is revealed that catalyst reducibilities and activities of Co/TiO₂ catalysts increased with increasing crystallite size of titania supports. The appropriate cobalt loading was determined to be 10 wt%. Moreover, the selectivities for long chain hydrocarbons were substantially increased with increasing the crystallite size of titania supports.

Department.....Chemical Engineering...	Student's signature.....	<i>Wilasinee Kongsuebchart</i>
Field of study...Chemical Engineering...	Advisor's signature.....	<i>Piyasan Praserttham</i>
Academic year.....2007.....	Co-Advisor's signature.....	<i>Milan Hronec</i>

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude and appreciation to her advisor, Professor Dr. Piyasan Prasertdam for his invaluable guidance, providing value suggestions and his kind supervision throughout this study. In addition, she is also grateful to Assoc.Professor Ura Pancharoen, as the chairman, Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit, Dr. Akawat Sirisuk and Assistant Professor Dr. Okorn Mekasuwandumrong as the member. Special thanks and appreciation to Assistant Professor Dr. Joongjai Panpranot and Professor Milan Hronec for their kind supervision this thesis and as the co-advisor of the thesis committee.

The financial supports from the Commission on Higher Education Ministry of Education Thailand, the Graduate School of Chulalongkorn University, the National Research Council of Thailand (NRCT), the Thailand Reserch Fund (TRF), Thailand Japan Technology Transfer Project (TJTTP-JBIC) and Nakhon Ratchasima Rajabhat University are also gratefully acknowledged.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit, Dr. Choowong Chaisuk, Assistant Professor Dr. Okorn Mekasuwandumrong, Dr. Chairit Satayaprasert, Dr. Soipatta Soisuwan, Mr. Kongkeit Suriye, Mr. Piyawat Supphasrironjaroen, Miss Kamonchanok Pansanga, Miss Kanokwanng Poomputsa and many friends in the petrochemical laboratory who always provide the encouragement and co-operate along the thesis study.

Most of all, the author would like to express her greatest gratitude to her parents and her family who always pay attention to her all the times for suggestions, support and encouragement.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	7
2.1 Titania catalysts.....	7
2.2 Titania-supported cobalt catalysts.....	18
III THEORY.....	21
3.1 Titanium (Ti)	21
3.2 Titanium (IV) oxide.....	22
3.3 Preparation procedure catalysts.....	25
3.3.1 Precipitation method.....	25
3.3.2 Sol-gel method.....	26
3.3.3 Hydrothermal method.....	26
3.3.4 Glycothermal and solvothermal method.....	29
3.4 Single crystal.....	29
3.4.1 Growth techniques.....	30
3.4.2 Physical properties.....	30
3.5 Photocatalytic process.....	31
3.6 The main factors involved in photocatalytic process.....	33
3.6.1 Photocatalyst.....	34
3.7 Fischer-Tropsch synthesis.....	36
3.8 Cobalt.....	39
3.8.1 General.....	39
3.8.2 Physical Properties.....	40
3.8.3 Cobalt Oxides.....	43

CHAPTER	page
3.9 Co-based Catalysts.....	43
3.9.1 Co-Titanate Formation.....	44
IV EXPERIMENTS.....	45
4.1 Chemicals.....	45
4.2 Equipment.....	46
4.2.1 Autoclave reactor.....	46
4.2.2 Temperature program controller.....	46
4.2.3 Electrical furnace (Heater).....	47
4.2.4 Gas controlling system.....	47
4.2.5 Photocatalytic Reactions.....	47
4.2.6 CO hydrogenation.....	50
4.3 Preparation of catalyst.....	54
4.3.1 Preparation of titania.....	54
4.3.2 Cobalt loading.....	55
4.4 Characterization.....	55
4.4.1 X-ray diffraction spectroscopy(XRD).....	55
4.4.2 Scanning electron microscopy (SEM)	55
4.4.3 Transmission Electron Microscope (TEM).....	56
4.4.4 Surface area measurement.....	56
4.4.5 Temperature programmed reduction (TPR).....	56
4.4.6 Hydrogen chemisorption	57
4.4.7 Temperature programmed desorption.....	57
4.4.8 Electron spin resonance spectroscopy	58
V RESULTS AND DISCUSSION.....	59
5.1 Formation of Titanium (IV) oxide.....	59
5.1.1 Crystallite size of titania.....	59
5.1.2 X-ray diffraction (XRD) and Specific surface area.....	60
5.1.3 Electro microscopy.....	61
5.1.4 Temperature programmed desorption.....	65
5.1.5 Electron spin resonance.....	67
5.1.6 Photocatalysis reaction.....	72

	page
CHAPTER	
5.2 Formation of 20 wt. % of Co/TiO ₂	75
5.2.1 Catalyst Characterization.....	75
5.3 Formation of various cobalt dispersion on TiO ₂	88
5.3.1 Catalyst Characterization.....	88
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	104
6.1 Conclusions.....	104
6.2 Recommendations.....	105
REFERENCES.....	106
APPENDICES.....	117
APPENDIX A: CALCULATION OF THE CRYSTALLITE SIZE.....	118
APPENDIX B: CALCULATION FOR CATALYST PREPARATION.....	121
APPENDIX C: THE OPERATING CONDITIONS OF GAS CHROMATOGRAPHY.....	122
APPENDIX D: CALCULATION FOR REDUCIBILITY	124
APPENDIX E: CALCULATION FOR TOTAL H ₂ CHEMISORPTION AND DISPERSION	126
APPENDIX F: CALIBRATION CURVES.....	127
APPENDIX G: CALCULATION OF CO CONVERSION, REACTION RATE AND SELECTIVITY.....	135
APPENDIX H: LIST OF PUBLICATIONS.....	137
VITAE.....	151

LIST OF TABLES

Table	page
3.1 Thermal data for changes of state of titanium compounds.....	22
3.2 Crystallographic properties of anatase, brookite, and rutile.....	24
3.3 Physical properties of cobalt.....	41
4.1 Reagents used for the synthesis of titania.....	45
4.2 Operating condition for gas chromatograph	53
4.3 Operating condition of the thermal conductivity detector for TPR.....	57
5.1 Specific surface areas and average crystallite sizes of the TiO ₂ samples Obtained from various synthesis conditions.....	60
5.2 The ratio of peak areas of Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺ determined from the CO ₂ -TPD Experiments.....	65
5.3 BET surface area measurement of titania unsupported and supported Co catalysts.....	75
5.4 TPR and H ₂ chemisorption results for crystallite sizes of titania-supported Co catalysts.....	77
5.5 Reaction rate for CO hydrogenation on the crystallite size of titania- supported Co catalysts.....	81
5.6 The characteristics of the supports and catalyst samples.....	88
5.7 TPR and H ₂ chemisorption results for various of Co loading of titania-supported Co catalysts.....	92
5.8 The catalytic activities of the titania supported Co catalysts for CO hydrogenation reaction.....	103
C.1 The operating condition for gas chromatograph.....	116
F.1 Conditions use in Shimadzu modal GC-8A and GC-14B.....	124

LIST OF FIGURES

Figure	page
2.1 Schematics of particle growth in the mixed solvent of alcohol and water...	11
3.1 Crystal structure of TiO ₂	23
3.2 (a) Pressuer-temperature relations for water at constant volume, dashed curves represent pressures developed inside a close vessel; numbers represent the percentage degree of filling of the vessel by water at ordinary P,T. (b) Schematic hydrothermal bomb used for crystal growth.....	29
3.3 The photocatalytic process occurring on an illuminated semiconductor particle.....	32
3.4 Energy diagram for TiO ₂ and relevant redox potentials.....	35
4.1 Autoclave reactor.....	46
4.2 Diagram of the reaction equipment for the catalyst preparation.....	47
4.3 Diagram of the photocatalytic reaction equipment.....	49
4.4 Flow diagram of CO hydrogenation system.....	52
5.1 Mechanism of reaction in toluene for the titania product.....	59
5.2 XRD patterns of the TiO ₂ samples with various crystallite sizes (a) 9 nm (b) 11 nm (c) 12.5 nm (d) 14.5 nm (e) 15 nm.....	62
5.3 A typical TEM micrograph of the TiO ₂ – (a) 9 nm (b) 11 nm (c) 12.5 nm (d) 14.5 nm (e) 15 nm.....	63
5.4 Thermal desorption spectra for CO ₂ adsorbed on the various TiO ₂ samples.	66
5.5 ESR spectra for various TiO ₂ - (a) 9 nm (b) 11 nm (c) 12.5 nm (d) 14.5 nm (e) 15 nm.....	68
5.6 The intensity of ESR spectra/surface area as a function of TiO ₂ crystallite size.....	71
5.7 Photocatalytic activity of the various TiO ₂	74
5.8 TPR profiles of crystallite sizes of titania-supported Co calalysts.....	78
5.9 XRD patterns of nanocrystalline TiO ₂ synthesized by solvothermal.....	80
5.10 SEM micrographs of 20 wt. % Co supported on TiO ₂ - (a) 9 nm (b) 11 nm (c) 12.5 nm (d) 14.5 nm (e) 15 nm.....	83
5.11 TEM micrographs of 20 wt. % Cosupported on TiO ₂ - (a) 9 nm (b) 11 nm	

Figure	page
(c) 12.5 nm (d) 14.5 nm (e) 15 nm.....	86
5.12 XRD patterns of the Co/TiO ₂ samples (9 and 15 nm) with various cobalt loading.....	90
5.13 The amount of H ₂ chemisorption/specific surface area of the Co/TiO ₂ catalysts as a function of cobalt loading.....	93
5.14 TEM micrographs of 5, 10, and 15 wt. % Co supported on TiO ₂ – 9 nm.....	95
5.15 TEM micrographs of 5, 10, and 15 wt. % Co supported on TiO ₂ – 15 nm....	96
5.16 SEM micrographs of 5, 10, and 15 wt. % Co supported on TiO ₂ – 9 nm.....	98
5.17 SEM micrographs of 5, 10, and 15 wt. % Co supported on TiO ₂ – 15 nm....	99
5.18 TPR profiles of crystallite sizes of titania-supported Co catalysts.....	101
A.1 The 101 diffraction peak of titania for calculation of the crystallite size.....	113
A.2 The plot indicating the value of line broadening due to the equipment. The data were obtained by using α -alumina as standard.....	114
C.1 The calibration curve of ethylene.....	117
F.1 The chromatograms of catalyst sample from thermal conductivity detector, gas chromatography Shimadzu model 8A (Molecular sieve 5A column).....	122
F.2 The chromatograms of catalyst sample from flame ionization detector, gas chromatography Shimadzu modal 14B (VZ10 column).....	123
F.3 The calibration curve of CO.....	125
F.4 The calibration curve of methane.....	125
F.5 The calibration curve of ethane.....	126
F.6 The calibration curve of ethylene.....	126
F.7 The calibration curve of propane.....	127
F.8 The Calibration curve of propylene.....	127
F.9 The calibration curve of butane.....	128