

УДК 544.723.222

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ МЕТАНА И НЕПОЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕЗОПОРИСТЫМ СИЛИКАГЕЛЕМ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

А.Ю. Петин¹, В.М. Гунько¹, Я. Скубишевска-Зиемба², Р. Лебода², В.В. Туров^{1*}

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина

²Университет Марии Кюри-Склодовской
пл. Марии Кюри-Склодовской 3, Люблин 20-031, Польша

Методом низкотемпературной ¹H ЯМР спектроскопии изучена адсорбция метана на гидротермально обработанном силикагеле Si-40 в изобарических условиях при 200–280 К в присутствии воды, бензола и хлористого метилена. Обнаружена необычная зависимость адсорбции от температуры, которая объяснена образованием ван-дер-ваальсовых комплексов.

ВВЕДЕНИЕ

Природный газ, который более чем на 95% состоит из метана, является одним из основных видов углеводородного сырья, используемого в большинстве отраслей промышленности. Из-за низкой критической температуры он не может быть переведен в жидкое состояние даже при очень высоких давлениях, поэтому для его хранения и транспортировки создают различные конструкции адсорбционных накопителей, позволяющих значительно повысить количество аккумулируемого метана в единице объема резервуара [1–4]. Наиболее эффективными адсорбентами для метана считаются микропористые активированные угли с размером пор около 1 нм и удельной поверхностью более 1000 м²/г [2]. Поскольку адсорбция газов резко увеличивается с понижением температуры, одним из недостатков адсорбционных накопителей метана является сравнительно сильная зависимость давления в накопителе от температуры окружающей среды, которая в средней климатической зоне может колебаться от -20 до +40 °С. Улучшить данную характеристику адсорбционных накопителей (а, следовательно, и обеспечить более полное извлечение метана из резервуара при его десорбции) можно путем использования небольших количеств ко-адсорбатов, способных в ограниченном пространстве микро- или мезопор формировать совместно с метаном

кластерные структуры, которые весьма чувствительны к соотношению концентраций компонентов. Концентрация добавки может быть выбрана таким образом, чтобы максимальная кластеризация происходила при относительно высоких температурах, когда индивидуальная адсорбция метана уменьшается [5–13].

Метан и другие предельные углеводороды относятся к неполярным веществам, молекулы которых осуществляют взаимодействие между собой и со стенками пор адсорбента за счет ван-дер-ваальсовых сил. Возможность формирования ван-дер-ваальсовых кластеров метана в окружении водных структур, формирующих эффективные микропоры в мезопорах адсорбента, показана методами ТПД МС, ИК, ¹H ЯМР спектроскопии высокого разрешения и квантово-химического моделирования [5–8]. Энергии взаимодействия в таких кластерах невелики, но они достаточны для увеличения адсорбции метана при не слишком низких температурах [9]. Если поверхность адсорбента липофильна, то увеличивается вероятность адсорбции метана в узких порах вплоть до объемного заполнения микро- и супермикропор, т.е. кластеризация метана отсутствует, а вода как ко-адсорбат локализуется в широких порах при минимальной поверхности раздела с адсорбированной органической фазой. Иными словами, условием кластеризации метана в присутствии адсорбированной воды является наличие либо гидрофильной поверхности,

* "Контактный" автор v_turov@ukr.net

либо мозаичной гидрофобно-гидрофильной ее структуры. Мезопористые силикагели, содержащие большое число поверхностных ОН-групп, которые слабее взаимодействуют с молекулами метана или других предельных углеводородов, чем с водой, могут обеспечить указанные условия для стабилизации кластеров слабополярных веществ в присутствии небольших количеств адсорбированной воды. Хотя абсолютная величина адсорбции метана на таких адсорбентах невелика, именно на их поверхности можно наблюдать образование кластеров углеводородов в условиях неполного заполнения пор.

Целью настоящей работы было изучение взаимодействия метана с мезопористым силикагелем, содержащим фиксированные количества воды, хлористого метилена или бензола, с использованием метода изобарической адсорбции при атмосферном давлении с ¹H ЯМР регистрацией сигналов адсорбатов. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при изучении адсорбции метана и водорода на разных типах адсорбентов [10–15]. В этих работах, в частности, было показано, что коадсорбция метана и воды в мезо- и микропористых материалах может приводить к росту величины адсорбции метана в 2–3 раза, что

обусловлено формированием в мезопорах структур сильно ассоциированной воды, которые создают эффективные микропоры с более высоким адсорбционным потенциалом, чем в исходных мезопорах адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве исходного материала использовали силикагель Si-40 (Merck) с размером сферических гранул 0,1–0,2 мм. Гидротермальную обработку образцов (образец Si-40НТТ) проводили в автоклаве из нержавеющей стали. Образец кремнезема (2 г) помещали в кварцевую кювету (без контакта с жидкой водой) в автоклаве, содержащем 20 мл воды. Автоклав нагревали до 150°C и выдерживали 6 часов, что обеспечивало протекание ГТО в паровой фазе. После ГТО образец прогревали 6 часов при 200°C (образец Si-40НТТТ). Для выяснения влияния предварительного прогрева на результаты ГТО исходный образец прогревали 24 часа при 500°C на воздухе (образец Si-40Т), потом его подвергли ГТО (образец Si-40ТНТТ), а затем прогревали (образец Si-40ТНТТТ). Структурные характеристики шести образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные характеристики исходного Si-40 и обработанных образцов

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	V _р , см ³ /г	R _р , нм	S _{мик} , м ² /г	S _{мез} , м ² /г	S _{мак} , м ² /г	V _{мик} , см ³ /г	V _{мез} , см ³ /г	V _{мак} , см ³ /г	Δw
Si-40	732	0,542	1,48	293	439	0,1	0,076	0,465	0,001	0,069
Si-40Т	613	0,475	1,55	215	398	0,1	0,056	0,418	0,001	0,094
Si-40НТТ	309	0,504	3,31	122	187	0,5	0,034	0,462	0,009	-0,080
Si-40НТТТ	305	0,503	3,30	113	192	0,8	0,030	0,454	0,018	-0,064
Si-40ТНТТ	290	0,450	3,07	114	175	1,0	0,032	0,393	0,025	-0,077
Si40ТНТТТ	284	0,436	3,08	93	190	1,1	0,027	0,384	0,025	-0,007

Изотермы адсорбции азота (десорбционную ветвь) использовали для расчетов распределения пор по размерам (РПР) в рамках подхода, предложенного Нгуеном и До [16] для углеродных адсорбентов и модифицированного для силикагелей [17, 18]

$$a(T, p) = \int_{r_{\min}}^{r_k(p)} f(R_p) dR_p + \int_{r_k(p)}^{r_{\max}} \frac{w}{R_p} t(p, R_p) f(R_p) dR_p, \quad (1)$$

где r_{\min} и r_{\max} – минимальный и максималь-

ный радиус пор, $w = 1$ для щелевых пор и 2 – для цилиндрических; $r_k(p)$ определяли по уравнению Кельвина с поправкой на размеры (диаметр рассеяния σ_{sf}) атомов поверхности

$$r_k(p) = \frac{\sigma_{sf}}{2} + t(p, R_p) + \frac{w \gamma_m \cos \theta}{R_g T \ln(p_0 / p)}, \quad (2)$$

а $t(p, R_p)$ – по модифицированному уравнению БЭТ

$$t(p, R_p) = \frac{a_m}{S_{\text{БЭТ}}} \frac{cz}{(1-z)} \frac{[1 + (nb/2 - n/2)z^{n-1} - (nb+1)z^n + (nb/2 + n/2)z^{n+1}]}{[1 + (c-1)z + (cb/2 - c/2)z^n - (cb/2 + c/2)z^{n+1}]}, \quad (3)$$

где $b = \exp(\Delta\varepsilon/R_g T)$, $\Delta\varepsilon$ – прирост теплоты конденсации за счет взаимодействия со слоем, адсорбированным на противоположной стенке поры, θ – краевой угол, $t(p, R_p)$ – статистическая толщина адсорбированного слоя; $c = c_s \exp((Q_p - Q_s)/R_g T)$, c_s – параметр адсорбции на плоской поверхности $c_s = \gamma \exp((E - Q_L)/R_g T)$, Q_L – теплота конденсации азота, γ – постоянная, Q_s и Q_p – теплоты адсорбции на плоской поверхности и в порах; z относительное давление p/p_0 и n – число статистических слоев (может быть дробным), максимальная величина которого для данного R_p равна $(R_p - \sigma_s/2)/t_m$.

Величина $S_{\text{БЭТ}}$ не зависит от типа пор, поэтому ее использовали для оценки адекватности модели цилиндрических пор реальной структуре, рассчитывая функцию РПП относительно поверхности $f_s(R)$ и исходя из РПП относительно объема пор $f_v(R)$

$$f_s(R) = \frac{w}{R} \left(f_v(R) - \frac{V(R)}{R} \right), \quad (4)$$

где $w = 1, 2$ и 3 для щелевых, цилиндрических и сферических пор, соответственно. Для оценки модели пор вводим критерий, характеризующий отклонение от выбранной модели пор, $\Delta w = S_{\text{БЭТ}}/S_{\text{sum}} - 1$ (табл. 1) [18], где

$$S_{\text{sum}} = \sum_j \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f_{s,j}(R) dR. \quad (5)$$

Уравнение Фаулера-Гугенхейма [19] для локализованной адсорбции применили для расчета функции распределения энергии адсорбции азота $f(E)$, используя адсорбционную ветвь до монослойного покрытия.

На рис. 1 показаны ТЭМ изображения поверхности кремнезема (исходного и тренированных образцов), полученные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа BS 540 (Tesla, ускоряющее напряжение 80 кВ, разрешение 0,8 нм, увеличение $\times 12000$).

^1H ЯМР спектроскопия. ^1H ЯМР спектры снимали на спектрометре "Varian 400 Mercury", используя зондирующие 90° -импульсы продолжительностью 2 мкс.

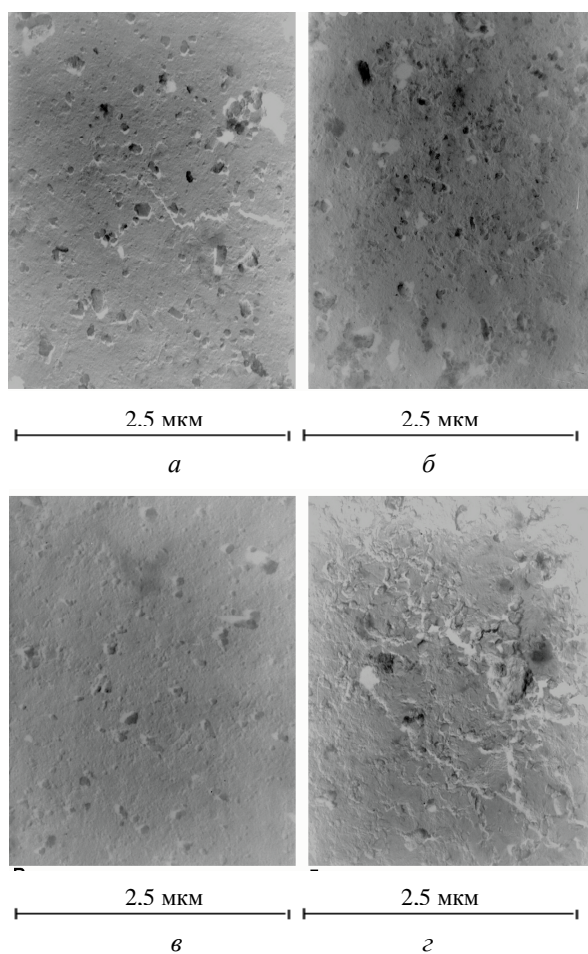


Рис. 1. ТЭМ микрофотографии поверхности исходного Si-40 (а), прогретого Si40Т (б), гидротермально обработанного Si-40НТТ (в) и затем прогретого Si-40ТНТТ (г)

Температуру (200–280 К) контролировали с помощью терморегулятора "Bruker VT-1000". Для измерений образец силикагеля помещали в 5 мм ЯМР ампулу, затем прогревали при 250°C в течение 10 мин для удаления адсорбированной воды. Затем к образцу прибавляли требуемое количество ко-адсорбата (вода, CH_2Cl_2 или C_6H_6), присоединяли его к резервуару с метаном, находящемся при давлении $1,05 \text{ кг/см}^2$, и уравнивали в течение 30 мин. Измерительную ампулу помещали в датчик ЯМР спектрометра с сохранением подключения к резервуару метана, чтобы

при снижении температуры на образце могли адсорбироваться дополнительные его порции. Относительная погрешность измерения интенсивности ^1H ЯМР сигналов в области их частичного перекрытия не превышала $\pm 10\%$ и погрешность измерения температуры составляла ± 1 К. При низких температурах интенсивность сигналов адсорбированной воды или бензола уменьшалась, поскольку они могли полностью или частично замерзнуть, а использованная методика измерений исключала регистрацию сигналов протонов замерзшей фазы и твердых тел, поскольку времена их поперечной релаксации значительно меньше, чем подвижных (невымерзших) адсорбированных молекул. Применение метода ^1H ЯМР спектроскопии к материалам с развитой поверхностью подробно описаны в [14, 15, 20–22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Усиление кластеризации адсорбатов при индивидуальной адсорбции или ко-адсорбции возможно в результате увеличения структурной и энергетической неоднородности поверхности адсорбентов [15], что может быть достигнуто разными методами модифицирования поверхности, одним из которых является геометрическое модифицирование адсорбентов в процессе ГТО. При этом существенную роль играет температурный фактор, проявляющийся при прогреве адсорбентов до и после ГТО. Этот фактор весьма важен, поскольку структурные характеристики кремнеземов очень чувствительны к температурной обработке [15, 23]. Сравнение структурно-адсорбционных характеристик Si-40, исходного и подвергнутого термической обработке (24 часа при 500°C) и ГТО (6 часов при 150°C) в различных сочетаниях (табл. 1, рис. 1 и 2), указывает на существенное изменение характеристик даже в относительно мягких условиях модифицирования. В целом при всех использованных обработках происходит уменьшение вклада микропор ($S_{\text{мик}}$ и $V_{\text{мик}}$) и наблюдается сдвиг РПР в сторону более широких пор по сравнению с исходным Si-40 или начальным образцом для данной обработки (рис. 2). Характер изотерм адсорбции азота существенно изменяется для модифицированных

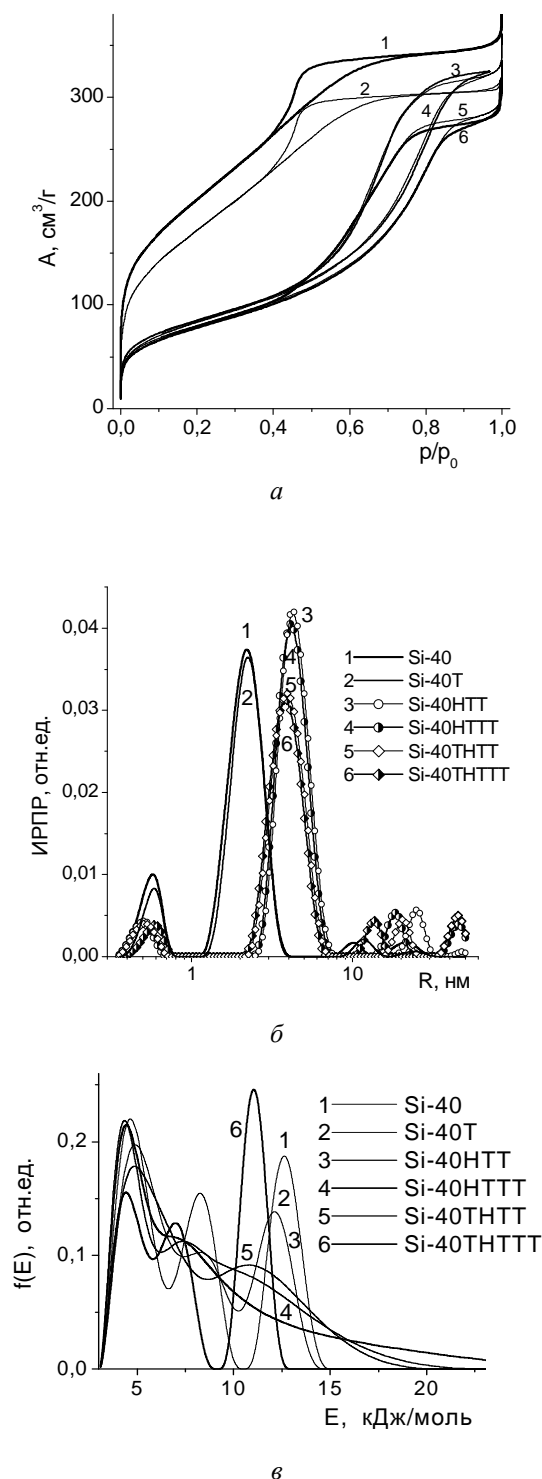


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на исходном и гидротермально обработанном силикагеле (а), распределения пор по размерам для этих материалов (б) и распределения энергии адсорбции (в)

образцов, и только в случае Si-40Т ход изотермы почти такой же, как и для исходного силикагеля, хотя и в этом случае вклад, как микропор, так и мезопор уменьшается в результате дегидратации не только поверхности, но и объема гранул кремнезема (частицы сжимаются). ГТО Si-40 и Si-40Т дает несколько больший эффект для второго образца, поскольку в этом случае более быстро снимаются структурные напряжения, возникшие при длительном прогреве (24 часа) при 500°С. Последующий прогрев образцов Si-40НТТ и Si-40ТНТТ (Si-40НТТТ и Si-40ТНТТТ, соответственно) приводит к дальнейшему, но менее существенному снижению удельной поверхности и объема пор. Исходя из цели работы, для ^1H ЯМР исследований был выбран образец Si-40НТТ, обладающий максимальным объемом мезопор среди модифицированных образцов (табл. 1). Кроме того, этот образец характеризуется существенной энергетической неоднородностью поверхности (рис. 1в) при условии $\Delta w < 0$ (табл. 1). Последнее условие отражает появление некоторых структур, в которых соотношение V/S меньше, чем для цилиндрических пор определенного радиуса. Исходя из приведенных результатов, можно предположить, что существенная кластеризация смесей воды и органических адсорбатов будет характерна при их ко-адсорбции на Si-40НТТ.

Температурные изменения в спектрах ^1H ЯМР при совместной адсорбции метана и воды, метана и CH_2Cl_2 , метана и C_6H_6 в порах силикагеля Si-40НТТ приведены на рис. 3–5 соответственно. Выбор материала был также обусловлен возможностью исследования адсорбции неполярного газа на максимально гидратированной неоднородной поверхности, которая не является специфической к рассмотренному типу неполярных адсорбатов. Несмотря на это, адсорбция метана оказалась достаточно существенной. Температурные изменения спектров ^1H ЯМР воды и метана при их совместной адсорбции показаны на рис. 3а–в. Первый из этих рисунков относится к образцу Si-40НТТ, прогретому 1 час при 200°С (что не вносит структурных изменений), с минимальным содержанием остаточной воды (0,1% мас.). Спектр состоит из двух

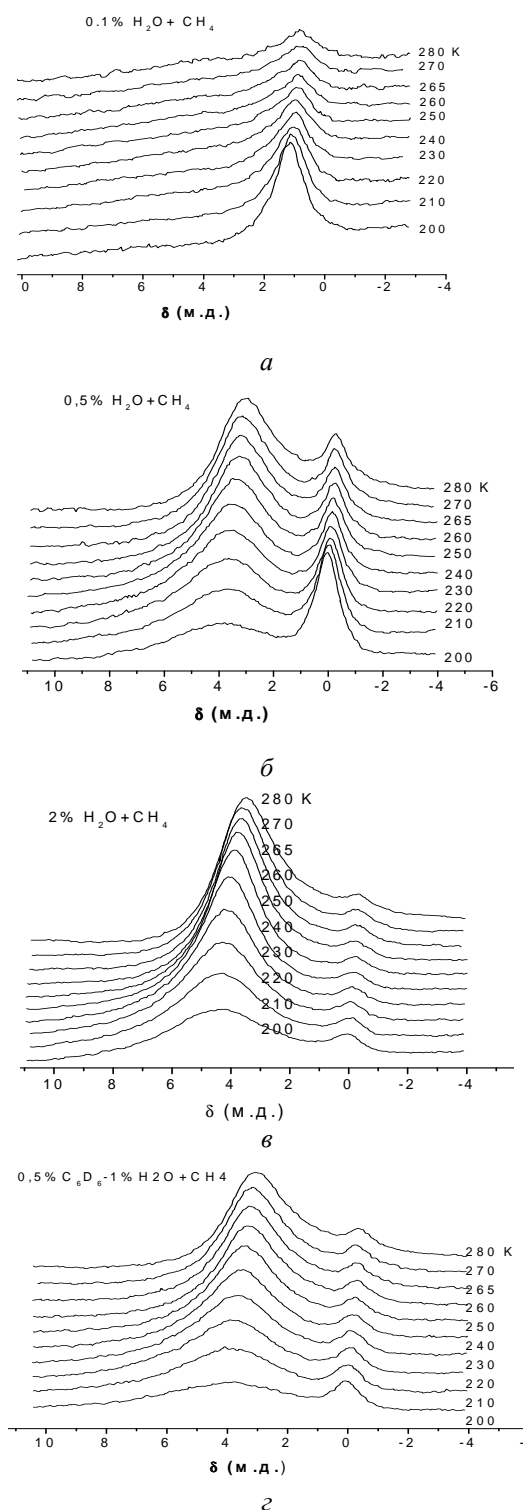


Рис. 3. Температурные изменения спектров адсорбированного на Si-40НТТ метана при его совместной адсорбции с водой (а–в) и с водой, содержащей небольшую добавку дейтеробензола (г)

сигналов с химическими сдвигами 0 и 2 м.д., которые отвечают сигналам адсорбированного метана и воды, соответственно. Согласно классификации, приведенной в [14, 15], эту воду можно отнести к слабоассоциированной. Следует отметить, что для воды характерна кластерная адсорбция, обуславливающая появление слабоассоциированной воды, практически независимо от типа адсорбента.

С ростом концентрации воды (рис. 3б, в) она переходит в сильноассоциированное состояние и наблюдается в виде сигнала с химическим сдвигом около $\delta_{\text{H}} = 4$ м.д. Количество метана при любой температуре может быть рассчитано путем сопоставления интенсивностей сигналов метана и воды, количество которой известно. Аналогичным образом могут быть рассчитаны количества адсорбированного метана при его совместной адсорбции с неполярными органическими веществами – бензолом и хлористым метиленом (рис. 3–5). Следует отметить, что в случае совместной адсорбции метана и органических растворителей, температурная зависимость интенсивности сигнала метана оказалась менее выраженной.

Из данных, приведенных на рис. 6, следует, что в исследованных образцах происходит значительное снижение адсорбции метана с ростом количества преадсорбированной воды (рис. 6а). Так, при минимальной гидратации материала ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1\%$) максимальная величина адсорбции метана составляла 1,7 мг/г при 200 К. С ростом влажности образца адсорбция резко уменьшалась и при $C_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ (что соответствует полному заполнению микропор) составляла 0,4 мг/г. Таким образом, в отличие от других типов исследованных ранее мезо- и микропористых материалов [10–15], на сильно гидрофильной поверхности гидротермально обработанного силикагеля (с малым вкладом микропор) не наблюдалось повышения адсорбции метана с ростом содержания воды. Поскольку суммарный адсорбционный объем пор силикагеля достаточно велик (табл. 1) и при выбранной концентрации вода заполняет лишь незначительную часть объема мезопор, можно было бы ожидать более слабого уменьшения адсорбции метана в присутствии воды. Однако объем микропор (табл. 1, $V_{\text{мик}}$) мал для всех образцов

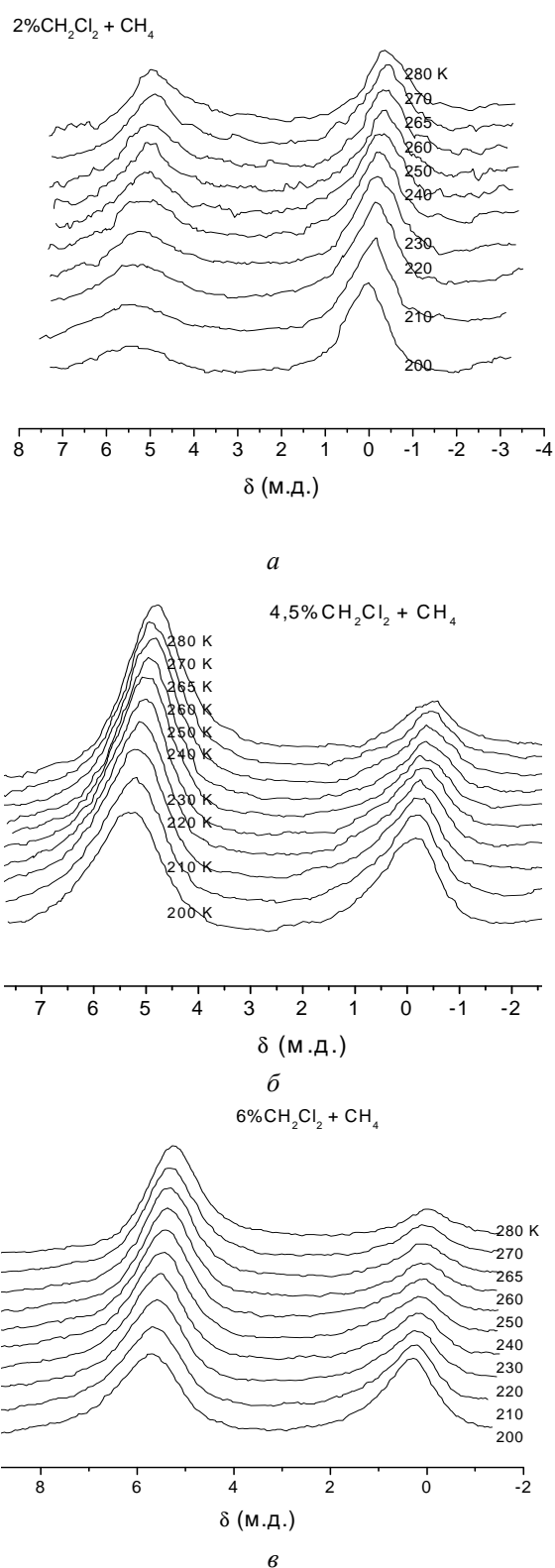
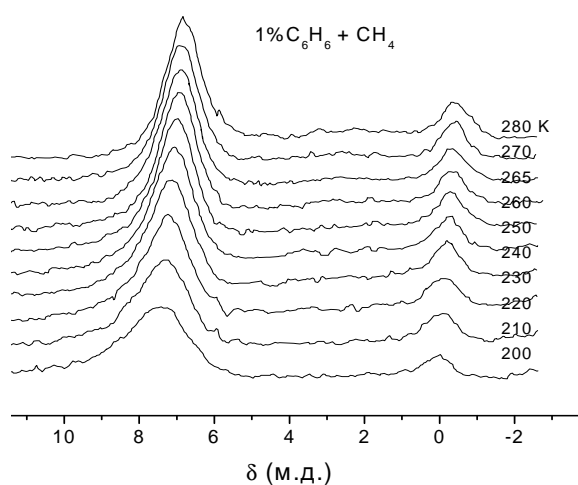
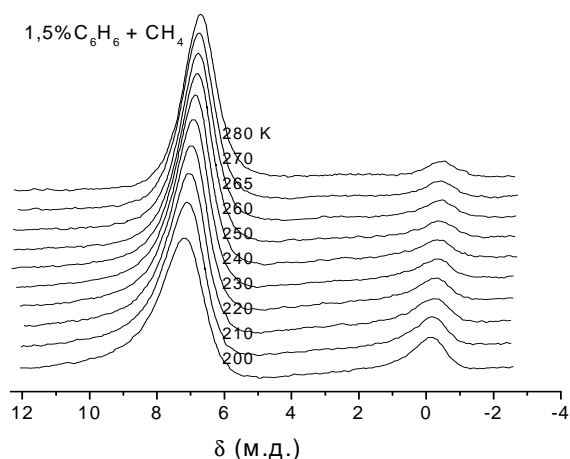


Рис. 4. Спектры ^1H ЯМР метана и хлористого метилена при $C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2$ (а), 4,5 (б) и 6 (в) % мас. при их совместной адсорбции в порах силикагеля Si-40НТТ

кремнезема. Поэтому возможной причиной наблюдаемого эффекта является локализация воды в наиболее узких порах силикагеля с полным заполнением микропор ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}_2\text{O}} > V_{\text{мик}}$ для Si-40НТТ), в которых могли бы адсорбироваться метан. Вода в мезопорах формирует достаточно объемные кластеры и домены со структурой сильноассоциированной воды, о чем свидетельствует значительная величина химического сдвига адсорбированной воды (рис. 3–5). Однако объемное заполнение микропор водой и отсутствие эффекта "микропоризации" мезопор обуславливает снижение адсорбции метана.



a



б

Рис. 5. Спектры ^1H ЯМР метана и бензола *a* – 1% C_6H_6 и *б* – 1,5% C_6H_6 при их совместной адсорбции в порах силикагеля Si-40НТТ

Другими словами, поверхность Si-40НТТ оказалась избыточно гидрофильной (кластеризация воды мала), а мезопоры – слишком широкими для создания благоприятных условий для адсорбции метана с ростом $C_{\text{H}_2\text{O}}$.

Добавление к образцу, содержащему 1% преадсорбированной воды, небольших количеств дейтеробензола (C_6D_6) приводит к некоторому росту адсорбции метана (рис. 3*г* и 6*а*), что может быть связано с формированием адсорбционных комплексов $\text{CH}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ (или $\text{CH}_4/\text{C}_6\text{D}_6/\text{H}_2\text{O}$) и изменением структуры кластеров и доменов воды. При этом следует ожидать увеличения кластеризации воды благодаря формированию кластеров из небольшого количества молекул воды и ее вытеснения бензолом из узких пор, в которых может происходить ко-адсорбция метана с бензолом.

На рис. 6*б* приведена температурная зависимость количества адсорбированного метана относительно концентрации хлористого метилена, которая при проведении опыта оставалась фиксированной. Из него следует, что максимальная адсорбция метана наблюдается для образца, который содержит 2% хлористого метилена (по отношению к массе адсорбента) и существенно (более чем в два раза) снижается с последующим ростом его концентрации.

Температурные зависимости адсорбции метана в присутствии CH_2Cl_2 ($C_{\text{CH}_4}(T)$) оказались немонотонными, что может свидетельствовать о формировании чувствительных к соотношению концентраций компонентов ван-дер-ваальсовых комплексов метан– CH_2Cl_2 и изменении организации ко-адсорбатов в порах. Вид зависимостей $C_{\text{CH}_4}(T)$ при увеличении концентрации хлористого метилена остается тем же, однако максимумы выражены менее четко. Как следует из рис. 6*б*, при относительно высоких (вблизи 273 К) температурах с ростом концентрации CH_2Cl_2 наблюдается существенное увеличение адсорбции метана. Расчеты показывают, что при 280 К величина адсорбции метана в присутствии CH_2Cl_2 на 20–30% превышает адсорбцию индивидуально адсорбированного метана. Для образца, который содержал 2% CH_2Cl_2 , наблюдается достаточно широкий интервал температур, в котором адсорбция метана растет с увеличением температуры, что можно объяснить кинетическими и диффузионными эффектами, поскольку адсорбция метана может быть лимити-

тирована его диффузией в узких порах, частично заполненных ко-адсорбатами. Сложный вид зависимости $C_{CH_4}(T)$ может быть также обусловлен возможностью адсорбции метана как в виде индивидуальных молекул (в очень

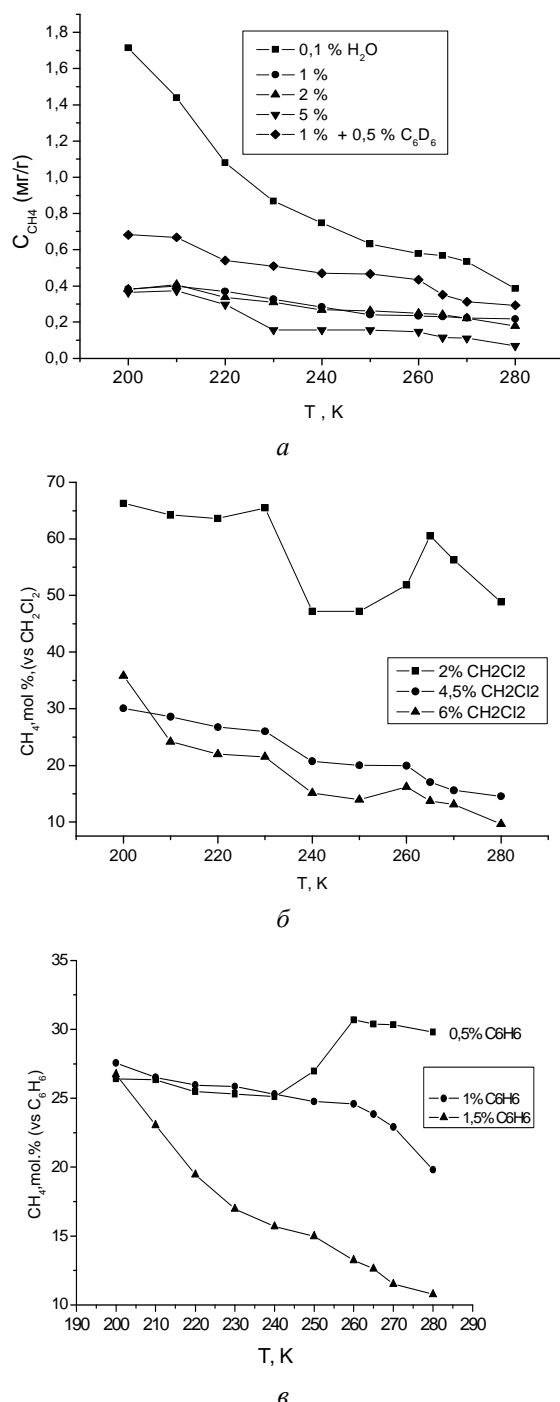


Рис. 6. Зависимости количества адсорбируемого на Si-40НТТ метана от температуры при его совместной адсорбции с водой (а), CH_2Cl_2 (б) и C_6H_6 (в)

узких порах), так и кластеров с хлористым метилом (в супермикропорах и узких мезопорах), которые содержат приблизительно одинаковое количество молекул обоих адсорбатов. При высоких температурах (вблизи 273 К) хлористый метил в порах силикагеля может локализоваться не только в местах максимального адсорбционного потенциала в микропорах, но и в узких мезопорах, что обусловлено диффузионными эффектами (энергия активации диффузии сравнима с разницей энергий адсорбции в порах разного размера) при условии, что большая часть объема как микропор, так и мезопор остается свободной. При этом в наиболее узких порах осуществляется преимущественно кластерная адсорбция CH_4/CH_2Cl_2 , и величина адсорбции метана повышается с уменьшением температуры (рис. б). Однако дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что часть молекул хлористого метилена локализуется в зонах более высокого адсорбционного потенциала в узких порах. При этом происходит нарушение оптимального соотношения концентраций компонентов, необходимого для кластерной адсорбции в порах определенного размера. Это приводит к уменьшению адсорбции метана (рис. бб). При дальнейшем снижении температуры повышается вероятность формирования кластеров метан- CH_2Cl_2 в порах несколько большего радиуса (поскольку кинетическая энергия молекул уменьшается), и величина адсорбции метана опять растет. Однако введение в образец дополнительных порций хлористого метилена резко уменьшает возможность кластерной ко-адсорбции метан- CH_2Cl_2 (поскольку энергия взаимодействия CH_2Cl_2 с поверхностью кремнезема существенно больше, чем для метана), что приводит к значительному уменьшению адсорбции метана (рис. бб).

Аналогичные выводы можно сделать на основе анализа совместной адсорбции метана и бензола (рис. бв). В отличие от хлористого метилена бензол легко замерзает, причем тем легче, чем большее его количество содержится в порах силикагеля. Оптимальные условия кластерной адсорбции выполняются лишь для образца, который содержит 0,5% мас. бензола. Для этого образца наблюдается достаточно широкий температурный интервал, в котором адсорбция метана растет с повыше-

нием температуры. При низкой температуре величины адсорбции метана для всех исследованных образцов оказались близкими. Вероятно, это обусловлено замерзанием бензола в узких порах, что делает невозможной его кластерную ко-адсорбцию с метаном. При высокой температуре количество адсорбированного метана уменьшается втрое с увеличением концентрации бензола от 0,5 до 1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность кластерной ко-адсорбции метана и небольших количеств неполярных органических веществ в узких порах силикагеля, гидротермально обработанного, но без разрушения его пористой структуры, на поверхности которого содержится значительное количество силанольных групп. Благодаря кластерообразованию ко-адсорбатов в узких порах количество адсорбированного метана может увеличиваться в несколько раз. При этом величина адсорбции становится менее чувствительна к изменению температуры. Можно ожидать, что давление в адсорбционных накопителях горючих газов, в которых используется эффект кластерообразования ко-адсорбатов в узких порах, будет менее чувствительно к изменению температуры, что позволит более полно удалять накопленный газ в процессе эксплуатации накопителей. Как выяснилось, важным фактором является регулируемое соотношение гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности адсорбентов.

Авторы благодарны НТЦУ (Научно-Технический Центр Украины) (гранты № 3832 и 4481) и ЕС (7 Рамочная Программа, грант IRSES № 230790) за финансовую поддержку исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wegrzyn J., Gurevich M.* Adsorbent storage of natural gas // *Appl. Energy.* – 1996. – V. 55. – P. 71–83.
2. *Zhang T., Walawender W.P., Fan L.T.* Grain-based activated carbons for natural gas storage // *Bioresour. Technol.* – 2010. – V. 101. – P. 1983–1991.
3. *Menon V.C., Komarneni S.* Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review // *J. Porous Mater.* – 1998. – V. 5. – P. 43–58.
4. *Lozano-Castelly D., Cazorla-Amorys D., Linares-Solano A., Quinn D.F.* Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – P. 989–1002.
5. *Yang S., Philippe L., Chatelet M.* Formation of $(\text{CH}_4)_N$ van der Waals clusters by seeded supersonic expansion // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2007. – V. 263. – P. 190–194.
6. *Garberoglio G., Vallauri R.* Adsorption and diffusion of hydrogen and methane in 2D covalent organic frameworks // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – V. 116. – P. 540–547.
7. *Narita A., Honda M., Hirao N. et al.* Desorption of cluster ions from adsorbed methane under cryogenic condition by low-energy ion irradiation // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 255. – P. 883–885.
8. *Poad B.L.J., Thompson C.D., Bieske E.J.* Infrared spectra of mass-selected $\text{Al}^+(\text{CH}_4)_n$ $n=1-6$ clusters // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 346. – P. 176–181.
9. *Li A.H.T., Chao S.D.* Interaction energy of dispersion-bound methan dimer from coupled cluster method at complete basis set limit // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2009. – V. 897. – P. 90–94.
10. *Туров В.В., Гунько В.М., Керусь С.В., Блиц Дж.* Совместная адсорбция воды и органических веществ в порах кремнезема Gasil 200DF // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2009. – № 15. – С. 119–129.
11. *Туров В.В., Гунько В.М., Хоменко К.Н. и др.* Адсорбция водорода на силикалите в присутствии воды и бензола // *ЖФХ.* – 2010. – Т. 84, № 1. – С. 76–81.
12. *Petin A.Yu., Gun'ko V.M., Turov A.V. et al.* Clusterization of water at a surface of nanosilica A-380 // *Annal. Univ. Maria Curie-Sklodowska.* – 2009. – V. 64. – P. 184–196.
13. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Kozynchenko O.P. et al.* Characteristics of adsorption phase with water/organic mixtures at a surface of activated carbons possessing intraparticle and textural porosities // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254. – P. 3220–3231.
14. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al.* Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 118. – P. 125–172.

15. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка. – 2009. – 694 с.
16. Nguyen C., Do D.D. A new method for the characterization of porous materials // *Langmuir*. – 1999. – V. 15, N 10. – P. 3608–3615.
17. Gun'ko V.M., Mikhalovsky S.V. Evaluation of slitlike porosity of carbon adsorbents // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 843–849.
18. Gun'ko V.M., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Turov V.V. Impact of thermal and hydrothermal treatments on structural characteristics of silica Gel Si-40 and carbon/silica gel adsorbents // *Colloids Surf. A*. – 2004. – V. 235. – P. 101–111.
19. Jaroniec M., Madey R. Physical adsorption on heterogeneous solids. – Amsterdam: Elsevier, 1988. – 359 p.
20. Turova A.A., Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbik P.P. Influence of structural and chemical modification of silica on its surface hydration // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2007. – V. 25, N 1/2. – P. 65–69.
21. Gun'ko V.M., Kozynchenko O.P., Turov V.V., et al. Structural and adsorption characteristics of activated carbons possessing significant textural porosity // *Colloids Surf. A*. – 2008. – V. 317, N 1–3. – P. 377–387.
22. Turov V.V., Leboda R. ^1H NMR chemical shifts of adsorbed molecules on the carbon surface // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 1998. – V. 16, N 10. – P. 837–855.
23. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions // *Powder Technol.* – 2009. – V. 195 – P. 245–258.

Поступила 10.02.2010, принята 29.03.2010

Спільна адсорбція метану та неполярних вуглеводнів мезопоруватим силікагелем у присутності води

О.Ю. Петін, В.М. Гунько, Я. Скубишевська-Зіємба, Р. Лебода, В.В. Туров

*Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, v_turov@ukr.net
Університет Марії Кюрі-Склодовської
пл. Марії Кюрі-Склодовської 3, Люблін 20-031, Польща*

За допомогою методу низькотемпературної ^1H ЯМР спектроскопії досліджено адсорбцію метану на гідротермально обробленому силікагелі Si-40 в ізобаричних умовах при $T = 200\text{--}280\text{ K}$ у присутності води, бензолу та хлористого метилену. Знайдено незвичайну залежність адсорбції від температури, яка пояснена формуванням ван-дер-ваальсових комплексів.

Methane and Nonpolar Hydrocarbons Joint Adsorption by Mesoporous Silica in the Presence of Water

A.Yu. Petin, V.M. Gun'ko, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, V.V. Turov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, v_turov@ukr.net
Maria Curie-Skłodowska University
3 Marii Curie-Skłodowskiej Square, Lublin 20-031, Poland*

Adsorption of methane with co-adsorption of water, benzene and dichloromethane onto silica Si-40 undergoing hydrothermal treatment using low-temperature ^1H NMR spectroscopy method (200–280 K) under isobaric conditions was investigated. Unusual dependence adsorption vs temperature explained by Van der Waals complexes forming was found.