PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ISOPROPYL ALCOHOL BY USING Pt/TiO $_2$

Ms. Pattamawadee Phuaphromyod

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

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with

The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1999
ISBN 974-331-902-6

Thesis Title : Photocatalytic Degradation of Isopropyl Alcohol by

Using Pt/TiO₂

By : Ms. Pattamawadee Phuaphromyod

Program : Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Professor Erdogan Gulari

Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College. Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

(Prof. Somehai Osuwan)

Thesis Committee

(Prof. Erdogan Gulari)

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Simull Churdes

(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

##971014 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Photocatalysis/ Isopropyl alcohol/ Titanium(IV)oxide

Pattamawadee Phuaphromyod: Photocatalytic Degradation

of Isopropyl Alcohol by Using Pt/TiO₂. Thesis Advisors: Prof. Erdogan

Gulari and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej 45 pp ISBN 974-331-902-6

Photocatalytic degradation of isopropyl alcohol was studied by using platinum, titanium(IV)oxide, and platinum loaded on titanium(IV)oxide as photocatalysts. The catalysts were prepared by microemulsion technique, which gave both ultrafine particles and high specific surface area. The semiconductor photocatalysts were suspended in the aqueous solution and the solution was photoirradiated by a 11W low pressure mercury lamp with the wavelength of 100-280 nm. The results showed a negligible activity of platinum or titanium(IV)oxide alone in the dehydrogenation of isopropyl alcohol but a significant activity for platinum loaded on titanium(IV)oxide was found. An important conclusion can then be drawn that Pt sites are required for a better adsorption of isopropyl alcohol while titanium(IV)oxide is necessary for generating electron/hole pairs from UV illumination. Effects of the influencing factors: initial concentration of isopropyl alcohol, catalyst dosages, initial pH, and dissolved oxygen were studied. It was found that the degradation rate of isopropyl alcohol followed a zero-order kinetic expression. The efficient degradation of isopropyl alcohol appeared in the acidic region and the degradation rate increased with increasing catalyst dosage. The dissolved oxygen also had a significant influence on the degradation rate of isopropyl alcohol since it becomes an active species on the photo-catalyst surface.

บทคัดย่อ

ป้ทมาวดี พัวพรหมยอด : การศึกษาการสลายแบบโฟโตแคตะลิสของสารไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์โคยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไททาเนียมไคออกไซด์ (Photocatalytic Degradation of Isopropyl Alcohol by Using Pt/TiO_2) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เออโคแกน กู ลารี และ รศ. สุเมธ ชวเคช 45 หน้า ISBN 974-331-902-6

งานวิจัยนี้ศึกษาการสลายของสารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ โคยใช้แสงร่วมกับตัวเร่ง ปฏิกิริยาแพลทินัม, ไททาเนียมไคออกไซค์ และ แพลทินัมบนไททาเนียมไคออกไซค์ ตัวเร่ง ปฏิกิริยาเหล่านี้เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ซึ่งจะได้อนุภาคขนาดเล็กมาก และพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกึ่งตัวนำถูกนำไปกระจายตัวในสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ และสาร ละลายถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากรังสีเหนือม่วงที่ผลิตจากหลอดไฟฟ้าปรอทขนาด 11 วัตต์ที่ ความยาวคลื่น 100-280 นาโนเมตร ผลการทคลองแสดงให้เห็นว่าการสลายสารไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์เกิดขึ้นได้น้อยมากเมื่อใช้แพลทินัมหรือไททาเนียมไดออกไซด์อย่างใดอย่างหนึ่ง แต่ กลับให้ผลคืมากเมื่อใช้แพลทินัมบนไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลอง สามารถสรปสาระสำคัญได้ว่า สารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์จะถกคคซับได้คืบนผิวแพลทินัม ใน ขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งทำหน้าที่ผลิตประจุบวกและลบได้ดี จากการกระตุ้นของรังสีเหนือม่วง ในการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่ออัตราการ ย่อยสถายของสารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ไค้แก่ ความเข้มข้นเริ่มค้นของสารไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, ค่าความเป็นกรค-ค่าง และปริมาณออกซิเจนในสารละลาย จากผลการทคลองพบว่าอัตราการสลายตัวของสารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์เป็นไปตามลำคับ ปฏิกิริยาศูนย์ การสลายตัวของสารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพภายใต้ สภาวะที่เป็นกรค และอัตราการสลายสารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา ปริมาณออกซิเจนละลายมีบทบาทสำคัญต่อการสลายสารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ เนื่อง จากออกซิเจนจะเปลี่ยนแปลงเป็นสารที่ว่องไวบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to express the deepest gratitude to her thesis advisors, Professor Erdogan Gulari and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for their supervision, recommendations, and encouragement throughout this thesis work. She is also grateful to Dr. Thirasak Rirksomboon, the thesis committee, for useful comments and suggestions.

The author extends her profound thanks to Prof. Bunsho Ohtani, Catalysis Research Center, Hokkaido University, Japan, for valuable advice.

Mr. Hiroshi Sato, Ph.D., Research Associate, Department of Chemical Science and Engineering, Osaka University, Japan, is also acknowledged for giving technical advice in the catalyst preparation.

The author also wishes to acknowledge The Petroleum and Petrochemical College for providing her a scholarship.

Special thanks are also extended to all her friends and her seniors for beautiful friendship, sincere and cheerfulness. If there is no these persons, this work may not be accomplished. The author is also greatly indebted to the Petroleum and Petrochemical College's staff for many helps especially C.P.O. Poon Arjpru.

Finally, the author would like to dedicate this work to her parents and her family.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE SURVEY	3
	2.1 Photocatalysis	3
	2.1.1 Principle of Photocatalytic Reaction	3
	2.1.2 Influencing Parameters	5
	2.2 Catalyst Preparation by Microemulsion Technique	10
Ш	EXPERIMENTAL	13
	3.1 Photocatalyst Preparation by Microemulsion	
	Technique	13
	3.1.1 Materials	13
	3.1.2 Methodology	13
	3.1.3 Catalyst Characterization	14
	3.2 Photocatalytic Study	15
	3.2.1 Materials	15

CHAPTER		PAGE
	3.2.2 Experimental Apparatus	15
	3.2.3 Methodology	16
	3.2.4 Analytical Method	17
IV	RESULTS AND DISCUSSION	19
	4.1 Characterization of Photocatalysts Prepared by	
	Microemulsion Technique	19
	4.1.1 Particle Size and Size Distribution	19
	4.1.2 BET Surface Area	21
	4.1.3 X-Ray Diffraction	21
	4.2 Photocatalytic Degradation of IPA by Using	
	Different Types of Catalysts	26
	4.3 Effects of Influencing Paramerters on the	
	Degradation Rate of IPA	26
	4.3.1 Effect of Initial Concentration of IPA	28
	4.3.2 Effect of Catalyst Dosage	28
	4.3.3 Effect of Initial pH	31
	4.3.4 Effect of Dissolved Oxygen	31
V	CONCLUSIONS	35
	REFERENCES	36
	APPENDIX	39
	CURRICULUM VITAE	45

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Oxidation potentials of some oxidants	9
3.1	Specifications and operating conditions of gas	
	chromatography	17
3.2	Specifications and operating conditions of head space	18
4.1	The BET surface areas of the photocatalysts used in this	
	study	21

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Promotion of an electron from the valence band to the	
	conductance band on the illumination of a semiconductor	4
2.2	Schematic representing the formation of ultrafine particle	
	by microemulsion technique	12
3.1	Schematic of the photocatalytic reactor used in this	
	experiment	16
4.1	A transmission electron micrograph showing a large	
	cluster of tiny platinum particles produced by	
	microemulsion technique	19
4.2	A transmission electron micrograph of the titanium(IV)	
	oxide particles	20
4.3	A transmission electron micrograph of the platinized	
	titanium(IV)oxide particles	20
4.4	XRD pattern of commercial titanium(IV)oxide in the	
	rutile form	22
4.5	XRD pattern of heat treated titanium(IV)oxide in the	
	anatase form	23
4.6	XRD pattern of platinized titanium(IV)oxide in the	
	anatase form	24
4.7	Photocatalytic degradation of IPA by using two different	
	forms of titanium(IV)oxide catalysts	25
4.8	Photocatalytic degradation of IPA by using different	
	types of catalysts under UV illumination	27

FIGURE		PAGE
4.9	IPA concentration ratio as a function of exposure time for	
.,,	different initial IPA concentrations	29
4.10	IPA concentration ratio as a function of exposure time for	
	different dosages of Pt/TiO ₂	30
4.11	IPA concentration ratio as a function of exposure time	
	with different pH values	32
4.12	IPA concentration ratio as a function of exposure time at	
	different dissolved oxygen levels	34