

**DEVELOPMENT OF CATALYTIC WATER  
STERILIZERS AND PURIFIERS**

Mr. Paisarn Ketpukdeekul

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  
1996  
ISBN974-633-840-4

**Thesis : Development of Catalytic Water Sterilizers and Purifiers**

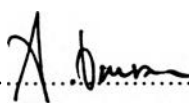
**By : Mr. Paisarn Ketpukdeekul**

**Program : Petrochemical Technology**


**Thesis Advisors : Prof. Dr. Erdogan Gulari  
Dr. Sumaeth Chavadej**

---

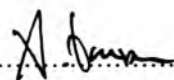
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

  
..... Director of the College  
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari, Ph.D.)

  
.....  
(Sumaeth Chavadej, Ph.D.)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

## ABSTRACT

# # 941010 : Major Petrochemical Technology

Key Words : Silver Catalyst/ Monolith/ Disinfection/ Water Sterilization

Paisarn Ketpukdeekul : Development of Catalytic Water Sterilizers and Purifiers : Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari, Ph.D. and Sumaeth Chavadej, Ph.D., 38 pp., ISBN974-633-840-4.

A new idea in water sterilization by using silver deposited on support surface has been developed. Silver has long been known for its unique and unusual properties of producing active oxygen species for ethylene oxidation reaction. It is believed in this study that the ionic oxygen molecule can kill bacteria by oxidation pathway.

Monolith was chosen as the support because of its many advantages. One of the most important advantages is that it provides low pressure drop associated with high flow rates. Moreover, alumina washcoat on its surface provides high surface area. Two preparation methods of silver catalyst were used in this study. The first technique was the ion-exchange technique by using silver-amine complex solution, followed by reduction in formaldehyde solution. The second technique was the use of silver nitrate aqueous solution, followed by thermal reduction. The catalysts prepared by silver nitrate and reduced thermally were more active though larger crystallites were observed in comparison to the catalysts prepared by the other method. This is well known as the unusual property of silver catalyst.

### บทคัดย่อ

ไพศาล เกตุภักดิ์กุล : การพัฒนาระบบการฆ่าเชื้อโรคในน้ำและการทำน้ำให้สะอาดแบบใช้สารเร่งปฏิกิริยา (Development of Catalytic Water Sterilizers and Purifiers) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. เอโดแกน กุลารี่ และ ดร. สุเมธ ชวเดช 38 หน้า ISBN 974-633-840-4

แนวความคิดใหม่ในการฆ่าเชื้อโรคในน้ำโดยใช้โลหะเงินเกาะบนผิววัสดุได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็นที่รู้จักอย่างกว้างขวางว่าโลหะเงินมีคุณสมบัติจำเพาะและแตกต่างจากโลหะอื่นๆ ในความสามารถสร้างโมเลกุลของออกซิเจนที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันสารเอทิลีน งานวิจัยนี้เชื่อว่าโมเลกุลของออกซิเจนในรูปไอออนสามารถฆ่าแบคทีเรียได้โดยผ่านขบวนการออกซิเดชัน

โมโนลิทถูกเลือกเป็นวัสดุที่ให้โลหะเงินเกาะ ทั้งนี้เนื่องจากโมโนลิทมีข้อดีหลายประการ ข้อดีมากประการหนึ่งคือเป็นวัสดุที่ให้ความดันลดต่ำที่อัตราการไหลสูง นอกจากนี้สารอลูมิน่าที่เคลือบบนผิวยังให้พื้นที่ผิวสูง การเตรียมสารเร่งปฏิกิริยาในการศึกษานี้ใช้ 2 วิธี วิธีแรกเป็นเทคนิคในการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนเงิน-เอมีน และติดตามด้วยการรีดักชันด้วยสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ วิธีที่สองเป็นการใช้สารละลายเงินไนเตรต และติดตามด้วยการรีดักชันแบบความร้อน สารเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยสารเงินไนเตรตซึ่งถูกรีดิวซ์โดยความร้อนมีประสิทธิภาพสูงกว่า ถึงแม้ว่ามีขนาดของผลึกที่ใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีอื่น

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express sincere thanks to Prof. Dr. Erdogan Gulari, the Department of Chemical Engineering, the University of Michigan for his two-year supervision and his valuable suggestions and comments which had led to the completion of this work. His best caring during my one-month visit to the University of Michigan, Ann Arbor, in April 1996 will always be kept in my mind. Equal thanks are also extended to my Thai co-advisor, Dr. Sumaeth Chavadej, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for his close supervision.

Unforgettable thanks I would like to say to my family. Their caring, encouragement and consultation had driven me to the completion of the thesis and success in my study.

Banpu Public Co.,Ltd. is also remembered for providing me with a two-year full scholarship. I would like to thank UDLP for providing financial support for me to visit the University of Michigan in April 1996.

Also, I would like to acknowledge the Department of Microbiology, Chulalongkorn University, especially Assist. Prof. Dr. Sirirat Rengpipat and her graduate students, for providing microbiological backgrounds and techniques by training me for months.

The last appreciation is given to Prof. Dr. Somchai Osuwan, all the college staff members and friends for their support and assistance.

## TABLE OF CONTENTS

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
Title page	i
Abstract	ii
Acknowledgements	iv
Table of Contents	v
List of Tables	vi
List of Figures	vii
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Silver Catalyst and Oxygen Adsorption Mechanism	3
2.2 Monolith as Selected Support	5
2.3 Pathogens and Pathogen Indicators	6
2.4 Concept on Testing of Microorganisms	6
<b>III METHODOLOGY</b>	
3.1 Catalyst Preparation	8
3.2 Catalyst Characterization	9
3.3 Microorganisms and Cell Suspension Preparation	9
3.4 Sterile Buffered Water	10
3.5 Sample Collecting Container	10
3.6 Analytical Methodology for <i>E.coli</i> by Membrane Filtration	10
3.7 Killing Study Procedure	11
3.8 Toxicity Test of Silver Ions	12

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Properties of Monolith	14
4.2 Catalyst Characterization	16
4.3 Single-pass Killing Study	21
4.4 Effect of Dissolve Silver Ions on Bacterial Destruction	25
4.5 Silver Loss from Monolith Surface	30
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	
5.1 Conclusions	32
5.2 Recommendations	34
<b>REFERENCES</b>	<b>36</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Physical properties of monolith	14
4.2	Summary of catalysts prepared for single-pass killing study	17
4.3	Experimental results of single-pass killing study	22



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	The experimental system for killing study.	12
4.1	The square-channel monolith.	15
4.2	The alumina washcoat concentrated particularly at the corners of the channels.	15
4.3	Alumina washcoat morphology on monolith surface.	16
4.4	SEM pictures of catalysts C and G at x 3,500.	
	(a) Catalyst C (14.4 % Ag) reduced by formaldehyde solution.	18
	(b) Catalyst G (9.9 % Ag) reduced by thermal reduction.	18
4.5	SEM picture of catalyst C (14.4 % Ag) at x 20,000.	19
4.6	(a) Catalyst G (9.9 % Ag) prepared via silver nitrate solution and reduced at 800 °C for 24 hours.	20
	(b) Catalyst H (20.9 % Ag) prepared via silver-amine complex solution and reduced at 800 °C for 24 hours.	20
4.7	Effect of formaldehyde solution temperatures on killing efficiencies of catalyst A and catalyst B.	23
4.8	Silver content found in output samples of catalyst A and catalyst B.	23
4.9	Effect of silver loadings on killing efficiencies of catalyst B, catalyst C and catalyst D reduced in formaldehyde solution.	24
4.10	Silver content found in output samples of catalyst B, catalyst C and catalyst D reduced in formaldehyde solution.	24

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.11	Effect of silver ion on <i>E.coli</i> killing.	26
4.12	Effect of reduction technique of catalyst B (21.5 % Ag) reduced in formaldehyde solution and catalyst H (20.9 % Ag) reduced by thermal reduction (Both catalysts prepared via silver-amine complex solution.).	27
4.13	Silver content found of catalyst B and catalyst H.	27
4.14	Surface morphology of used catalyst (catalyst H).	28
4.15	Effect of thermal reduction conditions of catalyst E, catalyst F and catalyst G prepared by silver nitrate solution.	29
4.16	Silver content of catalysts reduced at different thermal reduction conditions.	29