



*Ain shams University
Faculty of Science
Chemistry Department*

Evaluation of Catalytic Performance of Different Bioresourced Silica-Based Systems to be Used in Hydrogen production from Methane

*Thesis Submitted to
Chemistry Department, Faculty of science, Ain shams University
for the Degree of Ph.D. of Science in Chemistry*

By

Hanan Abd Alghany Abd Allah Ahmed

*Research Assistant in Petrochemicals Department, Egyptian Petroleum
Research Institute, Cairo, Egypt*

Board of Scientific Supervision

Prof. Dr./ Salah El-dein Abdo Hassan

*Professor of physical chemistry
Department of Chemistry, Faculty of Science
Ain Shams University
Cairo, Egypt*

Prof. Dr./ Ahmed El-Sayed Awadallah

*Professor of physical chemistry, Processes
Development Department, EPRI
Cairo, Egypt*

Ass. Prof. / Sanaa Mahmoud Sofyman

*Assistant Professor of Organic Chemistry,
Petrochemicals Department, EPRI
Cairo, Egypt*

Ass. Prof./ Ateyya Abdel-Fattah Aboul-Enein

*Assistant Professor of Organic Chemistry,
Processes Development Department, EPRI
Cairo, Egypt*

2017



*Ain shams University
Faculty of Science
Chemistry Department*

***Evaluation of Catalytic Performance of Different
Bioresourced Silica-Based Systems to be Used in Hydrogen
production from Methane***

Thesis submitted for

Ph.D. Degree of Science in Chemistry

(Physical Chemistry)

By

Hanan Abd Alghany Abd Allah Ahmed

Egyptian Petroleum Research Institute

To

Chemistry Department

Faculty of Science

Ain Shams University

Cairo, Egypt

2017



جامعة عين شمس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

**تقييم الكفاءة الحفزية لانظمة مختلفة معتمدة على السيليكا المستخلصة من
مصدر حيوى لاستخدامها فى انتاج الهيدروجين من الميثان**
رسالة مقدمة من

حنان عبد الغنى عبد اللاه أحمد

(ماجستير العلوم- كيمياء)

باحث مساعد- معهد بحوث البترول

للحصول على درجة دكتوراة الفلسفة في العلوم

تخصص (الكيمياء الفيزيائية)

تحت إشراف

أ.د / أحمد السيد محض الله

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بقسم تطوير العمليات
- معهد بحوث البترول

د / عطيه عبد الفتاح ابو العيدين

أستاذ باحث مساعد بقسم تطوير العمليات-
معهد بحوث البترول

أ.د / صلاح الدين محمد حسن

أستاذ الكيمياء الفيزيائية – قسم الكيمياء –
كلية العلوم – جامعة عين شمس

د/ ثناء محمود سليمان

أستاذ باحث مساعد بقسم الهيدروكيمائيات-
معهد بحوث البترول

2017



جامعة عين شمس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

تقييم الكفاءة الحفزية لانظمة مختلفة معتمدة على السيليكا المستخلصة
من مصدر حيوى لاستخدامها فى انتاج الهيدروجين من الميثان

رسالة مقدمة من

حنان عبد الغنى عبد اللاه أحمد

(ماجستير فى العلوم - كيمياء)

باحث مساعد- معهد بحوث البترول

للحصول على درجة دكتوراة الفلسفة فى العلوم (كيمياء)
إلى

قسم الكيمياء

كلية العلوم – جامعه عين شمس

2017



Ain shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

QUALIFICATION

Name : Hanan Abd Alghany Abd Allah Ahmed

Scientific Degree: Ph.D. Degree in Science in Chemistry
(Physical Chemistry)

Department : Chemistry Department

College : Faculty of Science

University : Ain Shams University

: Research Assistant in Petrochemicals
Department, EPRI,
Cairo, Egypt

Master Graduation Year : 2013



Ain shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

APPROVAL SHEET

***Evaluation of Catalytic Performance of Different
Bioresourced Silica-Based Systems to be Used in
Hydrogen production from Methane***

*Thesis Submitted for Ph.D. Degree of Science in Chemistry
(Physical Chemistry)*

By

Hanan Abd Alghany Abd Allah Ahmed

To Chemistry Department-Faculty of Science- Ain Shams University

This Thesis for Ph.D. Degree has Approved by:

Prof. Dr. / Salah A. Hassan

Professor of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of
Science, Ain Shams University

Prof. Dr. / Ahmed E. Awadallah

Professor of Physical Chemistry, Processes Development Department,
Egyptian Petroleum Research Institute

Prof. Dr. / Mohamed M. A. Selim

Professor of Physical Chemistry, National Center for Research

Prof. Dr. / Nadia A. Yousef

Professor of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of
Science, Ain Shams for Girls

Prof. Dr./ Ebrahim Hosani Ali Badr

Head of Department of Chemistry



رسالة دكتوراه الفلسفة فى العلوم فى الكيمياء

اسم الطالبة/ حنان عبد الغنى عبد الملاه أحمد

عنوان الرسالة/ تقييم الكفاءة الحفزية لانظمة مختلفة معتمدة على السيليكا
المستخلصة من مصدر حيوى لاستخدامها فى انتاج الهيدروجين من الميثان
اسم الدرجة: دكتوراة الفلسفة فى العلوم فى الكيمياء تخصص (كيمياء فيزيائية)

لجنة الاشراف:

أ.د / صلاح الدين عبده حسن : أستاذ الكيمياء الفيزيائية - قسم الكيمياء -

كلية العلوم - جامعة عين شمس

أ.د / أحمد السيد عوض الله : أستاذ الكيمياء الفيزيائية- معهد بحوث البترول

د / ثناء محمود سليمان : أستاذ باحث مساعد - معهد بحوث البترول

د/ عطيه ابو العينين : أستاذ باحث مساعد - معهد بحوث البترول

لجنة التحكيم:

1- أ.د / صلاح الدين عبده حسن: أستاذ الكيمياء الفيزيائية- قسم الكيمياء-

كلية العلوم- جامعة عين شمس

2- أ.د / أحمد السيد عوض الله : أستاذ الكيمياء الفيزيائية- معهد بحوث البترول

3- أ.د/ محمد محمد عبد المنعم سليم: أستاذ الكيمياء الفيزيائية-

المركز القومى للبحوث

4- أ.د/ نادية عبد الحكيم يوسف: أستاذ الكيمياء الفيزيائية- قسم الكيمياء -

كلية الهنات - جامعة عين شمس

ختم الإجازة

الدراسات العليا :

أجيزت الرسالة بتاريخ : / / 2017

موافقة مجلس الجامعة

موافقة مجلس الكلية

2017 / /

2017 / /



كلية العلوم
قسم الكيمياء

اسم الطالبة : حنان عبد الغنى عبد اللاه أحمد

الدرجة العلمية: دكتوراه الفلسفة فى العلوم (الكيمياء الفيزيائية)

القسم: الكيمياء

اسم الكلية : كلية العلوم

الجامعة: عين شمس

الدرجة الوظيفية: باحث مساعد - قسم البتروكيماويات - معهد بحوث البترول

سنة منح الماجستير : 2013



كلية العلوم
قسم الكيمياء

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله
أتقدم بوافر شكري وتقديري لكل من الأساتذة الذين قاموا بالإشراف على الرسالة وهم:

- ا.د / صلاح الدين عبده حسن
أستاذ الكيمياء الفيزيائية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة عين شمس
- ا.د / أحمد السيد عوض الله
أستاذ الكيمياء الفيزيائية - قسم تطوير العمليات - معهد بحوث البترول
- د / ثناء محمود سليمان
أستاذ باحث مساعد - قسم البتروكيماويات - معهد بحوث البترول
- د/ عطيه ابو العينين
أستاذ باحث مساعد - قسم تطوير العمليات - معهد بحوث البترول
- د/ نهى أحمد قدرى أبو الغيط
أستاذ باحث مساعد - قسم تطوير العمليات - معهد بحوث البترول

كما أقدم شكرى وتقديرى إلى عائلتى وكل من قدم لى المساعدة والنصح خلال فترة الدراسة.



(وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ
عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ)

صَلَّى اللَّهُ الْعَظِيمُ

Dedication

"رَبِّ أَوْزَعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ
وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ
الصَّالِحِينَ"

My work is dedicated to:

Allah and hope to accept it from me

"I would also like to dedicate this work to my family. Words cannot express how grateful I am to my mother and father for all of the sacrifices that you have made on my behalf. Your prayer for me was what sustained me thus far.

A special thanks to my beloved husband, Sameh who supported me to strive towards my goal, and to my Babies, Abd Allah and Kenzy.

Hanan Abd Alghany Ahmed

Acknowledgement

First of all, the main thanks to "Allah" to whom I always pray and under the light of his "HOLLYFACE" I live and go.

*I would like to offer my deep thanks to **Prof. Dr. Salah El-Dein Abdo Hassan**; Professor of Physical Chemistry, Faculty of Science, Chemistry Department, Ain shams University, for his continuous guidance, honest assistance, valuable discussion, wise revision, kind supervision and advices throughout this work. I would like to express my sincere gratitude and respect to **Prof. Dr. Ahmed El-Sayed Awadallah**; Prof. of physical chemistry, Processes Development Department, EPRI, for his masterly teaching, suggesting the topic of investigation, honest assistance, valuable discussion, wise guidance and revision, kind supervision and continuous encouragement. Also, I am grateful to **Dr. Sanaa Mahmoud Solyman**; Assistant Prof. of organic chemistry, Petrochemicals Department, EPRI, for her sincere help, participation in the development of the topic of investigation, masterly teaching, support throughout the experimental thesis works and kind guidance throughout this study. My Sincere thanks to **Dr. Ateyya Abdel-Fattah Aboul-Enein**, Assistant Prof. of organic chemistry, Processes Development Department, EPRI for his kind supervision, constant support throughout the experimental thesis works, encouragement and generous help during this work. My sincere gratitude to **Dr. Noha A. K. Aboul-Gheit**, Assistant Prof. of organic chemistry, Processes Development Department, EPRI for her kind supervision, encouragement and generous help during this work. I wish to express my sincere gratitude to **Prof. Dr. Ahmed El- sabagh**; Director of Petroleum Research Institute for providing all the possibilities for research completion. Special thanks to the head of petrochemicals department, the head of petrochemicals technology Lab and all the members and colleagues in EPRI and Faculty of Science, Ain shams University, for their efforts.*

Hanan Abd Alghany



Contents

Title	Page No.
ACKNOWLEDGMENT	
List of abbreviations	I
List of tables	IV
List of figures	VI
ABSTRACT	X
AIM OF THE WORK	XIII
CHAPTER I. INTRODUCTION & LITERATURE SURVEY	
1.1. Hydrogen Energy	1
1.1.1 Uses of hydrogen	2
1.2. Hydrogen Production Technologies	3
1.2.1 Steam methane reforming (SMR)	4
1.2.2 Dry reforming of methane (DRM)	4
1.2.3 Partial oxidation of methane (POM)	5
1.2.4 Autothermal reforming (ATR)	6
1.2.5 Coal gasification	7
1.2.6 Reformation of biomass	7
1.2.7 Electrolysis of water	8
1.3. Thermo-Catalytic Decomposition of Methane	9
1.4. Catalysts for Thermo-catalytic Decomposition of Methane	11
1.4.1 The role of metal	12
1.4.2 The role of catalyst support	19



1.4.3 Metal-support interaction	21
1.4.4 The promoters	22
1.5. Extraction of Amorphous Nanosilica from Rice Husk	27
1.5.1 Rice husk (RH)	27
1.5.2 Rice husk ash (RHA)	28
1.5.3 Rice husk silica (RHS)	31
1.5.4 Uses of silica	34
1.5.5 Properties of silica extracted from RHA	36
1.6. Carbon Formation	37
1.6.1 Carbon nanotechnology	37
1.6.2 CNTs synthesis methods	39
1.6.3 Properties and catalytic applications of carbon nanotubes	40
1.6.4 Carbon nanotubes growth mechanism	41
CHAPTER II. MATERIALS AND METHODS	
2.1. Materials	43
2.2. Procedures	43
2.2.1 Extraction of amorphous silica from rice husk	44
2.2.2 Preparation of different binary oxides- based silica catalyst supports	45
2.2.3. Preparation of ceria support	45
2.2.3.1 Preparation of catalyst supports with different Si/Ce ratios	45
2.2.4. Preparation of the Ni based catalysts	46



2.2.4.1 Preparation of Ni supported on binary oxides	46
2.2.4.2 Preparation of Ni supported on SiO ₂ -CeO ₂ of different Si/Ce ratios	47
2.2.4.3 Preparation of the promoted Ni-based catalysts	48
2.3. Catalytic activity tests	48
2.4. Characterization of the catalysts	50
2.4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	50
2.4.2 X-ray Diffraction Pattern (XRD)	50
2.4.3 Surface Properties	50
2.4.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)	51
2.4.5 Thermo-Gravimetric Analysis (TGA)	51
2.4.6 Transmission Electron Microscope (TEM)	51
2.4.7 Raman Spectroscopy	52
CHAPTER III. Results and Discussion	
3.1. Effect of combining Al, Mg, Ce or La oxides to extracted rice husk nanosilica on the catalytic performance of NiO during CO _x -free hydrogen production via methane decomposition.	53
3.1.1 Characterization of extracted rice husk silica	53
3.1.2. Characterization of the silica based supports and their Ni loaded catalysts	55
3.1.2.1 XRD of fresh calcined Ni-supported on binary oxides catalysts	55