

Diss. ETH No 16399

**Quantification of Evolved Species in  
Hyphenated Thermal Analysis –  
MS – FTIR Spectroscopy Systems**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH)  
for the degree of Doctor of Technical Sciences

presented by

Florian Eigenmann  
Dipl. Chem.-Ing. ETH  
born 5 July 1973  
citizen of Waldkirch (SG)

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. A. Baiker, examiner  
Prof. Dr. M. Morbidelli, co-examiner

2005

## Summary

In thermoanalytical investigations the determination of the composition of the evolved gases is very important, especially when investigating decomposition processes or gas-solid reactions occurring in multi-component systems. The potential of simultaneous techniques, enabling the qualitative analysis of evolved species, such as thermogravimetry-mass spectrometry or thermogravimetry-FTIR spectroscopy has been further improved by the introduction of the pulse thermal analysis (PulseTA<sup>®</sup>). This method provides a quantitative calibration by relating the mass spectrometric or FTIR signals to the injected quantity of probe gas.

So far, PulseTA<sup>®</sup> was only applied to combined TA-MS and its extension to TA-FTIR for quantitative and qualitative analysis was the main target of this thesis. Furthermore the influence of several experimental parameters such as concentration of the analyzed species, temperature and flow rate of the carrier gas on FTIR signals has been investigated. The reliability of quantifying FTIR signals was checked by relating them to the amount of evolved gases measured by thermogravimetry.

Comparisons with a mass spectrometer in tandem allowed precise optimization of several important parameters for FTIR spectroscopy. MS analysis, which was not significantly affected by the experimental conditions, was used as a reference for assessing the accuracy of quantification by FTIR. The quanti-

fication of the spectroscopic signals was verified by the decomposition ( $\text{NaHCO}_3$ ) or dehydration ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) of compounds with well known stoichiometry.

The linear dependence between the injected amount of liquids and the integral intensity of spectroscopic signals (peak area) enabled easy quantification of FTIR data. Systematic studies on a new method based on isothermal vaporization of liquids further widen the application range of *in situ* calibrations. For gases the quantification of FTIR signals is possible either by conventional calibration (varying concentrations of target gases) or, as mentioned above, by the injection of a known amount of the calibrating gas into the carrier gas stream. For the quantification of FTIR signals of liquids, we applied several methods, pulse calibration and two methods based on the evaporation of liquids: pinhole and differential calibrations. These methods were studied applying different organic liquids and water.

Based on these methods of quantification, pulse thermal analysis was applied in different catalytic studies, such as gas adsorption and selective reduction of nitrogen oxides by ammonia. In order to determine the acidity of a catalyst, adsorption of ammonia as a probe molecule is widely applied. PulseTA<sup>®</sup> allows studying adsorption and desorption at atmospheric pressure. Continuous monitoring of the concentration of the pulsed probe molecules in the carrier gas provided the opportunity to investigate the dynamics of physisorption processes. The desorption rate of physisorbed species is shown to depend on carrier gas flow and thickness of the sample bed. An important advantage of PulseTA<sup>®</sup>, compared to classical volumetric methods, is that pretreatment of the adsorbent, determination of the kind and amount of preadsorbed gases, as well as temperature programmed desorption can all be carried out using the same experimental set-up. Integral heats of adsorption and the amount of

chemisorbed ammonia were found to agree well with values reported in literature.

Finally TA-FTIR-MS was applied in selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over manganese-cerium mixed oxides. Mixed oxide catalysts with different molar ratio  $Mn/(Mn+Ce)$  were prepared from the corresponding metal nitrates using the *citric acid method* and investigated concerning their adsorption behavior, redox properties and behavior in the selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$ . These studies based on PulseTA<sup>®</sup> uncovered a clear correlation between the dependence of these properties and the mixed oxide composition. Highest activity to nitrogen formation was found for catalyst with a molar ratio  $Mn/(Mn+Ce)$  of 0.25, whereas the activity was much lower for the pure constituent oxides. The adsorption studies indicated that  $NO_x$  and  $NH_3$  are adsorbed on separate sites. Consecutive adsorption measurements of the reactants showed similar uptakes as separate measurements indicating that there was no interference between adsorbed reactants. Mechanistic investigations by changing the sequence of admittance of reactants ( $NO_x$ ,  $NH_3$ ) indicated that at 100–150 °C nitrogen formation follows an Eley-Rideal type mechanism where adsorbed ammonia reacts with  $NO_x$  in the gas phase, whereas adsorbed  $NO_x$  showed no significant reactivity under conditions used.

## Zusammenfassung

In thermoanalytischen Untersuchungen ist die Analyse der Gasphase (evolved gas analysis, EGA) sehr wichtig, insbesondere bei Untersuchungen von Zersetzungsvorgängen oder Gas-Feststoff-Reaktionen, die in Mehrstoffsystemen auftreten. Das Potential von kombinierten Techniken, insbesondere die qualitative Analyse der sich entwickelnden gasförmigen Produkte mit Hilfe der kombinierten Thermogravimetrie-Massenspektrometrie oder Thermogravimetrie-FTIR Spektroskopie wurde durch die Einführung der Pulsthermoanalyse (PulseTA<sup>®</sup>) erweitert. Diese Methode ermöglicht eine quantitative Kalibrierung, indem MS oder FTIR Signale mit der eingespritzten Menge des Prüfgases in Beziehung gebracht werden.

Bisher wurde die PulseTA<sup>®</sup> nur in kombinierten TA-MS Systemen angewendet. Das Hauptziel dieser Arbeit war die Erweiterung zu TA-FTIR für die quantitative und qualitative Analyse. Der Einfluss einiger wichtiger experimenteller Parameter, wie der Konzentration der zu analysierenden Komponenten, der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf die FTIR Signale wurde systematisch untersucht. Die Zuverlässigkeit der Quantifizierung der FTIR Signale wurde überprüft, indem man die Signale auf die Menge der entwickelten Gase bezog, die durch Thermogravimetrie gemessen wurden.

Vergleiche mit massenspektrometrischer Analyse erlaubten die Optimierung einiger wichtiger experimenteller Parameter für die FTIR Spektroskopie. Die MS Analyse, welche nicht signifikant durch experimentelle Bedingungen beeinflusst wurde, diente als Referenz für die Bestimmung der Genauigkeit der Quantifizierung von FTIR Signalen. Die Quantifizierung der spektroskopischen Signale wurde durch die Zersetzung ( $\text{NaHCO}_3$ ) oder Dehydratisierung ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) von Substanzen mit bekannter Stöchiometrie überprüft.

Die lineare Abhängigkeit zwischen der eingespritzten Menge der Flüssigkeiten und der integralen Intensität der spektroskopischen Signale ermöglichte eine einfache Quantifizierung von FTIR Daten. Für Gase ist die Quantifizierung der FTIR Signale entweder durch herkömmliche Kalibrierung (unterschiedliche Konzentrationen der Prüfgase) möglich, oder, durch die Einspritzung einer bekannten Menge des Kalibriergases in den Trägergasstrom. Für die Quantifizierung der FTIR Signale von Flüssigkeiten, wurden verschiedene Methoden untersucht, nämlich die Pulskalibrierung und zwei Methoden, die auf der Verdampfung von Flüssigkeiten basieren: Splintloch- (Pinhole-) und Differentialkalibrierung. Diese Methoden wurden am Beispiel der Quantifizierung verschiedener organischen Flüssigkeiten und Wasser getestet.

Basierend auf den getesteten Quantifizierungsmethoden, wurde die Puls-thermoanalyse für die Untersuchung verschiedener Prozesse angewandt, wie zum Beispiel die Bestimmung von sauren Zentren an Katalysatoroberflächen und die Verfolgung der katalytischen selektiven Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak. Die PulseTA<sup>®</sup> ermöglichte die Untersuchung der Adsorption als auch der Desorption unter Normaldruck. Die kontinuierliche Aufzeichnung der Konzentration der injizierten Moleküle im Trägergas liefert die Möglichkeit, die Dynamik der Physisorptionsprozesse zu bestimmen. Es wurde gezeigt, dass die Desorptionrate von physisorbierten Species vom Trägergas-

strom und von der Schichtdicke der Probe abhängt. Ein wichtiger Vorteil der PulseTA<sup>®</sup>, verglichen mit klassischen volumetrischen Methoden, ist, dass die Vorbehandlung des Adsorbens, die Bestimmung der Art und Menge des adsorbierten Gases, sowie die Desorption in der gleichen experimentellen Einrichtung untersucht werden können. Integrale Adsorptionswärmen und die Mengen von chemisorbiertem Ammoniak stimmten gut mit den Literaturwerten überein, welche mit anderen Methoden ermittelt wurden.

Schliesslich wurde mit Hilfe von TA-FTIR-MS die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak an Mangan-Cer-Mischoxiden untersucht. Mischoxidkatalysatoren mit unterschiedlichem molarem Verhältnis  $Mn/(Mn+Ce)$  wurden an den entsprechenden Metallnitratensalzen mittels der *Zitronensäuremethode* hergestellt und hinsichtlich des Adsorptionsvermögens, der Redox-Eigenschaften und des katalytischen Verhaltens untersucht. Diese Studien, die auf der PulseTA<sup>®</sup> basierten, zeigten eine deutliche Korrelation zwischen der Abhängigkeit dieser Eigenschaften und der Mischoxidzusammensetzung auf. Höchste Aktivität bezüglich selektiver Stickstoff-Produktion wurde für den Katalysator mit einem molaren Verhältnis  $Mn/(Mn+Ce)$  von 0.25 gefunden, während die Aktivität für die reinen Oxidkomponenten viel niedriger war. Die Adsorptionsstudien zeigten, dass  $NO_x$  und  $NH_3$  an unterschiedlichen Zentren adsorbiert werden. Konsekutive Adsorptionsmessungen der Reaktanten zeigten ähnliche Adsorptionsmengen wie sie durch separate Messungen erhalten wurden, was eine Interferenz zwischen den Adsorbaten ausschloss. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus unter Variation der Zuführungsreihenfolge der Reaktanten ( $NO_x$ ,  $NH_3$ ) wiesen zwischen 100–150 °C bezüglich Stickstoff-Produktion auf einen Eley-Rideal-Mechanismus hin, wobei adsorbiertes Ammoniak mit  $NO_x$  in der Gasphase reagiert, während

absorbiertes  $\text{NO}_x$  keine bedeutende Reaktivität unter den verwendeten Bedingungen zeigte.