

ผลของขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยานาโนคริสตัลไลน์-ไทเทเนียมที่สังเคราะห์โดยวิธีไกลโค

เทอร์มอลที่มีผลต่อปฏิกิริยาการสลายตัวของ 2-โพรพานอลด้วยแสง

นาย โสภส ชูเวทย์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-13-0485-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CRYSTAL SIZE EFFECTS OF NANOCRYSTALLINE-TITANIA CATALYST
SYNTHESIZED BY GLYCOTHERMAL METHOD ON GAS PHASE PHOTO-
OXIDATION OF 2-PROPANOL

Mr. Solos Chuwet

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

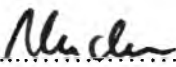
Chulalongkorn University

Academic Year 2000


ISBN 974-13-0485-4

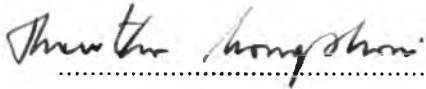
Thesis Title Crystal size effects of nanocrystalline-titania catalyst
 synthesized by glycothermal method on gas phase
 photo-oxidation of 2-propanol
By Mr. Solos Chuwet
Field of study Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.

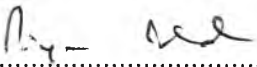
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

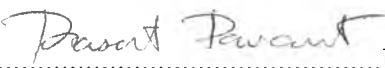

.....Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee


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


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)


.....Member
(Assistant Professor Prasert Pavasant, Ph.D.)

นายโสฬส ชูเวทย์ : ผลของขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยานาโนคริสตัลไลน์-ไทเทเนียมที่สังเคราะห์โดยวิธีไกลโคเทอร์มอลที่มีต่อปฏิกิริยาการสลายตัวของ 2-โพรพานอลด้วยแสง (CRYSTAL SIZE EFFECTS OF NANOCRYSTALLINE-TITANIA CATALYST SYNTHESIZED BY GLYCOTHERMAL METHOD ON GAS PHASE PHOTO-OXIDATION OF 2-PROPANOL) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ชราธร มงคลศรี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 70 หน้า. ISBN 974-13-0485-4.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนคริสตัลไลน์-ไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ โดยวิธีไกลโคเทอร์มอลโดยใช้ไทเทเนียม เตตระ-เตรต บิวทอกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยสังเคราะห์ในสารผสมระหว่างสารละลาย 1,4 บิวเทนไดออลและ 2-โพรพานอลที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่เตรียมได้เป็นเฟสอนาเทสเพียงอย่างเดียวซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิคการกระจายของรังสีเอ็กซ์ ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่าง 1,4 บิวเทนไดออลและ 2-โพรพานอล โดยที่อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่าง 1,4 บิวเทนไดออลต่อ 2-โพรพานอลมีค่าเท่ากับ 2:3 และ 0:5 จะให้ขนาดผลึกที่เล็กและใหญ่ที่สุด คือ 10.3 และ 42.0 นาโนเมตรตามลำดับ สำหรับขนาดผลึกที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของ 2-โพรพานอลโดยใช้แสงมีค่าประมาณ 23 นาโนเมตร ในขณะที่ผลึกที่มีขนาดเล็กและใหญ่กว่าค่านี้ จะให้ค่าความว่องไวที่ต่ำกว่า เนื่องจากผลของกระบวนการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล และความสามารถในการดูดซับของสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

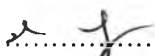
ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4270632421: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: PHOTO-OXIDATION / NANOCRYSTALLINE-TITANIA / PHOTOCATALYSIS

SOLOS CHUWET: CRYSTAL SIZE EFFECTS OF NANOCRYSTALLINE-TITANIA CATALYST SYNTHESIZED BY GLYCOTHERMAL METHOD ON GAS PHASE PHOTO-OXIDATION OF 2-PROPANOL.

THESIS ADVISOR: ASSIST.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.

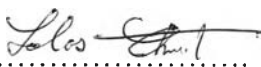
70 pp. ISBN 974-13-0485-4.

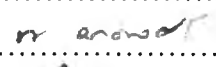
The nanocrystalline-titanium (IV) oxide catalysts were synthesized by glycothermal of titanium tetra-tert butoxide, TTB, in mixture of 1,4 butanediol and 2-propanol at high temperature (300°C) for 2 hrs. Catalyst characterization by X-ray diffraction technique confirmed that all as-prepared titanium (IV) oxide catalysts contained only anatase phase. The crystal size of anatase-titanium (IV) oxide prepared by this method depended on volume ratio between 1,4 butanediol and 2-propanol. It was shown that the smallest and highest crystal size occurred when the volume ratio between 1,4 butanediol and 2-propanol of 2:3 and 0:5, respectively. The optimal crystal size for photo-oxidation reaction of 2-propanol was about 23 nm giving highest 2-propanol conversion to carbon dioxide and water. The smaller and larger crystal sizes showed lower photoactivity due to the effect of electron-hole recombination process and 2-propanol adsorbability on the surface of catalyst.

Department...Chemical Engineering....

Field of study...Chemical Engineering.

Academic year.....2000.....

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENT



The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, for his invaluable guidance throughout this study. Special thanks to Professor Dr. Piyasan Praserttham, his co-advisor, for his kind supervision of this research. In addition, I would also grateful to Associate Professor Dr. Ura Pancharoen, as the chairman, and Assistant Professor Dr. Prasert Pavasant, a member of thesis committee.

Thank you for the financial supports from Thailand Research Fund (TRF).

Many thanks for his kind suggestions and useful help to Mr. Choowong Chaisuk and many best friends in Chemical Engineering Department who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, he also would like to dedicate this thesis to his parents who have always been the source of his support and encouragement.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Reviewed papers.....	4
2.2 Comments	10
III THEORY.....	11
3.1 Titanium (IV) oxide.....	11
3.1.1 Physical and chemical properties.....	11
3.1.2 Preparation procedure.....	13
3.1.3 Titanium (IV) oxide usages.....	14
3.2 Photocatalytic process.....	16
3.2.1 Inhibition of electron-hole recombination by oxygen	22
IV EXPERIMENT.....	24
4.1 Catalyst preparation.....	24
4.2 Catalyst characterization	27
4.3 Photocatalytic activity measurements.....	29
V RESULTS AND DISCUSSION.....	33
5.1 Catalyst characterization.....	33
5.2 Photocatalytic reaction testing.....	41

	PAGE
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	53
6.1 Conclusions.....	53
6.2 Recommendations	53
REFERENCES.....	55
APPENDICES	58
Appendix A. The calcination conditions of the prepared catalysts and controller setpoints.....	59
Appendix B. Calculation of crystallite size.....	60
Appendix C. Crystal size measurement form TEM Photograph.....	63
Appendix D. Gas chromatograph.....	65
Appendix E. Data of experiments.....	68
Appendix F. Notation.....	69
VITA.....	70

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Crystallographic properties of anatase, brookite, and rutile.....	12
4.1 Reagents used for the synthesis of titanium (IV) oxide	28
5.1 The meaning of $\text{TiO}_2(x:y)$ emblems.....	34
5.2 Characteristic properties of prepared TiO_2 catalysts	39
5.3 2-propanol adsorbability of synthesized titanium (IV) oxide catalysts.....	51

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Crystal structure of rutile and anatase type TiO ₂	12
3.2 Energy diagram for TiO ₂ and relevant redox potentials.....	18
3.3 The spectrum of light	19
3.4 The absorption band of the TiO ₂ photocatalyst to solar	20
3.5 The photocatalytic process occurring on an illuminated semiconductor particle.....	20
4.1 Schematic diagram of the reaction apparatus for the titanium (IV) oxide synthesis.....	25
4.2 Autoclave reactor.....	25
4.3 Flow diagram of the photocatalytic reaction system.....	32
5.1 XRD pattern of all synthesized titanium (IV) oxide catalysts.....	34
5.2 TEM photograph of titanium (IV) oxide (5:0).....	35
5.3 TEM photograph of titanium (IV) oxide (4:1).....	36
5.4 TEM photograph of titanium (IV) oxide (3:2).....	36
5.5 TEM photograph of titanium (IV) oxide (2:3).....	37
5.6 TEM photograph of titanium (IV) oxide (1:4).....	37
5.7 TEM photograph of titanium (IV) oxide (0:5).....	38
5.8 FTIR spectra of all titanium (IV) oxide catalysts synthesized by glycothermal method.....	40
5.9 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of 2-propanol over titanium (IV) oxide (5:0) catalyst (17.1 nm). Experimental conditions: 20 ml min ⁻¹ air flow rate, ambient temperature, and 12400 ppm of 2-propanol.....	42
5.10 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of 2-propanol over titanium (IV) oxide (4:1) catalyst (23.0 nm). Experimental conditions: 20 ml min ⁻¹ air flow rate, ambient temperature, and 12400 ppm of 2-propanol.....	43

5.11 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of 2-propanol over titanium (IV) oxide (3:2) catalyst (23.2 nm). Experimental conditions: 20 ml min ⁻¹ air flow rate, ambient temperature, and 12400 ppm of 2-propanol.....	44
5.12 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of 2-propanol over titanium (IV) oxide (2:3) catalyst (10.3 nm). Experimental conditions: 20 ml min ⁻¹ air flow rate, ambient temperature, and 12400 ppm of 2-propanol.....	45
5.13 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of 2-propanol over titanium (IV) oxide (1:4) catalyst (14.7 nm). Experimental conditions: 20 ml min ⁻¹ air flow rate, ambient temperature, and 12400 ppm of 2-propanol.....	46
5.14 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of 2-propanol over titanium (IV) oxide (0:5) catalyst (42.0 nm). Experimental conditions: 20 ml min ⁻¹ air flow rate, ambient temperature, and 12400 ppm of 2-propanol.....	47
5.15 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of 2-propanol over all titanium (IV) oxide catalysts.	48
5.16 Relationship between the photoactivity (2-propanol conversion) and 2-propanol adsorbability.....	52