

การศึกษาการวัดความเป็นเบสของพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับโมเลกุลโพรบ

นางสาวจิราพร จันทรศร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-258-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

119437249

STUDY OF BASICITY CHARACTERIZATION ON THE SURFACE OF
CATALYSTS USING PROBE MOLECULE ADSORPTION

Miss Jeeraporn Jantarasorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-346-258-9

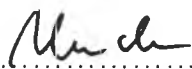
Thesis Title Study of Basicity Characterization on the Surface of Catalysts using
Probe Molecule Adsorption

By Miss Jeeraporn Jantharasorn

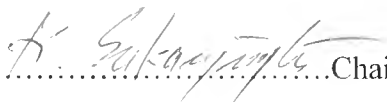
Department Chemical Engineering

Thesis advisor Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

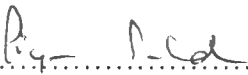
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

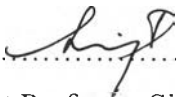

.....Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee)


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)


..... Member
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr. Ing)


..... Member
(Assistant Professor Siriporn Damrongsakkul, Ph. D.)

จิราพร จันทรศร: การศึกษาการวัดความเป็นเบสของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับ
โมเลกุลโพรบ (STUDY OF BASICITY CHARACTERIZATION ON THE SURFACE
OF CATALYSTS USING PROBE MOLECULE ADSORPTION) อาจารย์ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์: ผศ.ดร.ชรรช มงคลศรี 66 หน้า. ISBN 974-346-258-9

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการวัดความเป็นเบสของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับพายโรล โดยทำการศึกษาความแตกต่างของสัญญาณอินฟราเรดของการดูดซับโมเลกุลโพรบบนตำแหน่งเบสบรอนสเตคและตำแหน่งเบสลิวิสของแมกนีเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นตัวแทนสารประกอบโลหะออกไซด์และโลหะไฮดรอกไซด์ และได้นำมาประยุกต์ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของซีโอไลต์คือโซเดียมวายซีโอไลต์และโซเดียมมอร์เดไนต์ซีโอไลต์ การวิเคราะห์ทำทั้งเชิงคุณภาพด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดและเชิงปริมาณด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี จากผลจากการทดลองพบว่าเวลาที่เหมาะสมในการปล่อยให้ไอของพายโรลผ่านเข้าไปสัมผัสกับสารตัวอย่างคือ 10 นาที และเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการทำให้ระบบเป็นสูญญากาศเพื่อทำให้ไอของพายโรลที่ไม่ได้ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของสารตัวอย่างและโมเลกุลของพายโรลบางส่วนที่มีการดูดซับแบบกายภาพหลุดออกมาคือ 90 นาที สำหรับการศึกษการดูดซับในเชิงปริมาณด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีนั้นได้ทำการศึกษาในเชิงเปรียบเทียบกับปริมาณการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในตัวอย่างคือแมกนีเซียมออกไซด์, โซเดียมวายซีโอไลต์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์เมื่อเทียบโดยน้ำหนักของสารตัวอย่างแล้วมีปริมาณการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยโมลบนพื้นผิวมากกว่าปริมาณการดูดซับพายโรล แต่ในกรณีของโซเดียมมอร์เดไนต์ซีโอไลต์พบว่าให้ผลการทดลองที่เป็นไปในทางตรงกันข้ามคือ มีปริมาณการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวน้อยกว่าปริมาณการดูดซับพายโรลบนพื้นผิวตัวอย่าง จากการทดลองพบว่าเทคนิคการใช้พายโรลเป็นโมเลกุลโพรบนี้ไม่สามารถใช้แยกความแตกต่างของสัญญาณอินฟราเรดระหว่างการดูดซับบนบรอนสเตคเบสไซด์กับลิวิสเบสไซด์ออกจากกันได้ อย่างชัดเจน

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี...

สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี...

ปีการศึกษา...2543.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ศิวพร.....วิเศษศรี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ผศ.ดร.ชรรช.....

#4070236421 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : BASICITY / PYRROLE / METAL OXIDE / METAL HYDROXIDE / ZEOLITE

JEERAPORN JANTARASORN: STUDY OF BASICITY CHARACTERIZATION ON THE SURFACE OF CATALYSTS USING PROBE MOLECULE ADSORPTION.

THESIS ADVISOR: ASSIST.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ba Ph.D. 66 pp. ISBN 974-346-258-9.

Basicity measurement of the catalyst surfaces by pyrrole adsorption has been studied. The difference of IR signals due to the adsorption of pyrrole, which was used as a probe molecule, on Brønsted basic sites and Lewis basic sites was investigated over MgO and Ca(OH)₂ as the representations of metal oxide and metal hydroxide catalysts, respectively. The analysis was performed in both qualitative, by FT-IR, and quantitative, by gas chromatograph analysis. The experimental results from FTIR measurement show that the effective time for pyrrole vapour introduction was approximately 10 minutes, and the suitable time for evacuation after pyrrole vapour introduction was found to be 90 minutes. In case of quantitative analysis, the amount of CO₂ adsorption was measured to compare to the adsorption of pyrrole using gas chromatograph. Results observed from the identical quantities of MgO, Na-Y and Ca(OH)₂ show that the amount of CO₂, in mole, adsorbed on the catalyst surfaces was more amount than pyrrole. On the contrary in case of Na-mordenite, the catalyst surface preferably adsorbed pyrrole more than CO₂. The experimental results, showed that the distinction of IR spectra between Brønsted basic sites and Lewis basic sites could not obviously be analyzed by pyrrole adsorption technique.

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี...

สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี...

ปีการศึกษา...2543.....

ลายมือชื่อนิติ...^ป...^ว.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her highest gratitude to Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi and Professor Piyasan Prasertdam for her inspiration advice, guidance and supervision during this research study. She is also grateful to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee and Assistant Professor Siriporn Damrongsakkul for serving as chairman and member of this thesis evaluating committee, consequently.

Thank you for the financial support from Graduate school, Chulalongkorn University and Thailand Research Fund.

Most of all, the author would like to express her the highest gratitude to her parents for their inspiration and encouragement during her research.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	vii
LIST OF FIGURES.....	viii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Reviewed literature.....	4
2.2 Comments on the previous works.....	9
III THEORY	11
3.1 Acids and bases in Homogeneous phases.....	11
3.1.1 Definitions and methodology problems.....	11
3.1.2 The effect of structure on the strength of acids and bases.....	12
3.1.3 Acid and base at surface of metal oxides.....	13
3.2 The basicity measurement of surfaces.....	16
3.2.1 The method of characterizing acid-base properties by probe reaction.....	16
3.2.2 Probe molecules for basicity measurement.....	20
IV EXPERIMENTAL.....	27
4.1 The scope of this study.....	27
4.2 The characterization of catalyst by FTIR.....	27
4.2.1 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) of pyrrole adsorption.....	27
4.2.2 Adsorption on catalysts surface by GC.....	34

	PAGE
V RESULTS AND DISCUSSION.....	36
5.1 Characterization of basicity by FTIR.....	36
5.1.1 Effect of time for introducing pyrrole vapour.....	36
5.1.2 Effect of time for evacuation after introducing pyrrole vapour.....	41
5.1.3 Characterization of pyrrole adsorption on catalysts	45
5.2 Adsorption of pyrrole and CO ₂ by GC.....	58
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	60
REFERENCES.....	62
APPENDIX	
GAS CHROMATOGRAPH.....	66
VITA.....	67

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Wavenumber (cm^{-1}) and assignment of IR bands due to pyrrole in liquid phase and potassium pyrrolate.....	23
5.1	Results of pyrrole adsorption on various catalysts.....	58
5.2	Results of carbon dioxide adsorption on various catalysts.....	58

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Structure of metal oxides.....	15
3.2 Probe molecule reaction.....	17
3.3 The adsorption of pyrrole on thoria.....	21
4.1 Flow diagram of instrument used for pyrrole adsorption experiment.....	29
4.2 IR gas cell used for pyrrole adsorption experiment.....	32
4.3 Body of the die for preparation of a self-supporting catalyst disk.....	33
5.1 IR spectra of ring stretching region of pyrrole adsorption on pure MgO at various time for introducing pyrrole vapour	38
5.2 IR spectra of NH stretching region of pyrrole adsorption on pure MgO at various time for introducing pyrrole vapour	39
5.3 Peak height of IR spectra of pyrrole adsorption on pure MgO at various time for introducing pyrrole vapour	40
5.4 IR spectra of ring stretching region of pyrrole adsorption on pure MgO at various time for evacuation after introducing pyrrole vapour	42
5.5 IR spectra of NH stretching region of pyrrole adsorption on pure MgO at various time for evacuation after introducing pyrrole vapour	43
5.6 Peak height of IR spectra of pyrrole adsorption on pure MgO at various time for evacuation after introducing pyrrole vapour	44
5.7 IR spectra of ring stretching region of pyrrole adsorption on pure MgO at various temperature.....	47
5.8 IR spectra of NH stretching region of pyrrole adsorption on pure MgO at various temperature.....	48
5.9 Peak height of IR spectra of pyrrole adsorption on pure MgO at various temperature.....	49
5.10 IR spectra of ring stretching region of pyrrole adsorption on NaY at various temperature.....	51
5.11 IR spectra of NH stretching region of pyrrole adsorption on NaY at various temperature.....	52

FIGURE	PAGE
5.12 IR spectra of ring stretching region of pyrrole adsorption on Na-mordenite at various temperature.....	54
5.13 IR spectra of NH stretching region of pyrrole adsorption on Na-mordenite at various temperature.....	55
5.14 IR spectra of pyrrole adsorption on Ca(OH) ₂	57