NICKEL LOADED ALUMINA VIA SOL-GEL PROCESS

Kanchana Utchariyajit

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005

ISBN 974-993-714-7

I22243653

Thesis Title:	Nickel Loaded Alumina via Sol-gel Process
By:	Kanchana Utchariyajit
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	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.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Sujitra Wongkasemjit .....

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Erdogan Gulari .....

(Prof. Erdogan Gulari)

Anuvat Sirivat .....

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Sumeth Chavadej .....

(Assoc. Prof. Sumeth Chavadej)

482166

ABSTRACT

4672008063: Polymer Science Program
Kanchana Utchariyajit: Nickel Loaded Alumina via Sol-gel Process
Thesis Advisors:Assoc. Prof. Sujitra Wonkasemjit, and Prof.
Erdogan Gulari 62 pp. ISBN 974-993-714-7
Keywords: Sol-gel Process/ Alumatrane/ Nickel aluminate

Supporting nickel has been used in a wide range of applications for industrial reactions, such as, steam reforming, hydrogenation and methanation. In this work, nickel aluminate was prepared by sol-gel process using alumatrane as alkoxide precursor, directly synthesized from the reaction of inexpensive and available compounds, aluminium hydroxide and TIS (triisopropanolamine) via the Oxide One Pot Synthesis (OOPS) process. Various conditions of the sol-gel process, viz. pH, calcination temperature, hydrolysis ratio and ratio of nickel to aluminum are studied. All samples are characterized using FTIR, TGA, XRD, TPR, DR-UV and BET. The BET surface area measurements are found to be in the range of 300-450 m^2/g at the calcinations temperature of 500°C, having the pore distribution in the mesoporous region. The catalyst activity testing on CO oxidation reaction depends on Ni to Al ratio and calcinations temperature. The higher activity was obtained from the higher Ni content and lower calcination temperature. In addition, catalysts prepared using alumatrane precursor had higher %conversion than those prepared from aluminium hydroxide.

บทคัดย่อ

กาญจนา อัจฉริยจิต : สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอลูมินาผ่านกระบวนการโซล-เจล (Nickel Loaded Alumina via Sol-gel Process) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ศาสตราจารย์ ดร. เออโดแกน กูลารี 62 หน้า ISBN 974-993-714-7

นิเกิลบนตัวรองรับถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน การเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอน การสังเคราะห์มีเธน เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลบนตัวรองรับอลูมินาในรูปของนิเกิลอลูมิเนต โดยเตรียมผ่านกระบวนการโซล-เจล และใช้อลูมาเทรนเป็นสารตั้งต้น ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการเพียงขั้นตอนเดียวที่เรียกว่ากระบวนการ Oxide One Pot Synthesis (OOPS) จากสารตั้งต้นอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และไตรไอโซโพรพาโนลามีนที่มีราคาไม่แพงและหาได้ง่าย ผลกระทบของสภาวะของกระบวนการโซล-เจล ได้แก่ ความเป็นกรด-ด่าง สัดส่วนของน้ำต่อสารตั้งต้นแอลคอกไซด์ สัดส่วนของนิเกิลต่ออลูมินา และอุณหภูมิของการเผาต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ได้ถูกศึกษาโดยใช้ FTIR, TGA, XRD, TPR, DR-UV และ BET พื้นที่ผิวของสารที่เตรียมโดยวิธีนี้หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าอยู่ในช่วง 350-450 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดของอนุภาคในช่วงของเมโซพอรัส ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของนิเกิลอลูมิเนตได้ถูกศึกษาด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และพบว่ามันขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของนิเกิลต่ออลูมินาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา คือความว่องไวของปฏิกิริยาจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณนิเกิลสูงขึ้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่ำลง นอกจากนี้ คะตะลิสต์ที่เตรียมจากอลูมาเทรนให้เปอร์เซ็นต์การแปรสภาพสูงกว่าคะตะลิสต์ที่เตรียมจากอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis can not be succeeded without the help and encouragement of many people. The author greatly appreciates her advisors, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Prof. Erdogan Gulari for their useful suggestions and recommendations including problems solving which made this thesis successful.

The author would like to gratefully thank all professors who have given her valuable knowledge in the Petroleum and Petrochemical College. Special thanks go to Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka for the activity testing on CO oxidation reaction and suggestion and all of the Petroleum and Petrochemical College's staffs.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). She also thanks the Development and Promotion of Science and Technology Thailand Project (DPST) for financial support.

Finally, the author would like to take this opportunity to senior students, especially, Ms. Nopporn Thanabodeekit and all her PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions and encouragement. The author had the most enjoyable time working with all of them. Lastly, the author is greatly indebted to her parents and her family for their 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 Figures	viii
	List of Tables	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	5
III	**EXPERIMENTAL**	10
IV	**NICKEL LOADED ALUMINA VIA SOL-GEL PROCESS**	13
	4.1 Abstract	13
	4.2 Introduction	13
	4.3 Experiment	15
	4.4 Results and Discussion	17
	4.5 Conclusions	23
	4.6 Acknowledgements	23
	4.7 References	24
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION**	58
	REFERENCES	59

CHAPTER	PAGE
CURRICULUM VITAE	62

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER IV	
4.1	Synthesis of alumatrane precursor	28
4.2	TGA pattern of alumatrane precursor	29
4.3	FTIR spectrum of alumatrane precursor	30
4.4	XRD patterns of the samples calcined at various calcinations temperature with the Ni/Al mole ratio of (a) 1/2, (b) 1/4 and (c) 1/8	31
4.5	XRD patterns of the samples calcined at 900°C	32
4.6	XRD patterns of the samples calcined at 500°C using various hydrolysis ratios and the Ni/Al mole ratio of (a) 1/2, (b) 1/4 and (c) 1/8	33
4.7	XRD patterns of the samples calcined at 500°C using various pHs and the Ni/Al mole ratio of (a) 1/2, (b) 1/4 and (c) 1/8	34
4.8	XRD patterns of the samples (Ni/Al =1/2) calcined at 900°C using various hydrolysis ratios	35
4.9	XRD patterns of the samples (Ni/Al =1/2) calcined at 900°C using various pHs	36
4.10	FTIR spectra of the samples calcined at various calcinations temperature and the Ni/Al mole ratio of (a) 1/2, (b) 1/4 and (c) 1/8	37
4.11	FTIR spectra of the samples calcined at 900°C at various hydrolysis ratios	38
4.12	FTIR spectra of the samples calcined at 900°C at various pHs	39
4.13	FTIR spectra of the samples calcined at 900°C at various Ni/Al ratios	40

FIGURE **PAGE**

4.14	TPR profiles of the 1/2 Ni/Al ratio at various calcinations temperature	41
4.15	TPR profiles of the samples calcined at 500°C at various Ni/Al ratios	42
4.16	TPR profiles of the samples calcined at 500°C at various hydrolysis ratios	43
4.17	TPR profiles of the samples calcined at 500°C at various pHs	44
4.18	DR-UV spectra of the samples calcined at various calcinations temperature and the Ni/Al ratio of (a) 1/2, (b) 1/4 and (c) 1/8	45
4.19	DR-UV spectra of the samples calcined at 500°C and various Ni/Al ratios	47
4.20	DR-UV spectra of the samples calcined at 500°C and various hydrolysis ratios	48
4.21	DR-UV spectra of the samples calcined at 500°C and various pHs	49
4.22	SEM micrographs of the samples calcined at (a) 500°C and (b) 900°C	50
4.23	Activity testing of the samples with various Ni/Al ratios	51
4.24	Activity testing of the samples calcined at 500° and 900°C	52
4.25	Activity testing of the samples prepared using different precursors	53

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER IV	
4.1	BET analysis of the samples calcined at 500°C with various Ni loadings	54
4.2	BET analysis of the samples calcined at various calcinations temperature	55
4.3	BET analysis of the samples calcined at 500°C and various pHs	56
4.4	BET analysis of the samples calcined at 500°C using various hydrolysis ratio	57