

**STUDY OF A SYNTHETIC METHOD AND APPLICATION OF HIGH
SURFACE AREA TITANIA AND TS-1 ZEOLITE IN PHOTOCATALYTIC
MEMBRANE REACTOR**

Nopphawan Phonthammachai

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnerships with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2004

ISBN 974-9651-76-6

I 22243033

Thesis Title: Study of a Synthetic Method and Application of High Surface Area Titania and TS-1 zeolite in Photocatalytic Membrane Reactor

By: Ms. Noppawan Phonthammachai

Program: Polymer Science

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Prof. Alexander M. Jamieson
Prof. Erdogan Gulari

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

Nantaya Yanumet.

College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet.

(Chairperson)

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Sujitra Wongkasemjit

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Alexander M. Jamieson

(Prof. Alexander M. Jamieson)

Erdogan Gulari

(Prof. Erdogan Gulari)

Anuvat Sirivat

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Kanokrot J. Phalakornkul

(Dr. Kanokrot J. Phalakornkul)

ABSTRACT

4482002063: Polymer Science Program

Nopphawan Phonthammachai: Study of a Synthetic Method and Application of High Surface Area Titania and TS-1 Zeolite in Photocatalytic Membrane Reactor

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit,

Prof. Alexander M. Jamieson and Prof. Erdogan Gulari, 174 pp.

ISBN 974-9651-76-6

Keywords: Photocatalyst / Rheology / Sol-gel Process / Titanium Dioxide / Titanium Silicate-1 / Mixed Matrix Membrane

A much milder, simpler and more straightforward reaction to titanium glycolate or titanium triisopropanolamine products is successfully investigated using low cost starting materials via the oxide one pot synthesis (OOPS) process. XRD patterns of pyrolyzed product show the morphology change from anatase to rutile as increasing calcination temperature from 500° to 1100°C, while at 300°C totally amorphous phase is formed. The mesoporous nanocrystalline titanium dioxide is prepared via the sol-gel technique using titanium glycolate as precursor in 1M HCl solution at various HCl:H₂O ratios. XRD analysis indicates the anatase phase form at calcination temperatures in the range 600°-800°C. The highest specific surface area (BET) obtained is 125 m²/g at the HCl:H₂O ratio of 0.28. The material calcined at 800°C is found to be consist primarily of spherical particles with diameters smaller than 1 μm. Application of the Winter rheological criteria for the gel point indicates that the gelation time increases with an increase of the HCl:H₂O volume ratio. The fractal dimension of the critical gel cluster decreases with acid ratio, whereas the gel strength increases with acid ratio. Thus, the increase of acidity leads to a less dense but stronger network structure. From the rheological study of different ceria gelling system using HCl:alkoxide molar ratios of 0.8, 0.9, 1.0 and 1.1, the viscoelastic properties are investigated. As evaluated by Winter et al., the gelation time increases as increasing of HCl:alkoxide molar ratio. The gel strength increases as a function of

acid ratio and the fractal dimension determined from the frequency scaling exponent of the modulus at the gel point indicates a tight structure at low acid ratio.

TS-1 with high Ti loading is successfully synthesized using moisture-stable precursors, viz. titanium glycolate and silatrane. The microwave instrument is used as a heating source for synthesis. The effects of the compositions (TPA⁺, NaOH, H₂O) and conditions (aging time, reaction temperature, reaction time) are studied. The Si:Ti molar ratio and the ability of Ti incorporated into the zeolite framework are studied. Small amount of extra-framework titanium dioxide is also identified at 5.0 Si:Ti molar ratio. The photocatalytic decomposition of 4-NP is used to test the activity of TS-1 samples and the results of all samples showed high efficiency in PCD.

In addition, photocatalytic membranes are successfully prepared using an efficient, high surface area TiO₂ catalyst, dispersed into different polymeric matrices, viz. cellulose acetate, polyacrylonitrile and polyvinyl acetate. The catalyst is directly synthesized using titanium triisopropanolamine as the precursor. We find that polyacrylonitrile provides the most effective matrix, showing the highest stability and the lowest permeate flux. The amount of TiO₂ loaded in the membrane is varied between 1, 3 and 5 wt% to explore the activity and stability of membranes in the photocatalytic reaction of 4-NP. As expected, the higher the TiO₂ loading, the higher the resulting catalytic activity.

บทคัดย่อ

นพวรรณ พรรธรรมชัย: การศึกษาวิธีการสังเคราะห์และการประยุกต์ไททาเนียที่มีพื้นที่ผิวสูงและซีโอไลต์ ทีเอส-1 ในปฏิกรณ์ที่ใช้คะตะลิสต์ (Study of a Synthetic Method and Application of High Surface Area Titania and TS-1 zeolite in Photocatalytic Membrane Reactor) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ ศ. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจไมสัน และ ศ. เออโดแกน กูรารี 174 หน้า ISBN 974-9651-76-6

งานวิจัยนี้ได้มีการสังเคราะห์สารประกอบโลหะอัลคอกไซด์ คือ สารไททาเนียมไกลโคเลตและสารไททาเนียมไตรไฮดรอกซิโพรพาโนลามีนจากวัตถุดิบที่หาง่ายและราคาถูกด้วยกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ขั้นตอนเดียวที่เรียกกันว่า Oxide One Pot Synthesis (OOPS) โดยสารที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์ที่มีความสำคัญมากในกระบวนการโซล-เจล จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD พบว่า สาร ที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิสูงจะมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกจากชนิดอนาเทส (anatase) เป็นรูไทด์ (rutile) เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาจาก 500 องศาเซลเซียสไปจนถึง 1000 องศาเซลเซียส โดยพบว่า ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสนั้น สารไม่ก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกดังกล่าว ในกระบวนการผลิตสารไททาเนียมที่มีผลึกระดับนาโนและมีรูพรุนขนาดกลางโดยกระบวนการโซล-เจลนั้น สารตั้งต้นที่ใช้เป็นไททาเนียมไกลโคเลตในสภาวะที่มีองค์ประกอบเป็นน้ำและกรด ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD พบโครงสร้างผลึกชนิดอนาเทสที่อุณหภูมิการเผาสารในช่วง 600-800 องศาเซลเซียส และมีพื้นที่ผิวสูงถึง 125 ตารางเมตรต่อกรัม ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและน้ำเท่ากับ 0.28 โดยพบว่า สารไททาเนียมที่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสนั้น มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กประมาณ 1 ไมครอน จากการศึกษาทางด้านรีโอโลยีของสารไททาเนียมไกลโคเลตโดยวิธีการของวินเตอร์พบว่า เวลาในการเกิดเจลนั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกรดไฮโดรคลอริกและน้ำ ความแข็งแรงของเจลนั้นเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของกรดและน้ำสูงขึ้น ดังนั้น สามารถกล่าวได้ว่า การเพิ่มความเป็นกรดจะส่งผลให้ความแข็งแรงของโครงสร้างเพิ่มขึ้นและไม่ก่อให้เกิดการยุบตัว จากการศึกษารีโอโลยีของไททาเนียมไกลโคเลตเจลที่อัตราส่วนโดย โมลของกรดไฮโดรคลอริกและสารอัลคอกไซด์เท่ากับ 0.8 0.9 1.0 และ 1.1 พบว่า เวลาในการเกิดเจลแปรผันตามอัตราส่วนโดย โมลของกรดและสารอัลคอกไซด์รวมทั้งความแข็งแรงของเจลที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกรดเช่นกัน

ในงานวิจัยนี้ ยังได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารซีโอไลต์ชนิดทีเอส-วัน (TS-1) ที่มีปริมาณไททานเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์สูงโดยใช้วัสดุที่เสถียรต่อโมเลกุลของน้ำ ในอากาศ ได้แก่ สารไททานเนียมไกลโคเลตและไฮดรอกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นแหล่งให้ความร้อนในการทำปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาผลกระทบจากองค์ประกอบในการสังเคราะห์สาร คือ ปริมาณ TPA^+ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และน้ำ รวมทั้งสภาวะต่างๆ เช่น เวลาในการเกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ตั้งสารไว้ที่อุณหภูมิห้อง จากการศึกษาพบว่า ไททานเนียมสามารถเข้าทำปฏิกิริยาและเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างของสารซีโอไลต์ได้ด้วยปริมาณสูง โดยมีปริมาณไททานเนียมส่วนน้อยที่แยกตัวออกจากโครงสร้างของสารซีโอไลต์ ซึ่งพบในตัวอย่างที่มีอัตราส่วนของซิลิกอน/ไททานเนียมเท่ากับ 5.0 จากการทดสอบความสามารถในการแตกสลายสาร 4-ไนโตรฟีนอลโดยใช้สารทีเอส-วันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ความสามารถในการแตกสลายสาร 4-ไนโตรฟีนอลสูงขึ้นตามปริมาณของไททานเนียมในโครงสร้างซีโอไลต์

นอกจากนั้นได้มีการศึกษาการแตกสลายของสาร 4-ไนโตรฟีนอลโดยการเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่าน โดยมีสารไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงกระจายอยู่ในพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ คือ เซลลูโลสอะซิเตด โพลีอะครีลาไมด์ และโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ สารไททานเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเตรียมจากสารอัลคอกไซด์ชนิดไททานเนียมไตรไอโซโพรพานอลามีน จากการศึกษาพบว่า เยื่อเลือกผ่านที่เตรียมจากโพลีอะครีลาไมด์นั้นเสถียรที่สุดและมีอัตราการไหลของสารผ่านพื้นที่ผิวเยื่อเลือกผ่านน้อยที่สุดด้วย การศึกษาความเสถียรและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารไททานเนียมในเยื่อเลือกผ่านและทดสอบกับปฏิกิริยาการแตกสลายของ 4-ไนโตรฟีนอลพบว่า ที่ปริมาณการใส่สารไททานเนียมมากขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากขึ้นด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Associate Professor Sujitra Wongkasemjit, my advisor, for a very good chance to study Ph.D. in PPC. I thank you for all of her love, understanding, recommendations, suggestion and all opportunities for me to express my ideas including a chance to learn how to solve the problems. For everything that she gives me, I always appreciate and will not forget through all of my life. Moreover, the other two people that I could not forget how important they contribute in this work are Professor Alexander M. Jamieson and Professor Erdogan Gulari. I would like to thank Professor Gulari for all of his kindness in giving me knowledge in catalytic field. I would like to thank Professor Jamieson for his kindness to give me opportunity to stay and work in his laboratory in Case Western Reserve University, USA, and giving me the valuable knowledge in rheology, all of his recommendations and suggestions that can widen me to truly understand this field. The other one that could also not be forgotten of his importance in this work is Associate Professor Anuvat Sirivat. I would like to give him a special thank for his kindness in training how to use the liquid rheology instrument and giving valuable suggestions and comments on the practicality of this work. I would like to thank Assistant Professor Mark Derguire for his kindness allowing me to use the furnace and his suggestions in catalytic field. I would like to thank the Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB) Fund, Ratchadapisakesompoch Fund, Chulalongkorn University and the Thailand Research Fund (TRF).

I would like to thank Associate Professor Anuvat Sirivat and Dr. Kanokrot J. Phalakornkul for being my thesis committee. Their suggestions and comments are very valuable for me and this work.

I would like to thank Associate Professor Kunchana Bunyakiat and Associate Professor Nantaya Yanumet for allowing me to study Ph.D. and thank you for trusting me and see my attention.

Three years in the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University give me a great experience to learn how to solve the problems, to study

many interesting courses and learn how to organize my life. I would like to thank all of my friends, seniors, juniors and PPC staffs for all of their kindness, support and encouragement. I would like to give a special thank to Mr. Tossaporn Chairassameewong for all of his help and friendship. Moreover, I would like to thank Thai students at Case Western Reserve University for their friendship and help.

Last but not least, throughout twenty years of study, I am deeply indebted to my family for their forever and unconditional love, understanding, encouragement and support me all the time. Their loves are a great power for me to fight with everything and go forward. Half of my success I would like to give to my lovely family.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of contents	ix
List of Tables	xiv
List of Figures	xvi

CHAPTER

I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEW	5
	2.1 Synthesis of Metal Alkoxides	5
	2.2 Sol-gel Process of Metal Alkoxides	7
	2.3 The Rheological Study of Metal Alkoxides	10
	2.4 The Synthesis of TS-1 Zeolite	11
	2.5 The Photocatalytic Membrane Reactor	14
III	EXPERIMENTAL	18
	3.1 Materials	18
	3.2 Instrumental	19
	3.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	19
	3.2.2 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)	19
	3.2.3 Elemental Analysis (EA)	19
	3.2.4 FAB ⁺ -MS Spectroscopy (MS)	19
	3.2.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	20
	3.2.6 X-Ray Diffraction (XRD)	20

CHAPTER	PAGE
3.2.7 Scanning Electron Microscopy (SEM)	20
3.2.8 Rheometric Measurement	20
3.2.9 BET Surface Area Measurement	20
3.2.10 Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible Spectroscopy (DR-UV)	21
3.3 Methodology	21
3.3.1 Synthesis of Titanium Alkoxides	21
3.3.2 Sol-gel Processing of Titanium Glycolate	23
3.3.3 Rheological Measurement	23
3.3.4 Synthesis and Photocatalytic Reaction of Titanium Silicate-1 (TS-1)_Zeolite	24
3.3.5 Photocatalytic Membrane Reactor	25
 IV OXIDE ONE POT SYNTHESIS OF A NOVEL TITANIUM GLYCOLATE AND ITS PYROLYSIS	 27
4.1 Abstract	27
4.2 Introduction	28
4.3 Experimental	30
4.4 Results and Discussion	31
4.5 Conclusions	32
4.6 Acknowledgements	32
4.7 References	33
 V STRUCTURAL AND RHEOLOGICAL ASPECT OF MESOPOROUS NANOCRYSTALLINE TiO₂ SYNTHESIZED VIA SOL-GEL PROCESS	 40
5.1 Abstract	40
5.2 Introduction	41
5.3 Experimental	42
5.4 Results and discussion	45

CHAPTER	PAGE
5.5 Conclusions	49
5.6 Acknowledgements	49
5.7 References	50
VI STRUCTURAL AND CRYSTALLIZATION OF HIGH Ti- LOADED TS-1 ZEOLITE	66
6.1 Abstract	66
6.2 Introduction	67
6.3 Experimental	68
6.4 Results and Discussion	71
6.5 Conclusions	75
6.6 Acknowledgements	76
6.7 References	76
VII HIGH SURFACE AREA AND THERMALLY STABLE TiO₂ SYNTHESIZED DIRECTLY FROM TITANIUM TRIISOPROPANOLAMINE PRECURSOR	94
7.1 Abstract	94
7.2 Introduction	95
7.3 Experimental	96
7.4 Results and discussion	97
7.5 Conclusions	99
7.6 Acknowledgements	100
7.7 References	100
VIII PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR OF A NOVEL HIGH SURFACE AREA TiO₂	113
8.1 Abstract	113
8.2 Introduction	114
8.3 Experimental	115

CHAPTER	PAGE
8.4 Results and discussion	119
8.5 Conclusions	122
8.6 Acknowledgements	123
8.7 References	123
IX VISCOELASTIC PROPERTIES OF CERIA GELS	145
8.1 Abstract	145
8.2 Introduction	146
8.3 Experimental	146
8.4 Results and discussion	148
8.5 Conclusions	150
8.6 Acknowledgements	150
8.7 References	150
X CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	158
REFERENCES	160
APPENDICES	167
Appendix A The SEM micrographs of pyrolysed titanium glycolate at different temperatures with magnification of 1000	167
Appendix B XRD patterns of titania powder calcined at different temperatures and different hydrochloric acid and water ratios, a) 0.28, b) 0.33, c) 0.39 and d) 0.45	168
Appendix C SEM micrographs of titania powder calcined at different temperatures and different hydrochloric	

CHAPTER	PAGE
acid and water ratios, a-c) 0.28 ratio, 600° to 800 °C, d-f) 0.33 ratio, 600° to 800°C, g-i) 0.39 ratio, 600° to 800 °C, j-l) 0.45 ratio, 600° to 800°C.	170
Appendix D The frequency scan of G' and G'' of titanium glycolate gel at different hydrochloric acid and water ratios, a) 0.28, b) 0.33, c) 0.39 and d) 0.45	172
Appendix E The frequency scan of $\tan\delta$ of titanium glycolate gel at different hydrochloric acid and water ratios, a) 0.28, b) 0.33, c) 0.39 and d) 0.45.	174
CURRICULUM VITAE	176

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER IV		
4.1	Percent elements of titanium glycolate	38
4.2	The proposed structure and the pattern of fragmentation of titanium glycolate	39
CHAPTER V		
5.1	BET surface area (S_{BET} , m^2/g) of titania at various HCl:H ₂ O volume ratios and calcinations temperature	51
5.2	Summary of viscoelastic exponent, fractal dimension and gelation time(s) at various HCl:H ₂ O volume ratios	52
CHAPTER VI		
6.1	The TS-1 samples at varies Si:Ti molar ratios and reaction time (h)	78
6.2	The photocatalytic degradation of 4-nitrophenol	79
CHAPTER VII		
7.1	The proposed structure of the synthesized titanium triisopropano lamine	102
7.2	The specific surface area of calcined TiO ₂ at various calcination temperature rates	103
7.3	The specific surface area of calcined TiO ₂ at various holding times	104
7.4	The specific surface area of calcined TiO ₂ at various calcination temperatures	105
CHAPTER VIII		
8.1	The proposed structure of the synthesized titanium triisopropano lamine	126
8.2	The stability tests of the prepared membranes	127

TABLE	PAGE
CHAPTER IX	
9.1 The summary of the result of viscoelastic exponent (n), fractal dimension (d_f), and gelation time at different HCl:alkoxide molar ratio	152

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER IV		
4.1	IR spectrum of titanium glycolate	34
4.2	¹³ C-NMR spectrum of titanium glycolate	35
4.3	TGA profile of titanium glycolate	36
4.4	XRD patterns of titanium glycolate calcined at different temperatures a.) titanium glycolate without calcination, b.) 300°C, amorphous, c.) 500°C, anatase, d.) 700°C, anatase, e.) 900°C, anatase and f.) 1100°C, rutile	37
CHAPTER V		
5.1	The FT-IR spectra of titania gel at HCl:H ₂ O volume ratio of a.) 0.28, b.) 0.33, c.) 0.39 and d.) 0.45	54
5.2	XRD patterns of uncalcined and calcined titanium glycolate precursor at different temperatures	55
5.3	XRD pattern of titania gel using the HCl:H ₂ O volume ratio of 0.28 calcined at a). 600°C, b). 700°C and c). 800°C	56
5.4	The average grain sizes of the particles prepared at different volume ratios of HCl:H ₂ O (0.28, 0.33, 0.39, 0.45, respectively) and different calcination temperatures (600°, 700° and 800°C)	57
5.5	The nitrogen adsorption-desorption isotherm for mesoporous titania (a.) and Pore size distribution (b.) for the material obtained from 0.28 HCl:H ₂ O volume ratio and calcined at 600°C	58
5.6	SEM micrograph for titania powder at volume ratio 0.33 of HCl:H ₂ O calcined at a.) 600°C, b.) 700°C and c.) 800°C	59

FIGURE	PAGE
5.7 The plots of $\tan\delta$ with time(s) at HCl:H ₂ O volume ratio of 0.45	60
5.8 The plot of the apparent exponents, the storage moduli (n') and the loss moduli (n'') during the course of gelation for the 0.45 acid ratio	61
5.9 The frequency dependence curves of G' (ω) and G'' (ω) at (λ) pregel stage($B = 3$),(ν) gel point,and ($B = 0$),and (σ) postgel stage ($B = 3$) of a.) 0.28, b.) 0.33, c.) 0.39 and d.) 0.45 HCl:H ₂ O ratio.	62
5.10 The plot of gel strength parameter S at the gel point as a function of HCl:H ₂ O volume ratio : 0.28 (◆), 0.33 (■), 0.39(▲) and 0.45 (●)	63
5.11 The plot of fractal dimension of the critical gel ccluster as a function of acid ratio	64
5.12 The effect of frequency on the complex viscosity at pregel stage, gel point, and postgel stage of a.) 0.28, b.) 0.33, c.) 0.39 and d.) 0.45 HCl:H ₂ O volume ratio	65
5.13 The time evolution of the complex viscosity (at fixed frequency of 0.4 rad/s) of a.) 0.28, b.) 0.33, c.) 0.39 and d.) 0.45 HCl:H ₂ O volume ratio	66

CHAPTER VI

6.1 The XRD pattern of calcined TS-1 sample	80
6.2 The FT-IR spectra of calcined TS-1 sample	81
6.3 The DR-UV spectra of calcined TS-1 sample	82
6.4 The XRD pattern of TS-1 samples at varies reaction temperature a.) 120°, b.) 150° and c.) 170°C	83
6.5 The SEM micrograph of TS-1 sample at varies reaction temperature a.) 120°, b.) 150° and c.) 170°C	84

FIGURE	PAGE
6.6 The SEM micrograph of TS-1 samples at varies reaction time a.) 5, b.) 10, c.) 15 and d.) 20h	85
6.7 The SEM micrograph of TS-1 samples at varies aging time a.) 20, b.) 60, c.) 70, d.) 90, e.) 110, f.) 130, g.) 150 and h.) 170h	86
6.8 The SEM micrograph of TS-1 samples at varies NaOH:Si molar ratios a.) 0.1, b.) 0.3, c.) 0.4, d.) 0.5, e.) 0.7 and f.) 1.0	87
6.9 The SEM micrograph of TS-1 samples at varies TPA:Si molar ratios a.) 0.05, b.) 0.1, c.) 0.2, d.) 0.3, e.) 0.4 and f.) 0.5	88
6.10 The SEM micrograph of TS-1 samples at varies H ₂ O:Si molar ratios a.) 80, b.) 114, c.) 140, d.) 170 and e.) 200	89
6.11 The FT-IR spectra of TS-1 sample at varies Si:Ti molar Ratios a.) 100.00, b.) 33.33, c.) 20.00, d.) 14.29, e.) 10.00, f.) 7.69, g.) 5.88 and h.) 5.00	90
6.12 The DR-UV spectra of TS-1 sample at varies Si:Ti molar ratios a.) 100.00, b.) 33.33, c.) 20.00, d.) 14.29, e.) 10.00, f.) 7.69, g.) 5.88 and h.) 5.00	91
6.13 The XRD pattern of TS-1 sample at varies Si:Ti molar ratios a.) 100.00, b.) 33.33, c.) 20.00, d.) 14.29, e.) 10.00, f.) 7.69, g.) 5.88 and h.) 5.00	92
6.14 The SEM micrograph of TS-1 sample at varies Si:Ti molar ratios a.) 100.00, b.) 33.33, c.) 20.00, d.) 14.29, e.) 10.00, f.) 7.69, g.) 5.88 and h.) 5.00	93
 CHAPTER VII 	
7.1 The FT-IR spectrum of titanium triisopropanolamine	106
7.2 The TGA thermograms of a). titanium triisopropanolamine, b). TiO ₂ calcined at holding time 1h, c). TiO ₂ calcined at	

FIGURE	PAGE
holding time 2h and d.) TiO ₂ calcined at 500°C	107
7.3 XRD pattern of TiO ₂ at 0.25°C /min calcinations rate, 2h holding time and 600°C calcination temperature	108
7.4 The SEM micrograph of TiO ₂ at 0.25°C /min calcinations rate, 2h holding time and 600°C calcination temperature	109
7.5 The nitrogen adsorption-desorption isotherm of the obtained mesoporous TiO ₂ at 0.25°C /min calcinations rate, 2h holding time and 600°C calcination temperature	110
7.6 XRD patterns of TiO ₂ at the temperature of; a.) 300°, b.) 500°, c.) 600°, d.) 700°, e.) 800° and f.) 900°C	111
7.7 The SEM micrographs of TiO ₂ at the temperature of; a.) 300°, b.) 500°, c.) 600°, d.) 700°, e.) 800° and f.) 900°C	112
 CHAPTER VIII 	
8.1 The schematic diagram of photocatalytic membrane reactor (F, flowmeter; R, reactor; R _p , permeate reservoir; R _t , recirculating tank and P, peristaltic pump)	126
8.2 The FT-IR spectrum of titanium triisopropanolamine	127
8.3 The TGA thermogram of a.) titanium triisopropanolamine and b.) the prepared TiO ₂ catalyst calcined at 600°C for 2h	128
8.4 The XRD pattern of the anatase phase of the prepared TiO ₂ catalyst calcined at 600°C for 2h	129
8.5 The SEM micrograph of the anatase phase of the prepared TiO ₂ catalyst calcined at 600°C for 2h	130
8.6 The nitrogen adsorption-desorption isotherm for the prepared mesoporous titania calcined at 600 °C	131
8.7 The TGA thermogram of a.) polyvinyl acetate, b.) cellulose acetate and c.) polyacrylonitrile membranes prepared with 1wt%TiO ₂	132

FIGURE	PAGE
8.8 The SEM micrograph of mixed matrix membranes using a.) cellulose acetate, b.) polyacrylonitrile and c.) polyvinyl acetate	133
8.9 The SEM micrographs of polyacrylonitrile membranes at various percentages of TiO ₂ ; a.) 1wt%TiO ₂ , b.) 3wt%TiO ₂ and c.) 5wt%TiO ₂	134
8.10 The permeate flux versus reaction time of all three types of the prepared membranes	135
8.11 The SEM micrograph showing the defect of polyvinyl acetate membrane after the reaction	136
8.12 The degradation of 4-NP with the reaction time of polyacrylonitrile and cellulose acetate membranes	137
8.13 The permeate flux versus reaction time of polyacrylonitrile membranes at various percentages of TiO ₂	138
8.14 The degradation of 4-NP with the reaction time of Polyacrylonitrile membranes at various percentages of TiO ₂	139
8.15 The comparison between polyacrylonitrile membranes with 1wt% of prepared TiO ₂ and commercial TiO ₂ on the degradation of 4-NP	140
8.16 The degradation of 4-NP with the reaction time of polyacrylonitrile membranes at initial pH value of 4-NP solution equal to 7 and 3	141
8.17 The UV spectra of 4-NP concentration in permeate at different reaction time of 1wt%TiO ₂ and pH = 3	142

CHAPTER IX

9.1 The plots of $\tan\delta$ with time(s) at HCl:alkoxide molar ratio 0.9	153
9.2 The plot of the apparent exponents, the storage moduli (n') and the loss moduli (n'') during the course of gelation for the	

FIGURE	PAGE
HCl:alkoxide molar ratio 0.9	154
9.3 The frequency dependence curves of (λ) $G'(\omega)$ and (\circ) $G''(\omega)$ at pregel stage ($B = -3$), gel point, and ($B = 0$), and postgel stage ($B = 3$): a.) 0.8, b.) 0.9, c.) 1.0, and d.) 1.1 molar ratio	155
9.4 The plot of gel strength parameter S at the gel point as a function of HCl:alkoxide molar ratio	156
9.5 The plot of complex viscosity (η^*) with ω (rad/s) at pregel stage gel point, and postgel stage of 0.9 molar ratio	157