

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : BRG4680013

ชื่อโครงการ : "การศึกษาวิธีการสังเคราะห์ และการประยุกต์สารไททาเนียมไดออกไซด์-ซิลิกอนไดออกไซด์เพื่อใช้เป็นเมมเบรนที่มีสมบัติพิเศษในการแยกสาร"

ชื่อนักวิจัย : นางสาวจิตรา วงศ์เกษมจิตต์

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : c.sujitra@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 3 ปี

งานวิจัยนี้ได้มีการสังเคราะห์สารประกอบโลหะอัลคอกไซด์คือ สารไททาเนียมไกลโคเลตและสารไททาเนียมไตรไอโซโพรพานอลามีนจากวัตถุดิบที่หาง่ายและราคาถูก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ขั้นตอนเดียวที่เรียกกันว่า Oxide One Pot Synthesis (OOPS) โดยสารที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์ที่มีความสำคัญมากในกระบวนการโซล-เจล จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD พบว่า สารที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิสูงจะมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกจากชนิดอนาเทส (anatase) เป็นรูไทด์ (rutile) ที่อุณหภูมิสูง ขณะที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สารไม่ก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึก ในกระบวนการผลิตสารไททาเนียมที่มีผลกระดับนาโนและมีรูพรุนขนาดกลางโดยกระบวนการโซล-เจลนั้น สารตั้งต้นที่ใช้เป็นไททาเนียมไกลโคเลตในสภาวะที่มีองค์ประกอบเป็นน้ำและกรด ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD พบโครงสร้างผลึกชนิดอนาเทสที่อุณหภูมิการเผาสารในช่วง 600-800 องศาเซลเซียส และมีพื้นที่ผิวสูงถึง 125 ตารางเมตรต่อกรัม ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและน้ำเท่ากับ 0.28 ถ้าสารไททาเนียมที่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ผลึกไททาเนียมไดออกไซด์จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กประมาณ 1 ไมครอน จากการศึกษาทางด้านรีโอโลยีของสารไททาเนียมไกลโคเลตโดยวิธีการของวินเทอร์พบว่า เวลาในการเกิดเจลนั้น ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกรดไฮโดรคลอริกและน้ำ ความแข็งแรงของเจลนั้นเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของกรดและน้ำสูงขึ้น ดังนั้น สามารถกล่าวได้ว่า การเพิ่มความเข้มข้นกรดจะส่งผลให้ความแข็งแรงของโครงสร้างเพิ่มขึ้นและไม่ก่อให้เกิดการยุบตัว จากการศึกษารีโอโลยีของไททาเนียมไกลโคเลตเจลที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดไฮโดรคลอริกและสารอัลคอกไซด์เท่ากับ 0.8 0.9 1.0 และ 1.1 พบว่า เวลาในการเกิดเจลแปรผันตามอัตราส่วนโดยโมลของกรดและสารอัลคอกไซด์ รวมทั้งความแข็งแรงของเจลที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กัอัตราส่วนของกรดเช่นกัน

ในงานวิจัยนี้ ยังได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารซีโอไลต์ชนิดทีเอส-วัน (TS-1) ที่มีปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์สูงโดยใช้วัสดุที่เสถียรต่อโมเลกุลของน้ำในอากาศ ได้แก่

สารไททาเนียมไกลโคเลตและโซลาเทรน และใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นแหล่งให้ความร้อนในการทำปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาผลกระทบจากปัจจัยที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร ได้แก่ ปริมาณ TPA⁺ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และน้ำ รวมทั้งสภาวะต่างๆ เช่น เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ตั้งสารไว้ที่อุณหภูมิห้อง จากการศึกษาพบว่า ไททาเนียมสามารถเข้าทำปฏิกิริยาและเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างของสารซีโอไลต์ได้ด้วยปริมาณสูง โดยมีปริมาณไททาเนียมส่วนน้อยที่แยกตัวออกจากโครงสร้างของสารซีโอไลต์ ซึ่งพบในตัวอย่างที่มีอัตราส่วนของซิลิกอน/ไททาเนียมเท่ากับ 5.0 จากการทดสอบความสามารถในการแตกสลายสาร 4-ไนโตรฟีนอลโดยใช้สารทีเอส-วันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ความสามารถในการแตกสลายสาร 4-ไนโตรฟีนอลสูงขึ้นตามปริมาณของไททาเนียมในโครงสร้างซีโอไลต์

นอกจากนั้น ได้มีการศึกษาการแตกสลายของสาร 4-ไนโตรฟีนอลโดยการเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่าน โดยมีสารไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงกระจายอยู่ในพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ เซลลูโลสอะซิเตด โพลีอะคลิไนด์ ไนไตร และโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ สารไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเตรียมจากสารอัลคอกไซด์ชนิดไททาเนียมไตรไอโซโพรพานอลามีน จากการศึกษาพบว่า เยื่อเลือกผ่านที่เตรียมจากโพลีอะคลิไนด์นั้นเสถียรที่สุดและมีอัตราการไหลของสารผ่านพื้นที่ผิวเยื่อเลือกผ่านน้อยที่สุดด้วย การศึกษาความเสถียรและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารไททาเนียมในเยื่อเลือกผ่านและทดสอบกับปฏิกิริยาการแตกสลายของ 4-ไนโตรฟีนอลพบว่า ที่ปริมาณการใส่สารไททาเนียมมากขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากขึ้นด้วย

ผลงานวิจัยทั้งหมดนี้ ได้จดสิทธิบัตรภายในประเทศ 1 ฉบับ ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ จำนวน 3 ฉบับคือ Journal of Mesoporous and Microporous Materials, Journal of Materials Chemistry and Physics และ Applied Organometallic Chemistry และตีพิมพ์ในวารสารภายในประเทศจำนวน 1 ฉบับ นอกจากนี้ ยังมีผลงานวิจัยที่ได้ไปเสนอในที่ประชุมวิชาการ ณ ประเทศอิตาลีอีก 1 เรื่อง

คำหลัก : ไททาเนียมไกลโคเลต, ไททาเนียมไตรไอโซโพรพานอลามีน, TS-1, การสลายตัวด้วยแสง, ซีโอไลต์

Abstract

Project Code: BRG4680013

Project Title: "Study of a synthetic method and application of TiO_2 - SiO_2 as mixed matrix membrane"

Investigator: Ms. Sujitra Wongkasemjit

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University

E-mail Address : dsujitra@chula.ac.th

Project Period : 3 Years

A much milder, simpler and more straightforward reaction to titanium glycolate and titanium triisopropanolamine products is successfully investigated using low cost starting materials via the oxide one pot synthesis (OOPS) process. XRD patterns of pyrolyzed products 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 was 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 forms 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 titania gelling systems 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 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 the synthesis. The effects of the compositions (TPA^+ , NaOH , H_2O) 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 also studied. Small amount of extra-framework titanium dioxide is identified at 5.0 Si:Ti molar ratio. Photocatalytic decomposition (PCD) of 4-NP is used to test the activity of TS-1 samples and the results of all samples show high efficiency in PCD.

In addition, photocatalytic membranes are successfully prepared using an efficient, high surface area TiO_2 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 TiO_2 loaded in the membrane was 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 TiO_2 loading, the higher the resulting catalytic activity.

All the works described above have been nationally patented and published in three international journals, viz. Journal of Mesoporous and Microporous Materials, Journal of Materials Chemistry and Physics and Applied Organometallic Chemistry Journal, and one national journal. Moreover, there is also one proceeding presented in an international conference in Italy.

Key words: Titanium glycolate, Titanium triisopropanolamine, TS-1, Photocatalytic decomposition, Rheology