STUDIES OF PARAMETERS AFFECTING SOL-GEL PROCESS OF SODIUM TRIS(GLYCOZIRCONATE) TOWARD THE PREPARATION OF ZrO_2

Ms. Tivaporn Apphakvan

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
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2003

ISBN 974-17-2311-3

Thesis Title:	Studies of Parameters Affecting Sol-Gel Process of Sodium Tris(glycozirconate) toward the Preparation of ZrO_2
By:	Ms. Tivaporn Apphakvan
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Dr. Sirirat Jitkarnka
	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	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. Bunyakiat. College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

(Dr. Sirirat Jitkarnka)

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

(Prof. Erdogan Gulari)

(Prof. Somchai Osuwan)

(Dr. Kitipat Siemanond)

ABSTRACT

4471035063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Tivaporn Apphakvan: Studies of Parameters Affecting Sol - Gel Process of Sodium Tris (glycozirconate) toward the Preparation of ZrO_2 . Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Prof. Erdogan Gulari, 44 pp. ISBN 974-17-2311-3
Keywords : Sol-Gel method/Oxide one pot Synthesis/Zirconia

Zirconium dioxide, or Zirconia, (ZrO_2) was prepared by sol-gel method using sodium tris(glycozirconate) as precursor. An enormous advantage of this precursor is its reduction in reactivity with water. It can be synthesized using the inexpensive, well-established OOPS method. Zirconia having the maximum surface area of 125 m^2/g was formed at a pH of 11-12 and a water to precursor molar ratio of 587 after calcining at 600 ^oC for 4.5 hours. The time required for gel formation had an influence on the physical properties of zirconia, and was controlled by varying the acid and base content or pH of the solution. The molar water to precursor ratio had no influence on the physical properties of zirconia. The amorphous zirconia became crystalline, in the form of a tetragonal phase, after heating at 500 ^oC. X-ray diffraction data showed that heating to higher temperatures caused the zirconia to transform into the monoclinic phase after calcining at 700 ^oC. Finally, the acid-base properties of the catalysts were measured using temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia and carbon dioxide, respectively. TPD results showed that surface area and pore volume were strongly affected by the acidity and basicity of the ZrO_2.

บทคัดย่อ

ทิวาพร แอบผักแว่น : การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการ โซ-เจล ของโซเดียม ทริส(ไกโคเซอร์โคเนส) เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Studies of Parameters Affecting Sol-Gel Process of Sodium Tris(glycozirconate) toward the Preparation of ZrO_2) อ. ที่ปรึกษา ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ศ. ดร. เออโดแกน กูลารี่ 44 หน้า ISBN 974-17-2311-3

เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธี โซ–เจล โดยใช้ โซเดียม ทริส(ไกโคเซอร์โคเนส) เป็นสารตั้งต้น สมบัติที่ดีของสารตั้งต้นชนิดนี้ คือ ความเสถียร ทำให้สามารถลดอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นและน้ำได้ ประกอบกับกรรมวิธีการสังเคราะห์ใช้ต้นทุนต่ำโดยผ่านวิธีที่เรียกว่า อูปซ์ (OOPS) ซึ่งได้มีการศึกษามาก่อนหน้านี้ ผลการศึกษาโมลของน้ำต่อสารตั้งต้นและ ค่า pH พบว่าเซอร์โคเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวมากที่สุด เท่ากับ 125 ตารางเมตรต่อน้ำหนักสารหนึ่งกรัม ที่ค่า pH เท่ากับ 11-12 และโมลของน้ำต่อโมลของสารตั้งต้นเท่ากับ 587 หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4.5 ชั่วโมง เวลาที่ใช้ในการเกิดเจลมีอิทธิพลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ เวลาในการเกิดเจลสามารถควบคุมได้ด้วยปริมาณกรดหรือเบสหรือค่า pH ในขณะที่โมลของน้ำต่อโมลของสารตั้งต้นมีอิทธิพลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์น้อยมาก จากการศึกษาอุณหภูมิการเผาพบว่าเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสหรือต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกริยามีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างผลึกเป็น เตตระโกนอล และโครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็น โมโนคลีนิค เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส นอกจากนี้จากการศึกษาสมบัติกรด-เบส ของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์พบว่า เซอร์โคเนียมไดออกไซด์มีความเป็นกรดและเบสสูงที่ pH เท่ากับ 11-12 และพื้นที่ผิวรวมทั้งปริมาตรของรูพรุนมีอิทธิพลต่อความเป็นกรด- เบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Out of sense of gratefulness, I would like to express my deepest gratitude to Dr. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Prof. Erdogan Gulari for their helpful advises, support and kindness.

I would also like to acknowledge Prof. Somchai Osuwan and Dr. Kitipat Siemanond for serving as my thesis committee.

I sincerely exhibit my appreciation to all profressors who guided me through their courses establishing the knowledge base I used in this work. I am indebted to The Petroleum and Petrochemical College and all of staff for their assistance.

I would like to thank to PTT Research and Technology Institute on providing Temperature Program Desorption (TPD) equipment.

I would like to extend my sincere thanks to Ms. Bussarin Ksapabutr, Mr. Phairat Phiriyawirut and Ms. Nopphawan Phonthammachai for their useful suggestions, and experimental technique.

Finally, I would like to extend my whole-hearted gratitude to my family and my friends for their love, encouragement, and measureless support.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Zirconia Applications	3
	2.1.1 Conversion of Natural Gas : Synthesis Gas Chemistry	3
	2.1.2 Automotive Exhaust Applications	4
	2.1.3 Environmental Protection Catalysis	5
	2.1.4 Polymerisation Catalysis	6
	2.1.5 Miscellaneous Applications	6
	2.2 Zirconia Preparation	7
	2.3 Sol-Gel Process	7
III	**EXPERIMENTAL**	12
	3.1 Materials	12
	3.1.1 Preparation of Alkoxide	12
	3.1.2 Preparation of Zirconia	12
	3.2 Alkoxide Preparation Procedure	12
	3.3 Catalyst Preparation Procedure	13

CHAPTER		PAGE
	3.4 Catalyst Characterization	13
	3.4.1 Surface Area Measurement	13
	3.4.2 X-ray Diffraction (XRD)	14
	3.4.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	14
	3.4.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)	15
	3.4.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)	15
	3.4.6 Temperature Program Desorption (TPD)	15
V	**RESULTS AND DISCUSSION**	16
	4.1 Gel Characteristics	16
	4.1.1 Gel Zone	16
	4.1.2 Gel Time	17
	4.2 Catalysts Characterization	19
	4.2.1 Sodium Content	19
	4.2.2 Phase Transfer	20
	4.2.3 Weight Loss	22
	4.2.4 Morphology	22
	4.2.5 Physical Properties	23
	4.2.5.1 Adsorption Isotherm	24
	4.2.5.2 BET Surface Area	25
	4.2.5.3 Pore Volume	26
	4.2.5.4 Pore Size	28
	4.2.5.5 Pore Size Distribution	29
	4.2.6 Acidity and Basicity	31
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	34
	REFERENCES	35

CHAPTER **PAGE**

APPENDICES 38
Appendix A Raw Data 38
Appendix B Calculations 40
Appendix C Experimental Conditions 41

CURRICULUM VITAE 44

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
A1-1	Effect of pH on gel time obtained at the R_H of 587 and 1320	38
A1-2	Effect of the R_H on gel time obtained at pH 11-12 and pH 13-14	38
A1-3	Textural properties of zirconias calcined at 600° C	39
B1-1	Sodium removal from gel formed with the R_H of 587 at pH 9-10	40
C1-1	Working condition (FIXED)	41
C1-2	Working condition (VARIABLE)	41
C1-3	Flame emission	41
C 2-1	Standard peak of zirconia from X-ray diffraction (XRD)	43

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

4.1 Effect of pH and the R_H on the gel formation. 16

4.2 Effect of pH on gel time obtained at the R_H of 587 and 1320. 18

4.3 Effect of the R_H on the gel time obtained at pH 11-12 and 13-14. 18

4.4 Sodium removal from gel formed with the R_H of 587 at pH 9-10. 19

4.5 Influence of calcination temperature on phase composition of zirconia prepared with the R_H of 587 at pH 9-10 during gelation step. 21

4.6 Influence of calcination temperature on phase compostion of zirconia prepared with the R_H of 587 at pH 9-10 during gelation step. 21

4.7 TGA and DTA curves of zirconia prepared with the R_H of 587 at pH 9-10, conducted at 10 $K.min^{-1}$ with air flowrate of 25 $ml.min^{-1}$. 22

4.8 SEM pictures of zirconia prepared with the R_H of 587 at: (a) pH 7-8, (b) pH 9-10, (c) pH 11-12, and (d) pH 13-14, and calcined at 600 ^{o} C. 23

4.9 Typical adsorption/ desorption isotherms of nitrogen physisorption on zirconia prepared with the R_H of 587 at pH 11-12. 24

4.10 BET surface area of ZrO_2, after calcination at 600 ^{o} C for 4.5 hours, as a function of the R_H and pH. 25

4.11 BET surface area of ZrO_2, prepared with the R_H of 587, and calcined at 600 ^{o} C for 4.5 hours, as a function of pH. 26

4.12 Total pore volume of ZrO_2, after calcination at 600 ^{o} C for 4.5 hours, as a function of the R_H and pH. 27

FIGURE **PAGE**

4.13 Total pore volume of ZrO_2, prepared with the R_H of 587, and calcined at 600 ^{o} C for 4.5 hours, as a function of pH. 27

4.14 Average pore diameter of ZrO_2, after calcination at 600 ^{o} C for 4.5 hours, as a function of the R_H and pH. 28

4.15 Average pore diameter of ZrO_2, prepared with the R_H of 587, and calcined at 600 ^{o} C for 4.5 hours, as a function of pH. 28

4.16 Pore size distribution of ZrO_2, prepared with the R_H of 587, and calcined at 600^{o} C :(a) pH 7-8, (b) pH 9-10, (c) pH 11-12, and (d) pH 13-14. 30

4.17 Acidity of zirconia using temperature-programmed desorption of NH_3 at 5 ^{o}C /min and pH: (a) 11-12, (b) 9-10, (c) 7-8 and (d) 13-14. 31

4.18 Basicity of zirconia using temperature-programmed desorption of CO_2, at 5 ^{o}C /min and pH: (a)11-12, (b) 9-10, (c) 7-8, and (d)13-14.

4.19 Nature of Zirconia Surface (Zhang *et al.*, 1999). 33

C1-1 Calibration curve of sodium content. 42