

Объединенный
Институт
Ядерных
Исследований
Дубна

P14-85-633

С.И. Брагин, Р.П. Димитрова, И. Натканец

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ
МОЛЕКУЛАМИ ρ -КСИЛОЛА, АДсорбированных
НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА X

Направлено в журнал "Zeolites"
и на II Рабочее совещание по исследованию
конденсированных сред на реакторе ИБР-2
/Дубна, 1985/

1985

Применение цеолитов как катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности сопровождается ростом числа работ, посвященных изучению механизма действия этих катализаторов, выполненных различными физическими, физикохимическими и расчетными методами. В последние годы появились работы по использованию нейтронной спектроскопии для исследования адсорбции низших углеводородов ^{/1-5/}. Так, например, в отличие от ИК-спектроскопии, для адсорбированного ацетилена и этилена на цеолите типа Ag-13X были обнаружены низкочастотные полосы, прямо не связанные с колебаниями каркаса и приписанные колебаниям или заторможенным вращениям самих молекул как целого ^{/1-3/}. Было также обнаружено, что адсорбция этих молекул может происходить в двух различных положениях относительно кристаллической структуры цеолита. Измерения интенсивностей полос, возникающих при колебаниях адсорбированных молекул в зависимости от концентрации, дают возможность судить о распределении молекул между этими позициями ^{/2,3/}.

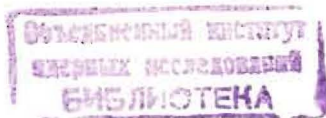
Исследование адсорбционных комплексов цеолитов с ароматическими углеводами, в том числе и с ксилолами, представляет интерес для получения характеристик пористой структуры цеолитов, связанной с максимальным объемом полости, в которой может формироваться промежуточный продукт или его переходное состояние. В изучении адсорбции ксилолов на цеолитах остается еще ряд нерешенных вопросов по отношению их взаимодействия либо с поверхностными OH⁻ группами, либо с цеолитными катионами и их специфической координацией с последними.

В данной работе представлены результаты исследования неупругого рассеяния и дифракции нейтронов на цеолите типа NaX и его кобальтовой модификации с составом элементарной ячейки Na₅₀Co₁₈/Al₂O₃/85 /SiO₂/107 x H₂O, которая дальше будет обозначаться как CoX.

Известно, что Co²⁺-ионы, которые очень прочно связаны в положениях S_{II}, находящиеся в больших полостях кристаллической структуры цеолитов с объемом 820 Å³. При сорокапроцентном ионообмене кобальтовые ионы распределяются по два в больших полостях. Предполагается, что сформированные центры доступны для молекул p-ксилола, и их число ограничено размером полостей.

УСЛОВИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительная дегидратация образцов проводилась при 625 К, атмосферном давлении в течение 2 часов, после чего цеолиты массой около 100 г. загружали в герметические алюминиевые кассеты размерами 170x160x50 мм. Образцы в кассетах откачивались при температуре 425 К до остаточного давления 10⁻¹ Тор. Адсорбция p-ксилола про-



водилась при комнатной температуре, после чего образец подогревался до 425 K в герметической cassette, с целью получения однородной концентрации p-ксилола во всем объеме. Количество адсорбата с последовательными адсорбциями было 3, 6, 10, 20 мл. на 100г. цеолита, так что после хомогенизации получали по 6; по 12; по 16 и по 32 молекулы p-ксилола на элементарной ячейке. Спектры снимались при комнатной и азотной температурах на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М на реакторе ИБР-2 [6]. Одновременно измерялись спектры дифракции в геометрии на пропускание для углов рассеяния нейтронов 30° ; 50° ; 70° и 90° и спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтроном в геометрии на отражение для углов рассеяния 80° ; 100° ; 120° ; 140° . Анализаторами энергии нейтронов после рассеяния служил охлаждаемый бериллиевый фильтр в комбинации с монокристаллами Zn(002).

На рис.1 [линия 1] представлен спектр алюминиевой cassette, заполненной кобальтовой модификацией цеолита.

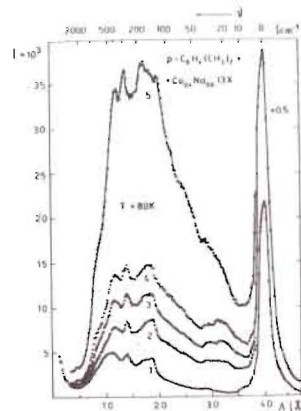


Рис.1. Спектр фона cassette + цеолита CoX [1] и спектры с различными концентрациями адсорбированного p-ксилола: с 3 мл. /2/; с 6 мл. /3/; с 10 мл. /4/ и с 20 мл. /5/ на 100 г. цеолита.

В диапазоне от 100 до 300 см^{-1} структура спектра в основном обусловлена фоновым спектром Al. В эту область также вносят вклад полосы, обусловленные колебаниями ионообменных катионов образца. Полосы выше 400 см^{-1} , как отмечается в ряде работ, обусловлены колебаниями кристаллического каркаса цеолитов и в нашем эксперименте они не разрешены. При проведении первых трех адсорбций p-ксилола /рис.1 - линии 2,3,4/ наблюдается закономерное увеличение интенсивности спектров на постоянную величину, которая пропорциональна концентрации p-ксилола. Кроме того, появляется низкочастотная мода при 25 см^{-1} , интенсивность которой также закономерно нарастает с увеличением количества p-ксилола до 16 молекул на элементарную ячейку. Интенсивность и структура спектра, отвечающего адсорбции с 32 молекулами адсорбата на ячейку, намного отличается от предыдущих.

Дифракционные спектры тех же образцов для $2\theta = 30^\circ$, нормированные с учетом спектра падающих нейтронов и с вычтенным фоном некогерентного рассеяния, показаны на рис.2 и рис.3 для обеих температур. На дифрактограммах наблюдается закономерное повышение или уменьшение отдельных пиков /рис.2, 3 - спектры 2,3/ с ростом концентрации p-ксилола до 16 молекул на ячейке. На основании этого можно сказать, что адсорбированные молекулы занимают фиксированные положения в полостях цеолитов. При последней адсорбции /рис.2, 3 - спектры 4/ все дифракционные линии ослаблены из-за относительно большого некогерентного фона, а при азотной температуре появляется пик, характерный для твердого p-ксилола /при $\lambda = 2,6 \text{ \AA}$ /. Поэтому можно предполагать, что наблюдаемые различия в измеренных спектрах и дифрактограммах обусловлены адсорбцией p-ксилола в равные места цеолитного каркаса.

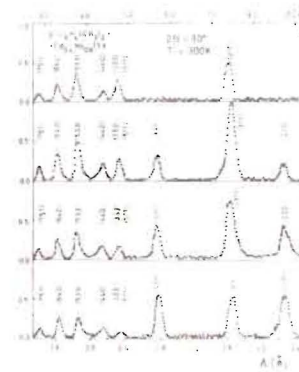


Рис.2

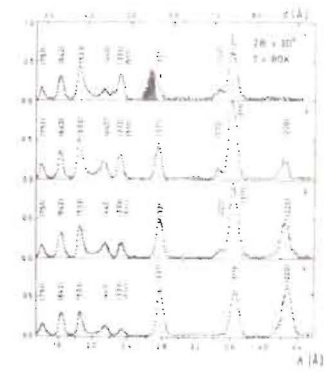


Рис.3

Дифрактограммы цеолита CoX [1] / при комнатной /рис.2/ и азотной /рис.3/ температурах и системы p-ксилол/цеолит с концентрациями p-ксилола: 6 мл./2 /; 10 мл./3 / и 20 мл./4 / на 100 г. цеолита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис.4 и рис.5 представлены спектры адсорбированного p-ксилола при двух температурах для цеолита CoX. При низких адсорбционных концентрациях /спектры с вычитанием фона 2-1, 3-1, 4-1/, характер спектров при обеих температурах одинаков. Существует низкочастотная полоса при 25 см^{-1} , которая более четко выражена при низкой тем-

пературе. Полосы, характерные для твердого *p*-ксилола в области от 100 до 500 см^{-1} , отсутствуют. Эти данные говорят об аморфном состоянии адсорбата в цеолитном каркасе и о существовании определенного взаимодействия между молекулами ксилола и кобальтовыми ионами. Следует отметить также, что при этих трех адсорбциях существует корреляция между числом молекул *p*-ксилола и Co^{2+} -ионами. С увеличением концентрации адсорбции /спектры вычитания 5-1/ интенсивность и характер спектров заметно изменяются. Наблюдается разница и в самом спектре, полученном при различных температурах. При 80 К /рис.5/ наблюдаются полосы при 123, 180, 300 и 390 см^{-1} , характерные для кристаллического *p*-ксилола. Спектры вычитания /5-4/ при той же температуре также доказывают, что при данной концентрации состояние *p*-ксилола отличается от состояния при первоначальных трех концентрациях. При 300 К значительное уменьшение его интенсивности в спектре /5-4/, говорит о существовании отдельных жидких агрегатов молекул *p*-ксилола. Рассеяние

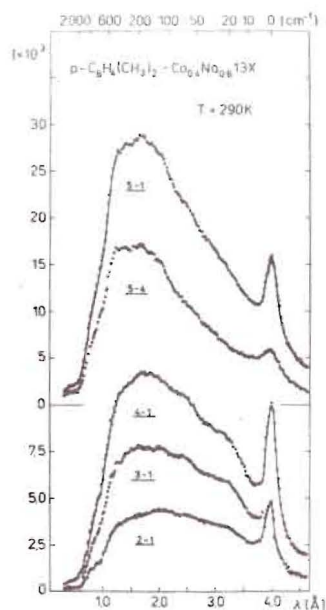


Рис.4

Спектры адсорбированного *p*-ксилола на CoX с 6 молекулами /2-1/; с 12 молекулами /3-1/; с 16 молекулами /4-1/ и с 32 молекулами /5-1/ на элементарной ячейке.

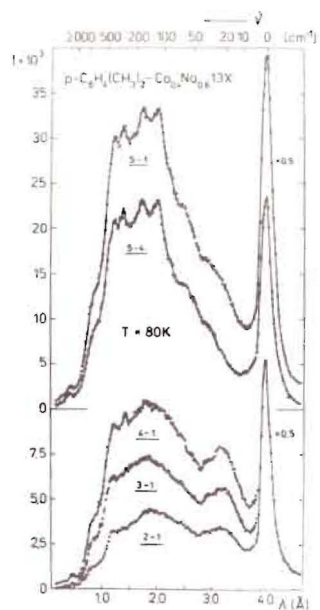


Рис.5

нейтронов такими агрегатами вызывает непропорциональное увеличение интенсивности в спектрах с высокой концентрацией /5-1/ при обеих температурах. Нужно отметить, что такие агрегаты могут формироваться только на внешней поверхности цеолита.

На рис.6-С представлен спектр неупругого рассеяния *p*-ксилола при 80 К. Самая интенсивная полоса имеет максимум при 123 см^{-1} . Судя по её относительно низкой частоте и большой интенсивности при исследуемой температуре, можно предположить, что она соответствует торсионным колебаниям метильных групп в твердом *p*-ксилоле. В спектрах адсорбированного *p*-ксилола при различных концентрациях обоих образцов интенсивность этой полосы заметно уменьшается /рис.6-В/ или совсем не проявляется /рис.6-А/. Это, по всей вероятности, обусловлено тем, что заторможенное внутреннее вращение метильных групп в твердом ксилоле становится свободным или некоррелированным при адсорбции. Сравнивая спектры адсорбированного *p*-ксилола при большой концентрации /рис.6-В/ со спектром твердого *p*-ксилола /рис.6-С/, можно отметить, что адсорбированные молекулы на обоих образцах упаковываются в структуры, напоминающие кристаллическое состояние адсорбата. Это подтверждается и появлением характерного пика *p*-ксилола на нейтронограмме при $\lambda = 2,6 \text{ \AA}$ /рис.3-спектр 4 / и появлением в спектрах ННРН полос, характерных для кристалла. Такая упорядоченность, если принять во вни-

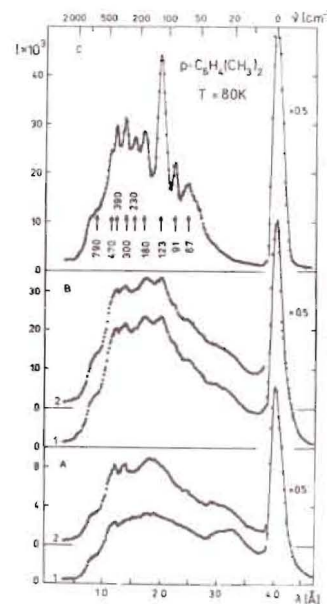


Рис.6. Спектры ННРН адсорбированного *p*-ксилола на CoX /линии 1 / и на NaX /линии 2 / с 16 молекулами / А / и 32 молекулами / В / на элементарной ячейке цеолита, и спектр твердого *p*-ксилола / С / при 80 К.

мание размеры молекул р-ксилола и размер больших полостей цеолитов, может осуществиться лишь на внешней поверхности цеолита.

При адсорбции р-ксилола с концентрациями, в 2 раза меньше, чем преддущая /рис.6-А/, наблюдаются различия в спектрах образцов. Отсутствие полос, характерных для твердого р-ксилола, указывает на аморфное состояние адсорбата при исследуемой температуре. На цеолите СоХ, кроме того, ясно видна и низкочастотная мода при 25 см^{-1} . Так как в спектре /рис.6-С/ не наблюдаются полосы ниже 90 см^{-1} , то эту моду можно отнести к колебаниям отдельных связанных молекул. Этот эффект намного сильнее выражен при наличии двухвалентных катионов кобальта, которые замещают все натриевые катионы в больших полостях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи ИРЧ была обнаружена низкочастотная либрационная мода адсорбированного р-ксилола на сороковой кобальтовой модификации цеолита NaX, что свидетельствует о взаимодействии ионных центров цеолитов с адсорбатом. Так как при малых заполнениях эта мода хорошо выражена, пока существует соответствие между числом адсорбированных молекул и числом кобальтовых катионов, она характеризует специфическое взаимодействие между ними. Связь в таком адсорбционном комплексе / р-ксилол-Со²⁺/ существенно зависит от температуры. При натриевой форме цеолита такое взаимодействие значительно слабее.

При больших степенях заполнения спектры при обеих температурах свидетельствуют о преимущественной адсорбции молекул р-ксилола на внешней поверхности цеолитов, и формирование упорядоченных структур при 80 К и их жидкостное состояние при 300 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Howard J., Waddington Th.C., Surface Science, 1977, 68, p 86.
2. Howard J., Waddington Th.C., Zeolites, 1982, 2, p 230.
3. Wright J., Riekel C., Molecular Physics, 1978, 36, p 695.
4. Stockmeyer R., J. Molecular Structure, 1980, 60 p 415.
6. Балука Г. и др. ОИЯИ, Р 13-84-242, Дубна, 1984.
5. Stockmeyer R., Zeolites, 1984, 4, p 61.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 августа 1985 года.

Внимание организаций и лиц, заинтересованных в получении публикаций Объединенного института ядерных исследований

Принимается подписка на препринты и сообщения Объединенного института ядерных исследований.

Установлена следующая стоимость подписки на 12 месяцев на издания ОИЯИ, включая пересылку, по отдельным тематическим категориям:

ИНДЕКС	ТЕМАТИКА	Цена подписки на год
1.	Экспериментальная физика высоких энергий	10 р. 80 коп.
2.	Теоретическая физика высоких энергий	17 р. 80 коп.
3.	Экспериментальная нейтронная физика	4 р. 80 коп.
4.	Теоретическая физика низких энергий	8 р. 80 коп.
5.	Математика	4 р. 80 коп.
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия	4 р. 80 коп.
7.	Физика тяжелых ионов	2 р. 85 коп.
8.	Криогеника	2 р. 85 коп.
9.	Ускорители	7 р. 80 коп.
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных	7 р. 80 коп.
11.	Вычислительная математика и техника	6 р. 80 коп.
12.	Химия	1 р. 70 коп.
13.	Техника физического эксперимента	8 р. 80 коп.
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами	1 р. 70 коп.
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях	1 р. 50 коп.
16.	Дозиметрия и физика защиты	1 р. 90 коп.
17.	Теория конденсированного состояния	6 р. 80 коп.
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники	2 р. 35 коп.
19.	Биофизика	1 р. 20 коп.

Подписка может быть оформлена с любого месяца текущего года.

По всем вопросам оформления подписки следует обращаться в издательский отдел ОИЯИ по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79.