# PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL USING A MULTI-STAGE-REACTOR SYSTEM

Mr. Sitthichai Tangsatjatham

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

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

Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004
ISBN 974-9651-42-1

Thesis Title: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol using

a Multi-stage-reactor System

By: Mr. Sitthichai Tangsatjatham

Program: Petrochemical Technology

Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej **Thesis Advisors:** 

Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit

Prof. Erdogan Gulari

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

K. Bunyah'at.
College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:** 

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Sumaeth Awardey Thullh (Assoc. Prof. Thirasak Risksomboon)

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

(Dr. Apanee Luengnaruemitchai)

(Prof. Erdogan Gulari)

Enlogen GN)

#### **ABSTRACT**

4571024063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

Sitthichai Tangsatjatham: Photocatalysis Degradation of

4-chlorophenol using a Multi-stage-reactor System

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof.

Pramoch Rangsunvigit and Prof. Erdogan Gulari, 77pp.

ISBN 974-9651-42-1

Keywords: 4-chlorophenol / Photocatalysis / Titanium dioxide / Silver / Gold

Photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol (4-CP) was investigated by using a multi-stage reactor system with titania immobilized on a stainless steel mesh under an irradiation of 11 W low pressure mercury lamp with the wave length of 200-300 nm. Catalytic activities of 4-chlorophenol degradation over Ag/TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), Au/TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) and temperature treated TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) were studied in both the batch suspended and continuous immobilized systems. The presence of either temperature treated TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub> or Au/TiO<sub>2</sub> affects insignificantly the 4-CP degradation compared to the photolysis. In contrast, TiO<sub>2</sub> significantly affects the intermediates, hydroquinone and hydroxyhydroquinone. The presence of Ag and Au does not improve the catalytic activity of TiO<sub>2</sub> in the 4-CP degradation but it affects the degradation of intermediate products. The commercial TiO<sub>2</sub> was immobilized on the cylindrical stainless steel mesh by dip-coating with the suspension of TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) in methanol and used as the catalyst in the multistage reactor unit. The titania on the stainless steel mesh support was found to be well adhered and its activity was still high after the regeneration.

## บทคัดย่อ

สิทธิชัย ตั้งสังจะธรรม : การสลายตัวของ 4-คลอโรฟีนอลด้วยโฟโตคะตะไลซิสใน เครื่องปฏิกรณ์แบบหลายขั้นตอน (Photocatalysis Degradation of 4-chlorophenol using a Multi-stage-reactor System) อ. ที่ปรึกษา: รศ. คร. สุเมธ ชวเคช ผศ. คร. ปราโมช รังสรรค์ วิจิตร และ ศ. เออโคแกน กูลารี 77 หน้า ISBN 974-9651-42-1

งานวิจัยนี้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเคชั่นของ 4-คลอโรฟินอล ด้วยวิธีโฟโตคะตะไล ซีสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนีย (เคอกูสซา พี25) เคลือบบนตะเกรงเหล็กปลอดสนิมในเครื่อง ปฏิกรณ์แบบหลายขั้นตอนที่ใช้หลอดไฟฟ้าขนาด 11 วัตต์ที่มีความยาวคลื่น 200-280 นาโนเมตร และศึกษาความสามารถในการสลายตัวของ 4-คลอโรฟินอลโดยใช้ไททาเนีย (เคอกูสซา พี25) ที่ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ, เงินบนไททาเนีย (เคอกูสซา พี25) และทองบนไททาเนีย (เคอกูสซา พี25) นอกจากนั้นยังได้ศึกษาการสลายตัวของสารมัธยันต์ในเครื่องทำปฏิกิริยาแบบกะโดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาแขวนลอยในสารละลาย จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ไม่ได้ช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพการสลายตัวของ 4-คลอโรฟินอลในสารละลายเปรียบเทียบกับในกรณีที่ใช้เฉพาะ แสงไฟ (โฟโตคะตะไลซีส) ในทางตรงกันข้ามไททาเนียมีผลต่อค่าการลดลงของสารมัธยันต์ที่ เกิดขึ้นในระหว่างการสลายตัวของ 4-คลอโรฟินอลซึ่งในที่นี้คือ สารไฮโดรควิโนน และไฮครอกซี่ ใฮโดรควิโนน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่เคลือบลงบนตะแกรงเหล็กปลอดสนิมเตรียมโดยวิธีจุ่ม เคลือบในสารแขวนลอยของไททาเนีย (เคอกูสซา พี25) ในเมทานอล ได้ถูกนำมาทำการศึกษาใน เครื่องปฏิกรณ์ โฟโตคะตะไลซีสแบบหลายขั้นตอน จากการทดลอง พบว่าไททาเนียสามารถเคลือบ ติดบนตะเกรงเหล็กไร้สนิมได้ดี และประสิทธิภาพยังคงเท่าเดิมเมื่อนำมาใช้ซ้ำโดยมีการทำรีเจน เนอเรชั่นทุกครั้ง

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

The author gratefully acknowledges Prof. Edugan Gulari, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Asst. Prof. Pramoch Rungsunvigit for suggestions, discussions, and problem solving. Financial supports by Ratchapisake Sompoch Research Fund and Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) are also acknowledged.

The author is indebted to JJ-Degussa company, Thailand for their support of Degussa P25.

Special thanks to Ms. Piriyaporn Wongvisate, a former graduate student, for recommendation with the photocatalytic reactor.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all his friends for their friendly help, warm fellowship and sincere suggestions. The author is also greatly indebted to his parents and his family for their endless support, love and understanding.

## TABLE OF CONTENTS

		PAGE			
	Title Page	i			
	Abstract (in English)	iii			
	Abstract (in Thai)	iv			
	Acknowledgements	v			
	Table of Contents	vi			
	List of Tables				
	List of Figures	X			
CHAPT	ER				
I	INTRODUCTION	1			
II	BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY				
	2.1 Principle of Photocatalysis Reaction	3			
	2.2 Photocatalyst	5			
	2.3 Metal-Loped TiO <sub>2</sub>	6			
	2.4 Immobilization	8			
	2.5 Photocatalytic Reactors	10			
	2.5.1 Type of Photocatalytic Reactors	10			
	2.5.2 Design of Photocatalytic Reactor	12			
	2.6 Parameters Influencing the Photocatalytic Rate of Organ	nic			
	Degradation	12			
	2.6.1 Light Source	12			
	2.6.2 Light Intensity	13			
	2.6.3 Initial Concentration	14			
	2.6.4 Dissolved Oxygen	15			

СНАРТІ	CHAPTER			PAGE	
III	EXPERIMENTAL				17
	3.1	Prepa	Preparation of Photocatalyst		
		3.1.1	Materia	ıls	17
		3.1.2	Prepara	tion Procedures	17
			3.1.2.1	Calcinated TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	17
			3.1.2.2	Metal Doped on TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	17
			3.1.2.3	TiO <sub>2</sub> on #8 Stainless Steel Mesh	17
	3.2	Catal	yst Chara	cterization	18
		3.2.1	Crystal	Structure	18
		3.2.2	Surface	Area Measurement	19
	3.3	Photo	catalysis	Experiment	19
		3.3.1	Materia	ıls	19
		3.3.2	Experin	nental Set-Up	20
			3.3.2.1	Batch Operation	20
			3.3.2.2	Continuous Operation	20
		3.3.3	Experin	nental Procedure	22
			3.3.2.1	Batch Operation	22
			3.3.2.2	Continuous Operation	22
		3.3.4	Analyti	cal Methods	22
IV	RESULTS AND DISCUSSION				24
	4.1	Cataly	st Chara	cterization	24
		4.1.1	Crystal	Structure	24
		4.1.2	Surface	Morphology	28
	4.2	Photocatalytic Degradation of 4-CP			30
		4.2.1	Photoca	talytic Degradation in Suspended system	30
			4.2.1.1	Effect of Calcination Temperature	30
			4.2.1.2	Photocatalytic Degradation of 4-CP	
				with Ag/TiO <sub>2</sub>	31

CHAPTER				PAGE	
	4	4.2.1.3	Photocatalytic Degradation of 4-CP		
			with Au/TiO <sub>2</sub>	32	
	4.2.2 H	Photoca	atalytic Degradation in Immobilized system	40	
		1.2.2.1	Effect of Stage Number	40	
	4	1.2.2.2	Effect of Feed Flow Rate	41	
	4	1.2.2.3	Effect of Stage Number or Reactor(s) at		
			the Same Retention Time	41	
	4	1.2.2.4	Durability of TiO <sub>2</sub> on Stainless steel	41	
	4.3 Rate Co		•	53	
V	CONCLUS	IONS A	AND RECOMMENDATIONS	56	
	5.1 Conclus	sions		56	
	5.2 Recomm	nendati	ons	56	
REFERENCE APPENDICE		CES		57	
		CES		60	
	Appendix A	Star	ndard TiO2 XRD patterns, calculation of		
		crys	stallite size of TiO2 catalysts and reaction		
		path	n way	60	
	Appendix B	Exp	perimental data from photocatalytic		
		deg	radation of 4-CP in batch operation	64	
	Appendix C	Exp	perimental data from photocatalytic		
		deg	radation of 4-CP in continuous operation	73	
	CURRICUI	LUM V	TITAE	77	

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Band positions of some common semiconductor photocatalysts	6
2.2	Method of immobilization of TiO <sub>2</sub> and support substrates	11
4.1	Crystallite sizes of TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) at different calcination	
	temperatures and variation of Ag and Au loading calcined at 500 °C	
	for 3 hr	28
4.2	Rate constant (k <sub>4-CP</sub> ) of 4-CP degradation with Degussa P25	
	at different calcination temperatures and various Ag and Au dopings	
	calcined at 500 °C for 3 hr	54
4.3	Rate constant (k <sub>4-CP</sub> ) of 4-CP degradation with Degussa P25	
	immobilized on stainless steel at different solution feed flow rates	55

### LIST OF FIGURES

FIGUR	<b>LE</b>	PAGE
2.1	Mechanism of photocatalytic process of a semiconductor.	4
3.1	Schematic diagram of the photocatalytic reactor used in batch	
	operation.	21
3.2	Schematic diagram of the photocatalytic reactor used in continuous	
	operation.	21
4.1	X-ray diffraction patterns of as-receive and after calcination	
	TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) at 200, 300, 400, 500, 600, 900 and 1200 °C	
	for 3 hr.	25
4.2	X-ray diffraction patterns of 0.05%Ag, 0.10% Ag, 1.00%Ag,	
	1.5%Ag doped on TiO <sub>2</sub> and pure TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) calcinated	
	at 500 °C for 3 hr.	26
4.3	X-ray diffraction patterns of 0.05%Au, 0.10% Au, 1.00%Au,	
	1.5%Au doped on TiO <sub>2</sub> and pure TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) calcinated	
	at 500 °C for 3 hr.	27
4.4	Scanning electron micrographs at 1500 x magnification of	
	(a) stainless steel, (b) TiO <sub>2</sub> on stainless steel.	29
4.5	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation	
	time using as-recieved and after the calcination TiO2 at 200, 300,	
	400, 500, 600, 900 and 1200 °C (a) remaining fraction of 4-CP	
	(b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d)	
	concentration of HHQ.	34
4.6	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation	
	time using 0.05%Ag/TiO <sub>2</sub> , 0.10%Ag/TiO <sub>2</sub> , 1.00%Ag/TiO <sub>2</sub> ,	
	$1.50\% Ag/TiO_2$ and $TiO_2$ calcined at $500~^{\circ}C$ (a) remaining fraction	
	of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d)	
	concentration of HHO	36

FIGURE	PAGI
HOURE	IAG

4.7	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation	
	time using 0.05%Au/TiO <sub>2</sub> , 0.10%Au/TiO <sub>2</sub> , 1.00%Au/TiO <sub>2</sub> ,	
	1.50%Au/TiO <sub>2</sub> and TiO <sub>2</sub> calcined at 500 °C (a) remaining fraction	
	of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d)	
	concentration of HHQ.	38
4.8	Photocatalytic degradation of 4-CP without TiO <sub>2</sub> as a function of	
	stage number with different solution flow rate (a) remaining fraction	
	of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d)	
	concentration of HHQ.	43
4.9	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO <sub>2</sub> as a function of	
	stage number with different solution flow rate (a) remaining fraction	
	of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d)	
	concentration of HHQ.	45
4.10	Photocatalytic degradation of 4-CP without TiO <sub>2</sub> as a function of	
	feed flow rate with different solution flow rate (a) remaining fraction	
	of 4-CP (b) remaining fraction of TOC.	47
4.11	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO <sub>2</sub> as a function of	
	feed flow rate with different solution flow rate (a) remaining fraction	
	of 4-CP (b) remaining fraction of TOC.	48
4.12	Photocatalytic degradation of 4-CP without TiO <sub>2</sub> as a function of	
	stage number with different retention time (a) remaining fraction of	
	4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ	
	(d) concentration of HHQ.	49
4.13	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO <sub>2</sub> as a function of	
	stage number with different retention time (a) remaining fraction	
	of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ	
	(d) concentration of HHQ.	51
4.14	Durability of TiO <sub>2</sub> immobilized on stainless steel as a function of stage number and remaining fraction of TOC.	53