

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

**Е. И. Акулинин<sup>1</sup>, Н. Ф. Гладышев<sup>2</sup>, С. И. Дворецкий<sup>1</sup>**

*Кафедра «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»,  
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия (1); НОЦ «ТГТУ-ОАО «Корпорация  
«Росхимзащита», г. Тамбов, Россия (2); topt@topt.tstu.ru*

**Ключевые слова:** адсорбционные свойства; адсорбент; композиционный сорбиционно-активный материал; технология получения; циклический адсорбционно-десорбционный процесс.

**Аннотация:** Проведен сравнительный анализ основных типов адсорбентов, используемых в циклических адсорбционно-десорбционных процессах, а также технологий их получения. Рассмотрены технологии получения новых перспективных типов адсорбентов для реализации короткоцикловых процессов с термопродувочной регенерацией. Приведены адсорбционные и аэродинамические свойства различных типов цеолитовых адсорбентов. Показана перспективность применения способа получения блочных адсорбентов на основе цеолитов с использованием в качестве органической матрицы полимеров фторпроизводных этилена для реализации циклических короткоцикловых безнагревных адсорбционно-десорбционных процессов. Установлено, что перспективной технологией для реализации циклических адсорбционно-десорбционных процессов с термопродувочной регенерацией является получение адсорбентов на основе тонких волоконистых проводящих материалов.

**Обозначения**

$a$ – сорбционная емкость, мг/г;	$P_{ад}, P_{дес}$ – давление адсорбции и десорбции соответственно, Па;
$d$ – дисперсность кристаллического цеолита, мкм;	$\Delta P$ – перепад давлений, Па;
$W_0$ – предельный адсорбционный объем, м <sup>3</sup> /кг;	$S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента, м <sup>2</sup> /кг;
$w$ – скорость поглощения паров воды, мг/с;	$T_f$ – температура газоздушного потока, К;
$\varepsilon_2$ – относительный объем вторичных пор;	$\varphi_{пыли}$ – доля пыли, г/кг;
$\rho$ – насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> ;	$\psi$ – потери, % масс.
$\sigma$ – предел прочности, МПа;	

**Введение**

В настоящее время для очистки и разделения газов широко используются циклические адсорбционные процессы, в которых за счет последовательного сочетания стадий адсорбции и десорбции обеспечивается непрерывный поток производственного газа на выходе из установки.

При этом различают процессы короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА в англ. PSA – Pressure Swing Adsorption) и циклические процессы при переменной температуре – адсорбцию с термопродувочной регенерацией (термическая адсорбция – ТА, в англ. TSA – Thermal Swing Adsorption).

Технология ТА широко известна и подробно описана в работах [1, 2]. Классический циклический процесс адсорбции с термопродувочной регенерацией весьма длительный из-за инерционности нагрева и охлаждения адсорбента. Технология ТА широко применяется для осушки и очистки газов и жидкостей.

Основоположником технологии КБА является Чарльз Скарстром, который в 1960 г. предложил схему процесса циклической осушки водорода от паров воды, которую называют циклом Скарстрёма [3]. В дальнейшем данная схема была положена в основу установок КБА для очистки газов от газообразных примесей и разделения их на компоненты. Технология короткоциклового безнагревной адсорбции в настоящее время используется в промышленных концентраторах для получения воздуха, обогащенного кислородом, азотом и разделения газов на компоненты [4 – 6].

Короткоцикловая безнагревная адсорбция – это технология получения смеси, обогащенной одним из компонентов за счет избирательного поглощения другого в периодическом процессе, состоящем из стадий адсорбции и десорбции [7, 8]. При этом в основе процесса обогащения лежит использование адсорбентов с не предельно крутой изотермой адсорбции, что позволяет осуществлять регенерацию адсорбента за счет циклического изменения давления в адсорберах и без подвода тепла от внешних источников [9, 10]. В зависимости от величин давлений адсорбции и десорбции, различают установки напорной КБА, PSA [10, 11], установки короткоциклового безнагревной адсорбции с вакуумной десорбцией (VSA – Vacuum Swing Adsorption) [10, 12] и установки, в которых адсорбция осуществляется при давлении выше атмосферного, а десорбция – при давлении ниже атмосферного (VPSA – Vacuum Pressure Swing Adsorption) [10, 12]. Для получения более высокой концентрации целевого компонента на выходе из установок используются многостадийные схемы (схемы полного разделения) [3, 4], а также схемы с выравниванием давлений между адсорберами, позволяющие использовать остаточное давление [13].

Основной проблемой всех циклических адсорбционно-десорбционных процессов является истирание адсорбента в результате динамических знакопеременных нагрузок, что приводит к пылению и снижению ресурса работы установок.

### **Типы адсорбентов, применяемые в циклических адсорбционно-десорбционных процессах**

Основными типами адсорбентов, применяемых в циклических адсорбционно-десорбционных процессах являются алюмосиликатные молекулярные сита (цеолиты) и углеродные молекулярные сита. Кроме того, в процессах очистки воздуха от углеводородов возможно использование активированных углей [14], а в процессах осушки воздуха – активного оксида алюминия [15].

Активный уголь получают химической обработкой углеродсодержащего сырья: древесины, ископаемого угля, торфа, полимерных материалов. В результате такой обработки из исходного углеродсодержащего материала образуется сложнопористая структура, состоящая из кристаллов углерода. Трещины в кристаллах и зазоры между ними образуют щелевидные и цилиндрические микропоры. Совокупность микропор двух типов образует зоны микропористости, протяженность которых составляет 10 – 60 нм. Поры между зонами микропористости имеют радиус от 1 до 100 нм и по ним осуществляется подвод вещества к микропорам [15].

Поверхность пор угля «вымощена» преимущественно нейтральными атомами углерода. Поэтому адсорбция на них почти нечувствительна к особенностям электронного строения молекул адсорбатов, которые адсорбируются тем лучше,

чем больше их молекулярная масса. В адсорбционных установках активный уголь может использоваться для очистки от тяжелых примесей, таких, как углеводородные соединения, выделяющиеся, в частности, при пожаре. Из-за нейтрального заряда поверхности активные угли почти не адсорбируют воду.

Активный оксид алюминия широко используется для осушки различных сред [10, 15]. Рост потребности в активном оксиде алюминия обусловлен развитием таких процессов нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг (в которых используются катализаторы, содержащие 80...99 % оксида алюминия), а также широким применением его в процессах адсорбции. Достоинства оксида алюминия (термическая стабильность, относительная легкость получения, а также доступность сырья и др.) обеспечивают возможность его применения в циклических процессах осушки.

Процесс обогащения воздуха кислородом на цеолите происходит благодаря избирательности адсорбции компонентов. Молекулы азота, в отличие от молекул кислорода, содержат  $\pi$ -электроны, поэтому на периферии молекул азота сосредоточен больший отрицательный заряд. Его характеристикой служит квадрупольный момент, который для азота составляет  $0,43 \cdot 10^{15}$  Кл·м, а для кислорода  $0,14 \cdot 10^{15}$  Кл·м. Благодаря высокому квадрупольному моменту азот лучше, чем кислород адсорбируется на адсорбентах, поверхность которых заряжена положительно или имеет локальные положительные заряды, которыми являются цеолиты – гидратированные кристаллические алюмосиликаты ряда щелочных и щелочноземельных металлов [16].

В циклических адсорбционно-десорбционных процессах, как правило, используют цеолиты типов А (CaA, KA) и X (NaX, CaX, LiLSX) [17]. Так, например, изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолите NaX почти линейны [10]. Кроме того, изотермы адсорбции на кристаллических цеолитах не имеют гистерезиса, поэтому процессы адсорбции и десорбции полностью обратимы [15].

Высокая селективность цеолитовых адсорбентов объясняется двумя основными причинами: цеолиты адсорбируют только те молекулы, которые по размерам и конфигурации соответствуют размерам окон каркаса цеолита, кроме того, большей селективности адсорбции молекул способствует постоянный дипольный момент молекул. При адсорбции веществ микропоры цеолитов обратимо заполняются и освобождаются [18]. Основные характеристики цеолитов типа X приведены в табл. 1.

В таблице 2 представлены сравнительные характеристики цеолитов NaX, LiLSX, CaLSX в процессах короткоциклового адсорбции ( $P_{ад} = 3 \cdot 10^5$  Па,  $P_{дес} = 1 \cdot 10^5$  Па), короткоциклового адсорбции с вакуумной десорбцией ( $P_{ад} = 1 \cdot 10^5$  Па,  $P_{дес} = 0,2 \cdot 10^5$  Па) при температуре  $T_r = 25$  °С [19, 20].

Сравнение данных, приведенных в табл. 2 показывает, что эффективность процесса обогащения воздуха кислородом может быть повышена за счет применения адсорбента LiLSX, обладающего наилучшими характеристиками в процессах короткоциклового адсорбции с вакуумной десорбцией. Углеродные молекулярные сита (УМС) в последние годы активно применяются для выделения азота из воздуха; водорода, метана, угарного газа из синтез-газа [21, 22].

Таблица 1

**Основные характеристики цеолитов типа X**

Тип	Цвет кристаллического порошка (без посторонних примесей)	$a$ , не менее	
		воды	бензола
NaX	От белого до светло-розового	24	
LiLSX		20	
CaLSX			

**Относительные характеристики цеолитовых адсорбентов  
для схемы напорной короткоциклового адсорбции**

Наименование параметра, %	Марка цеолита		
	NaX	CaLSX	LiLSX
Относительная:			
степень извлечения кислорода из воздуха		145	159
рабочая емкость по азоту	100	175	300
производительность		105	328
удельная мощность		82	59
С вакуумной десорбцией			
Относительная:			
степень извлечения кислорода из воздуха		150	175
рабочая емкость по азоту	100	180	300
производительность		105	328
удельная мощность		82	59

Углеродные молекулярные сита в отличие от цеолитов устойчивы к кислотам, а их поверхность не гидрофильна [21]. В настоящее время основными способами получения УМС являются переработка активированного угля и кожуры кокосовых орехов [23].

Как известно, сорбционные свойства углеродных материалов определяются распределением пор по размерам, площадью поверхности, размером и объемом микро-, мезо- и транспортных макропор, электронно-обменными свойствами: природой активных центров, зарядом поверхности, электронодонорной способностью и сродством к электрону молекул аренов, составляющих поверхность пор.

Окислительная активация исходных антрацитов с получением микропористых углеродных материалов происходит за счет выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трех-семи молекул – в элементарных нанотекстурных фрагментах матрицы углеродных материалов [24, 25]. При такой обработке углей образуется сорбционный материал, который сохраняет гидрофильные компоненты, увеличивается пористость, а также сорбционно-кинетические характеристики. В работах [26, 27] приведены характеристики УМС. Приведем данные для УМС с содержанием каменноугольного пека 25 %, лигносульфоната 23 % и олеиновой кислоты 10 %, полученные на основе рецептур с оптимальным содержанием компонентов, обладающие высокими прочностными характеристиками, и эффективностью разделения газовых смесей на компоненты:  $S_{уд} = 1570000 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;  $\rho = 550 \text{ кг/м}^3$ ;  $\phi_{пыли} = 50 \text{ г/кг}$ ;  $a = 0,083 \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Подводя итог, можно отметить, что повышение температуры системы и понижение давления в ней дают качественно одинаковый результат – приводят к уменьшению величины адсорбции, то есть к десорбции первоначально адсорбированного компонента [10]. Поэтому задача сводится к выявлению условий и подбору адсорбентов, при которых метод циклической адсорбции–десорбции осуществим и рационален.

**Технологии получения адсорбентов для циклических  
адсорбционно-десорбционных процессов**

В настоящее время активно развиваются направления по получению композиционных сорбционно-активных материалов (**КСАМ**) с заданными свойствами для использования в циклических адсорбционно-десорбционных процессах.

Обеспечение высокой скорости процесса КБА в схемах с предельно короткими циклами [28, 29] за счет сокращения длительности цикла адсорбции–десорбции приводит к повышению динамических нагрузок на адсорбент и росту риска его механического разрушения [30]. Существенным недостатком гранулированного адсорбента является возможность истирания гранул в процессе эксплуатации, что в ряде случаев может приводить к выходу из строя технологического оборудования [31]. Поэтому для установок короткоциклового адсорбции, характеризующихся наличием переменных аэродинамических нагрузок и значительными скоростями движения газовых фаз, перспективным является применение цеолитовых адсорбентов в виде блочных или рулонных КСАМ, обладающих высокой механической прочностью [32].

### Технологии получения блочных КСАМ

Исследования, проводимые на базе НОЦ «ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» показали, что для использования в малогабаритных установках КБА с предельно короткими циклами наиболее перспективно получение цеолитовых адсорбентов в виде блочных материалов [33, 34]. В ряде работ приводятся способы получения блочных цеолитовых адсорбентов с использованием различных связующих: синтетических полимеров, неорганических веществ, механических смесей алюмината и силиката, глинистых минералов [35, 36], а также в виде пеноматериалов, в том числе мезопористых [37, 38]. В работе [39] рассмотрены следующие способы получения цеолитовых блочных адсорбентов: полусухое прессование, литье в гипсовую форму, получение блоков на основе матрицы и пеноматериалов. В работах [40, 41] предложена технология получения фторопластовых материалов на основе цеолита NaX, с использованием в качестве органической матрицы полимеров фторпроизводных этилена. Результаты испытания образцов блочных адсорбентов, полученных различными способами, на механическую прочность представлены в табл. 3.

Из анализа опытных данных (табл. 3) можно сделать вывод, что наиболее предпочтительными методами получения блочных цеолитовых адсорбентов являются методы получения высокопористых ячеистых материалов на основе свободнотекущих пен и методы получения мезопористых материалов. В ряде работ [42 – 48] описаны специфические способы получения КСАМ, представленные в табл. 4.

Постоянно проводятся новые исследования, направленные на расширение круга технологий получения КСАМ. Рассмотренные выше специфические приемы формирования матриц различной природы в составе КСАМ позволяют полу-

Таблица 3

#### Результаты испытания блочных цеолитовых адсорбентов

Способ получения блока	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon_2$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	$\psi$ , % масс.
Полусухое прессование	47	0,567	<1
Литье в форму	58	0,512	
Мезопористые материалы	56	0,810	
На основе:			
стекловолокна	66	0,586	
пенополиуретана	54	0,693	
свободно текущих пен	53	0,712	
фторопластов	54	0,740	

### Специфические способы получения КСАМ

Способ получения	Суть процесса
Карбидизация	Формирование КСАМ на базе пористого углерода
СВС-синтез	Порообразование или химические (фазовые, структурные) превращения связующего при прохождении волны горения в материале
Спекание	Высокотемпературная обработка с уменьшением свободной поверхностной энергии твердых частиц
Золь-гель метод	Промышленное получение гелевых сорбирующих материалов: силикагели, алюмогели, феррогели, полимерные смолы и др.
Химические реакции, приводящие к выделению металла в полимерной матрице, реакции термического разложения	Проведение реакций восстановления для существенного изменения физико-химических свойств (каталитическая активность в химических процессах, магнитные и электромагнитные свойства и др.)
Методы in situ	Адсорбция прекурсора с дальнейшим их превращением в целевой продукт – металл или оксид – непосредственно в этих же порах
Полимераналогические превращения	Реакции боковых функциональных групп полимеров с низкомолекулярными веществами, не затрагивающие основную цепь

чать материалы, обладающие широчайшим спектром свойств, что обеспечивает возможность их применения в различных областях. Однако такие методы еще недостаточно исследованы и судить об их перспективности представляется преждевременным.

### Технологии получения гранулированных КСАМ

Несмотря на перспективность использования блочных КСАМ в циклических адсорбционно-десорбционных процессах, продолжаются работы по получению агломерированных адсорбентов в традиционном виде (гранулы, черенки). В ряде работ описаны способы получения агломерированных цеолитовых КСАМ на основе фторпроизводных этилена.

В патенте [49] предлагается способ получения агломерированного цеолита в виде сферических гранул. Способ включает приготовление суспензии порошкообразного цеолита со связующим, диспергирование суспензии в жидкость, отделение гранул от жидкости и их термообработку, в качестве связующего предлагается использовать полимеры фторпроизводных этилена  $[-F_2-CF_2-]_n$  (фторопласты), например, фторопласт-42 марки Ф-42В.

В качестве суспендирующего агента используется растворитель, выбранный из ряда кетонов, а в качестве жидкости – вода. Предпочтительно суспензию готовят при соотношении цеолит/связующее, равном 70...85/30...15 % масс., при этом количество растворителя выбирается исходя из требования получения однородной суспензии заданной плотности и вязкости.

В отличие от способа, описанного в [50], данный способ осуществляют в одну стадию, поскольку предусмотрено приготовление только одной суспензии, при этом из технологической схемы исключают операции по приготовлению суспен-



**Характеристики агломерированных цеолитовых адсорбентов**

$d$ , мкм	$a$ , по воде, мг/г	$w$ , мг/с	$\Phi_{\text{пыли}}$ в течение 50 циклов, мг/г
1...6	126,4	0,420	0,042
2...5	149,2	0,510	0,046
3...4	172,7	0,580	0,049
Нет данных [50]	121,3	0,375	0,187

зии связующего и входящих в его состав компонентов, а также необходимость использования соляной кислоты, дополнительных гелеобразующих компонентов и органической жидкости для диспергирования конечной суспензии.

Агломерированный цеолит, полученный таким способом, обладает рядом эксплуатационных преимуществ: высокие значения скорости сорбции водяного пара и его сорбционной емкости на единицу массы. Кроме того, гранулы агломерированного цеолита обладают более высокой устойчивостью к термическому воздействию и воздействию десорбируемой в циклах воды (в процессах осушки), приводящих к разрушению гранул сорбента (табл. 5).

Установлено, что агломерированный цеолитовый адсорбент не разрушается и не образует пыли в процессе эксплуатации за счет эластичности связующего, полностью нивелирующего деформационные напряжения, вызванные перепадом температур, аэродинамическими нагрузками на гранулы адсорбента, то есть его основные эксплуатационные свойства в процессе работы не меняются.

Аналогичный способ получения формованного адсорбента с добавлением реологической добавки, выполняющей роль порообразователя, предложен в патенте [51]. При удалении реологической добавки из сырого изделия в процессе сушки образуется множество сквозных транспортных пор диаметром до 10 мкм (вторичная пористая структура формованного адсорбента), определяющих кинетику процесса массопереноса адсорбата в циклических адсорбционно-десорбционных процессах. Установлено, что для приготовления исходной композиции для формования необходимо использовать порошкообразный адсорбент с дисперсностью от 1 до 6 мкм.

Использование частиц адсорбента указанного размера обеспечивает получение формованного адсорбента с высокими значениями сорбционной емкости за счет доступности всего адсорбционного объема для диффундирующего газа, т.к. при использовании в качестве связующего фторопласта не происходит блокировки транспортных и внутренних пор адсорбента (молекулы связующего на порядок превосходят размер транспортных пор). При удалении растворителя указанным способом происходит резкое (до 10 раз) увеличение удельной поверхности сорбента. Связующее после удаления растворителя представляет собой прочную газопроницаемую оболочку с размерами окон существенно большими, чем размеры адсорбируемых молекул, что обеспечивает формованному адсорбенту высокую скорость процессов массопереноса в циклических процессах адсорбции-десорбции. Полученный по предложенному способу формованный адсорбент также не разрушается и не образует пыли в процессе эксплуатации за счет эластичности полимерного связующего.

**Технология получения гибких листовых КСАМ**

Гибкие листовые КСАМ обладают высоким модулем упругости при изгибе, а также высокой устойчивостью к термическому воздействию, что обеспечивает возможность их эксплуатации до 350 °С.

В патенте [52] предложен способ получения гибких композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерной матрицы. Способ включает смешение порошка пористого адсорбирующего материала, в качестве которого используют цеолиты, силикагели либо их комбинации, с полимерным связующим и формование полученной композиции в изделие требуемой геометрической конфигурации. Формование осуществляют методом электростатического прядения при температуре 25...50 °С. После формования проводят активацию гибких композиционных сорбционно-активных материалов в вакууме при остаточном давлении не более 667 Па и температуре 70...120 °С до полного удаления растворителя, при этом в качестве полимерного связующего используют полимеры фторпроизводных этилена.

Гибкие КСАМы, полученные данным способом, обладают рядом эксплуатационных преимуществ, а именно – высокими значениями скорости сорбции водяного пара, сорбционной емкостью на единицу массы, коэффициентом использования равновесной динамической емкости в статических и динамических условиях. Полученные по предложенному способу КСАМы обладают при нормальных условиях модулем упругости от 30 до 75 МПа и температурой термической деструкции от 350 до 370 °С. Данные свойства позволяют проводить практически полную регенерацию адсорбентов (при температуре 300...330 °С в вакууме и остаточном давлении 13,4 Па [15]), чего нельзя добиться для адсорбирующих изделий, полученных другими способами [53].

В патенте [54] предложено получение гибкого листового материала для адсорбции диоксида углерода. Способ включает образование дисперсии гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов и формование адсорбента с волокнообразующим полимером (фторполимером) и органическим растворителем (ацетоном) с последующим увлажнением формованного материала до 15...21 % масс., обеспечивая повышение реакционной способности хемосорбента к диоксиду углерода и его динамической емкости ~0,1735 м<sup>3</sup>/кг.

Способ обладает технологической простотой, позволяет повысить реакционную способность адсорбента на 14...40 % по сравнению с аналогами, обеспечить отсутствие пыления при циклических нагрузках, что расширяет возможность его применения в системах очистки воздуха от диоксида углерода.

В патенте [55] предлагаются гибкие КСАМ для систем очистки воздуха от диоксида углерода для использования в патронах дыхательных аппаратов. Процесс получения данных материалов аналогичен представленному, а полученные листы адсорбента также практически не выделяют пыли в циклических адсорбционно-десорбционных процессах. Сравнительные характеристики гранулированных и листовых адсорбентов представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Сравнительные характеристики адсорбентов**

Способ получения адсорбента по патенту	<i>a</i> , г/кг	<i>w</i> ·10 <sup>-7</sup> , кг/с	Ф <sub>пыли</sub> в течение 50 циклов, г/кг
Гранулированные адсорбенты			
№ 2444404 (РФ)	172,7	5,74	0,049
№ 3795631 (США)	121,3	3,75	0,187
№ 2446876 (РФ)	26,1	4,12	0,143
Листовые адсорбенты			
№ 2481154 (РФ)	266,5	42,7	0,012
№ 2481154 (РФ)	298,4	44,1	0,011



Гибкие листовые адсорбенты за счет развитой поверхности внешней массоотдачи обладают скоростью поглощения паров воды на порядок более высокой по сравнению с гранулированными адсорбентами, что обуславливает перспективность их использования в малогабаритных установках КБА осушки воздуха [56].

### Новые типы адсорбентов для реализации короткоцикловых процессов с термодувочной регенерацией

В последнее десятилетие развиваются процессы короткоциклового адсорбции с термодувочной регенерацией с короткими циклами (RTSA – Rapid-Temperature Swing Adsorption) [12, 39]. По сравнению с традиционными процессами ТА циклы «адсорбции-десорбции» в процессах RTSA короче в 5 – 7 раз. Преимуществом процессов по сравнению с ТА являются более низкие требования к качеству промывочного газа на стадии десорбции и более высокая эффективность использования адсорбционной емкости. Развитие данной технологии требует создания новых перспективных материалов, обладающих способностью к быстрому нагреву – охлаждению.

Например, в [57] предложен адсорбент на основе многослойного органического полимерного полого волокна во внутреннем слое и неорганического адсорбента во внешнем слое. Неорганический адсорбент закреплен на волокне с помощью полимерной пористой матрицы. Полое полимерное волокно представляет собой трубку из полимера, который обладает способностью растворяться. При этом внутренняя трубка выполнена из непроницаемого для газа полимера, а внешняя часть, в которой содержится адсорбент, из полимера.

В качестве адсорбента может быть использован цеолит с высоким содержанием кремнезема, такой как ZSM-5 или другие материалы типа молекулярных сит, такие как MCM-41, MCM-48 [58], углеродные молекулярные сита, ионообменные смолы. Общий диаметр волокна составляет от 400 до 1000 мкм. При этом удельная поверхность лежит в пределах от 1000 до 10000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Развитая поверхность, состоящая из тонких волокон, способствует существенному увеличению скорости адсорбции и прогреву адсорбента при десорбции в циклическом процессе (рис. 1, а).

Схема процесса RTSA очистки газозвдушного потока от углекислого газа включает: поглощение диоксида углерода из газа и отвод выделяемого в процессе адсорбции тепла холодной водой, пропускание горячей воды для нагрева адсорбента и десорбции углекислого газа, продувка с получением чистого диоксида углерода, охлаждение адсорбера с адсорбентом. Общее время цикла составляет ~4 мин. [59].

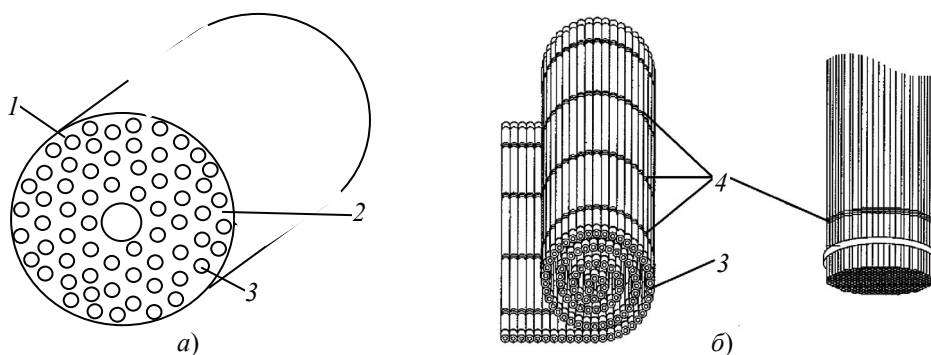


Рис. 1. Структура волокна пористого адсорбента (а) и внешний вид пучка волокон (б):

1 – сорбент; 2 – пористая полимерная матрица; 3 – полое непроницаемое волокно; 4 – электропровода

Подвод тепла также осуществляют путем пропускания через адсорбент электрического тока [60]. В [61] предложен адсорбер с нагревателем, который, представляет собой гибкую ленту из электропроводящего материала, уложенную внутри объема адсорбента. Такое расположение нагревателя обеспечивает высокую скорость и однородность прогрева больших масс адсорбента и экономичность процесса. В патентах [62, 63] предлагают регенерируемый адсорбционный блок, состоящий из полых волокон или пучка волокон (рис. 1, б).

Полое волокно может содержать один или более слоев различного состава. При этом хотя бы один из слоев должен обладать свойствами проводника. Регенерацию адсорбента при этом осуществляют пропусканием по слою электрического тока посредством приложения напряжения или индуктивным методом [64].

### Адсорбционные и аэродинамические свойства цеолитовых адсорбентов

На основе проведенного анализа можно заключить, что для процессов циклической адсорбции-десорбции наиболее перспективно использование блочных цеолитовых адсорбентов. Адсорбционно-десорбционные процессы в блочных адсорбентах могут протекать по нескольким механизмам: мономолекулярная адсорбция, полимолекулярная адсорбция, капиллярная конденсация [15]. Для адсорбционных блоков на основе цеолитов структурного типа X наиболее адекватное описание процессов поглощения азота можно получить с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной академиком М. М. Дубининым [18].

Методика исследования адсорбционных свойств полученных блоков заключается в определении изотерм адсорбции-десорбции азота при 20 °С объемным методом для образцов, прокаленных при температуре 550 °С в течение 8 ч. Обработку полученных данных производят методом линеаризации изотерм адсорбции в специальных координатах ТОЗМ [18]. Полученные экспериментальным методом изотермы представлены линейным уравнением Дубинина–Радушкевича. По линеаризованным изотермам для каждого образца определяют значения  $W_0$  и  $\varepsilon_2$ . Величину аэродинамического сопротивления блоков рассчитывают методом фильтрации [65, 66]. Полученные данные по адсорбционным и аэродинамическим свойствам представлены в табл. 7.

Из анализа опытных данных (табл. 7) можно сделать вывод, что метод получения блочных цеолитовых адсорбентов на основе фторопластов обеспечивает максимальный предельный адсорбционный объем при относительно низком аэродинамическом сопротивлении. Для мезопористых материалов говорить о предельном адсорбционном объеме некорректно, поскольку весь материал представляет собой развитую систему транспортных каналов. Применение данных материалов перспективно в процессах гетерогенного катализа, однако в процессах КБА – затруднительно.

Таблица 7

Результаты исследования блочных цеолитов типа X

Способ	$W_0 \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$\varepsilon_2, \text{ м}^3/\text{м}^3$	$\Delta P \cdot 10^5, \text{ Па}$
Полусухое прессование	0,071	0,401	0,18
Литье в форму	0,054	0,380	0,19
Мезопористые материалы	–	0,810	0,04
На основе:			
стекловолокна	0,067	0,403	0,12
пенополиуретана	0,084	0,421	0,07
свободно текущих пен	0,084	0,394	0,09
фторопластов	0,308	0,412	н.д.

**Развитие процессов КБА и используемых адсорбентов**

Процессы и применение	Тип адсорбента	Форма адсорбента
КБА осушки воздуха	Цеолиты А, X, Y, активный оксид алюминия	Гранулированные; листовые адсорбенты
КБА, вакуумный КБА, вакуумно-напорный КБА обогащения воздуха кислородом	Высококремнистые цеолиты LiLSX, CaLSX, углеродные молекулярные сита, алюминий-фосфатные цеолиты	Гранулированные; блочные адсорбенты
КБА для удаления вредных примесей	Высококремнистые и крупнопористые цеолиты: LiLSX, CaLSX, VPI-5, MCM-41; титано-силикаты: ETS-4 и ETS-10, ZSM-5, углеродные молекулярные сита, активные угли	Сотовые и рулонные адсорбенты из листовых материалов, цеолитные мембраны
УльтраКБА	Высококремнистые цеолиты LiLSX, CaLSX, углеродные молекулярные сита, гидрофобные цеолиты	Блочные высокопористые материалы
ТА, RTSA осушки и очистки воздуха	Высококремнистые цеолиты LiLSX, CaLSX, углеродные молекулярные сита, алюминий-фосфатные цеолиты	Волокнистые пористые адсорбенты

Гибкие листовые материалы перспективно использовать в процессах регенерации воздуха, а также в процессах осушки газов. Рулонные волокнистые материалы наиболее успешно могут быть использованы в процессах ТА. В таблице 8 представлены сводные данные по развитию использования различных адсорбентов в циклических адсорбционно-десорбционных процессах.

Перспективным направлением развития адсорбентов для использования в циклических адсорбционно-десорбционных процессах является получение новых высокопористых термически стойких материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, низким аэродинамическим сопротивлением и высоким ресурсом работы в условиях высоких динамических нагрузок.

**Заключение**

Проведенный анализ технологий и методов создания композиционных сорбционно-активных материалов показал перспективность применения способа получения блочных адсорбентов на основе цеолитов с использованием в качестве органической матрицы полимеров фторпроизводных этилена, обладающих наилучшим сочетанием механической прочности и пористости для реализации циклических короткоцикловых безнагревных адсорбционно-десорбционных процессов.

Перспективной технологией для реализации циклических адсорбционно-десорбционных процессов с термопудувочной регенерацией представляется получение адсорбентов на основе тонких волокнистых проводящих материалов. Указанные адсорбенты позволят обеспечить высокую скорость процессов, а также высокие прочностные характеристики при длительной эксплуатации в условиях действия динамических нагрузок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант р\_центр-а № 15-48-03172.*

### *Список литературы*

1. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – 9-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1973. – 752 с.
2. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А. Н. Плановский, П. И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – 496 с.
3. Пат. 2944627 США, МКИ2. Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption / С. W. Skarstrom. – № 714780 ; заявл. 12.12.58 ; опубл. 12.07.60, Бюл. № 2. – 23 с.
4. Акулов, А. К. Моделирование разделения бинарных газовых смесей методом адсорбции с колеблющимся давлением : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 : защищена 22.02.96 : утв. 08.11.96 / Акулов Аркадий Клавдиевич. – СПб., 1996. – 304 с.
5. Лукин, В. Д. Циклические адсорбционные процессы : Теория и расчет / В. Д. Лукин, А. В. Новосельский. – Л. : Химия, 1989. – 256 с.
6. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : пер. с англ. / С. Грег, К. Синк. – 2 изд. – М. : 1984. – 306 с.
7. Громова, К. И. Установки безнагревной адсорбции / К. И. Громова // Хим. пром. за рубежом. – 1967. – № 7 (67). – С. 60 – 75.
8. Глупанов, В. Н. Получение кислорода и азота адсорбционным разделением воздуха / В. Н. Глупанов. – М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1991. – 46 с.
9. Ruthven, D. M. Pressure Swing Adsorption / D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel. – Canada : VCH Publishers, 1994. – 352 p.
10. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбция : процесс с неограниченными возможностями / Ю. И. Шумяцкий, Ю. И. Афанасьев. – М. : Высш. шк., 1998. – 78 с.
11. Cumar, R. VOC Separation / R. Cumar // Science and Technology. – 1996. – Vol. 31, No. 7. – P. 877 – 893.
12. Акулинин, Е. И. Разработка энергосберегающих установок короткоциклового адсорбции по обогащению воздуха кислородом : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Е. И. Акулинин. – Тамбов, 2010. – 16 с.
13. Пат. 6691702 США, МКИЗ B01D 128/202.26. Portable Oxygen Concentration System and Method of Using the Same / W. S. Appel, D. P. Winter, B. K. Sward, M. Sugano, E. Salter, J. A. Vixby. – № 134868 ; заявл. 29.05.02 ; опубл. 17.02.04, Бюл. № 12. – 24 с.
14. Oliver, J. S. The Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems / J. S. Oliver, A. W. Westerberg. – USA : Carnegie Mellon University Engineering Design Research Center, 1990. – 24 p.
15. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
16. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита : пер. с англ. / Д. Брек. – М. : Мир, 1976. – 781 с.
17. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография / Б. К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1979. – Т. 2. – 408 с.
18. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость : учеб. пособ. / М. М. Дубинин. – М. : Изд-во ВАХЗ, 1972. – 124 с.
19. Дубинин, М. М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / М. М. Дубинин. – Л. : Наука, 1978. – 238 с.
20. Salil, U. Limits for Air Separation by Adsorption With LiX Zeolite / U. Salil, R. Yang // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – P. 5358 – 5365.
21. Бервено, А. В. Особенности измерений электронно-обменных свойств в ароматических молекулах углеродных материалов [Электронный ресурс] / А. В. Бервено, В. П. Бервено // Соврем. науч. исследования и инновации. – 2011. – № 6. – Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2011/10/4185> (дата обращения: 19.11.2016).
22. Бервено, А. В. Взаимосвязь наноструктуры и свойств углеродных молекулярных сит / А. В. Бервено, В. П. Бервено // Ползун. вестн. – 2008. – № 3. – С. 84 – 87.
23. Носкова, Ю. А. Углеродные адсорбенты с молекулярно-ситовыми свойствами для получения технического азота из воздуха и отбензинивания природных газов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Ю. А. Носкова. – М., 2008. – 16 с.

24. Vaduva, M. Carbon Molecular Sieves Production and Performance Assessment in CO<sub>2</sub> Separation by Selective Adsorption / M. Vaduva, V. Stanciu // U.P.B. Sci. Bull., Series B. – 2007. – Vol. 69, No. 3. – P. 95 – 106.
25. Бервено, А. В. Исследование сорбционно-кинетических свойств углеродных молекулярных сит / А. В. Бервено, В. П. Бервено // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 411 – 414.
26. Пат. 2282588 Российская Федерация, МПК C01B39/48 (2006.01). Состав кристаллического молекулярного сита МСМ-65, способ его синтеза и его применение / К. Т. Кресдж, С. Г. Касмер, С. Дингра; заявитель и патентообладатель: эксонмобил кемикэл пейтентс инк; заявл. 14.11.01; опубл. 27.08.2006, Бюл. № 24. – 13 с.
27. Пат. 2355630 Российская Федерация, МПК C01B21/04 (2006.01). Способ выделения газообразного азота и углеродное молекулярное сито / О. Юкихито; заявитель и патентообладатель: Кьюрарэй Кемикал Ко., Лтд; заявл. 10.10.08; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14. – 12 с.
28. Piston-Driven Ultra Rapid Pressure Swing Adsorption / M. Suzuki [et al.] // Adsorption. – 1996. – Vol. 2. – P. 111 – 119.
29. Мельгунов, М. А. Короткоцикловая безнагревная адсорбция / М. А. Мельгунов // Пром. катализ в лекциях. – 2009. – № 8. – С. 65 – 106.
30. Yang, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications / R. T. Yang. – Hoboken; New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003. – 410 p.
31. Пат. 2314866 Российская Федерация, МПК B01J20/18 (2006.01). Способ получения цеолитного блочного адсорбента / М. Л. Павлов, Р. А. Махаматханов, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, И. Н. Павлова, В. А. Веклов, Е. А. Травкин; заявитель и патентообладатель: Институт нефтехимии и катализа РАН; заявл. 05.07.06; опубл. 20.01.2008, Бюл. № 2. – 6 с.
32. Kang, L. Ceramics Membranes for Separations and Reactions / L. Kang. – Chichester; West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2007. – 315 p.
33. Анциферов, В. Н. Нейтрализация отработавших газов – один из путей улучшения экологической обстановки / В. Н. Анциферов, А. М. Макаров, А. М. Беклемышев // Химия, технология, пром. экология неорганических соединений. – 2000. – № 3. – С. 150.
34. Дворецкий, С. И. К разработке методики расчета и прогнозирования эксплуатационных характеристик проектируемых гранулированных цеолитовых сорбентов / С. И. Дворецкий, А. А. Ермаков, А. С. Гурова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2004. – Т. 10, № 4а. – С. 1009 – 1026.
35. Dvoretzky, D. S. Optimization of Caustic Treatment Processes of Zeolite's Sorbents / D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky, A. A. Ermakov // European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE'18), 1 – 4 June, 2008. – Lion, France, 2008. – CD-ROM.
36. Пат. 2314866 Российская Федерация, МПК B01J 20/18. Способ получения цеолитного блочного адсорбента / М. Л. Павлов, Р. А. Махаматханов, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, И. Н. Павлова, В. А. Веклов, Е. А. Травкин; заявитель и патентообладатель: Институт нефтехимии и катализа РАН; заявл. 20.02.07; опубл. 20.01.2008, Бюл. № 2. – 6 с.
37. Пат. 2064334 Российская Федерация, МПК B 01 J20/18. Способ получения сорбента для осушки и очистки хладонов / А. С. Гурова, Г. Г. Дмитриева, Л. Ш. Малкин, В. Н. Мазин, Н. П. Плотникова, Б. В. Путин, В. Я. Хробак; заявитель и патентообладатель: Тамбовский научно-исследовательский химический институт; заявл. 12.07.95; опубл. 20.05.96. Бюл. № 5.
38. Неизвестная, С. В. Оптимизация технологии получения высокопористых блочных изделий на основе алюмосиликатных мезопористых материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / С. В. Неизвестная. – Санкт-Петербург, 2013. – 24 с.
39. Способы получения блочных цеолитовых адсорбентов для осуществления процессов короткоциклового адсорбции / Е. И. Акулинин [и др.] // Вестн. казан. технол. университета. – 2015. – Т. 18, № 15. – С. 122 – 125.
40. Путин, Б. С. Адсорбент на основе цеолита с использованием в качестве связующего полимеров фторпроизводственных этилена / Б. С. Путин, Л. Л. Феропонтова, Н. Ф. Гладышев // Хим. технология. – 2011. – № 4. – С. 215 – 222.
41. Эксплуатационные характеристики газопоглощающего материала на основе цеолита и фторпроизводного этилена / Л. Л. Феропонтова [и др.] // Вестн. Тамб. гос. ун-та. – 2012. – Т. 17, Вып. 2. – С. 700 – 702.
42. Федоров, Н. Ф. Адсорбенты на основе ультрадисперсных порошков и их пористая структура / Н. Ф. Федоров, Г. К. Ивахнюк, О. Э. Бабкин // ЖПХ. – 1990. – Т. 63, № 4. – С. 787 – 791.



43. Сорбенты и сорбционные процессы : Межвуз. сб. научн. тр. / Н. Ф. Федоров. – Л. : Ленингр. технол. ин-та., 1989. – С. 3 – 7.
44. Ивахнюк, Г. К. Пористая структура специальных материалов из ультрадисперсных порошков нитрида / Г. К. Ивахнюк, О. Э. Бабкин // Сорбенты и сорбционные процессы : Межвуз. сб. науч. тр. – Л. : Ленингр. технол. ин-та., 1989. – С. 7 – 11.
45. Белов, С. В. Пористые проницаемые материалы / С. В. Белов. – М. : Metallurgia, 1987. – 335 с.
46. Scian, A. N. New Porous Composite Material – Characterization and Properties / A. N. Scian, M. Marturano, V. Cagnoli // Nanoporous Materials II. – 2000. – Vol. 129. – P. 701 – 710.
47. Production of High-Purity Nitrogen from Air by Pressure Swing Adsorption on zeolite X / K. Jong-N. [et al.] // Separation Science and Technology. – 1995. – Vol. 30, No. 3. – P. 347 – 368.
48. Hang, Chao J.L. Zeolite microtunnels and microchannels / Chao J.L. Hang, K. L. Yeung // Chem. Commun. – 2002. – P. 960 – 961.
49. Пат. 2444404 Российская Федерация, МПК В01J 20/18 (2006.01). Способ получения агломерированного цеолита / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, Ю. А. Ферапонтов, Л. Л. Ферапонтова, Н. А. Булаев, Л. Э. Козадаев, Б. В. Путин, С. Б. Путин ; заявитель и патентообладатель : ОАО «Корпорация «Росхимзащита» ; заявл. 25.06.10 ; опубл. 10.03.2012, Бюл. № 7. – 8 с.
50. Пат. 3795631 США, МКИ2. Glass – Fiber – Reinforced Zeolite Granulates / G. Heinze, G. Reisse, G. Ulish. – № 3795631 ; заявл. 27.05.71 ; опубл. 5.03.74, Бюл. № 3. – 6 с.
51. Пат. 2446876 Российская Федерация, МПК В01J 20/30 (2006.01). Способ получения формованного сорбента / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, Ю. А. Ферапонтов, Л. Л. Ферапонтова, Н. А. Булаев, Л. Э. Козадаев, Б. В. Путин, С. Б. Путин ; заявитель и патентообладатель : ОАО «Корпорация «Росхимзащита» ; заявл. 30.08.10 ; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10. – 14 с.
52. Пат. 2481154 Российская Федерация, МПК В01J 20/30 (2006.01). Способ получения гибких композиционных сорбционно-активных материалов / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, Б. В. Путин, С. Б. Путин, Л. Э. Козадаев, Ю. А. Ферапонтов, Л. Л. Ферапонтова, Э. И. Симаненков, Ю. И. Головин, В. В. Родаев, А. Р. Абакаров ; заявитель и патентообладатель : ОАО «Корпорация «Росхимзащита» ; ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина» ; заявл. 29.09.11 ; опубл. 10.05.2013, Бюл. № 13. – 14 с.
53. Пат. 2380153 Российская Федерация, МПК В01J 20/28 (2006.01). Гибкие адсорбирующие изделия / Х. Г. Фритц, Й. Хаммер, Х. Х. Хефер ; заявитель и патентообладатель : Грейс гмбх унд ко. КГ ; заявл. 10.02.09 ; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. – 23 с.
54. Пат. 2484891 Российская Федерация, МПК В01J 20/02 (2006.01). Способ изготовления химического адсорбента диоксида углерода / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, Б. В. Путин, С. Б. Путин, Л. Э. Козадаев, Ю. А. Ферапонтов, Л. Л. Ферапонтова, Э. И. Симаненков, Ю. И. Головин, В. В. Родаев, А. Р. Абакаров ; заявитель и патентообладатель : ОАО «Корпорация «Росхимзащита» ; ФГБОУ ВПО «Тамб. гос. университет им. Г.Р. Державина» ; заявл. 03.10.11 ; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17. – 14 с.
55. Пат. 2565172 Российская Федерация, МПК В01J 20/30 (2006.01). Способ получения адсорбента диоксида углерода / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, Л. Э. Козадаев, Б. В. Путин, С. Б. Путин, Ю. А. Суворова, Э. И. Симаненков ; заявитель и патентообладатель : ОАО «Корпорация «Росхимзащита» ; заявл. 09.07.13 ; опубл. 20.01.2015, Бюл. № 29. – 14 с.
56. Современные тенденции по уменьшению энергозатрат кислороддобывающих установок короткоциклового безнагревной адсорбции / Е. И. Акулинин [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 3. – С. 597 – 601.
57. Uncertainty Quantification Via Bayesian Inference Using Sequential Monte Carlo Methods for CO<sub>2</sub> Adsorption Process / J. Kalyanaraman [et al.] // AIChE Journal. – 2016. – Vol. 62, No. 9. – P. 3352 – 3368.
58. Серых, А. И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов : автореф. дис. ... д-ра. техн. наук : 02.00.04 / А. И. Серых. – М., 2014. – 50 с.
59. Modeling of rapid temperature swing adsorption using hollow fiber sorbents / F. Rezaei [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2014. – Vol. 113. – P. 62 – 76.
60. А.с. 207874 СССР, МПК В01d 12e 3/02. Способ разделения газовых смесей / В. С. Гаврилов, М. С. Гликман, А. П. Гершаник, Б. К. Данченко, Н. Ф. Косташ, А. А. Рылов, А. И. Усков, Н. Л. Харитонова. – заявл. 19.01.67 ; опубл. 29.12.1967, Бюл. № 3. – 12 с.
61. Пат. 2393003 Российская Федерация, МПК В01D 53/04 (2006.01). Адсорбер / А. С. Штейнберг, А. А. Берлин, А. В. Рощин, А. В.Bloшенко ; заявитель и патентообладатель :



тель : Учр. Росс. акад. наук Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ИХФ РАН) ; заявл. 10.02.09 ; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18. – 11 с.

62. Пат. 2014020560 ЕС, МКИ2. Regenerable Adsorption Unit / P. P. Semali, C. C. Tai. – № 2014020560 ; заявл. 24.09.2013 ; опубл. 23.01.2014, Бюл. № 3. – 18 с.

63. Пат. 8758490 США, МКИ2. Method of Forming an Electrically Conductive Hollow Fiber Separation Module / J. Pearson, C. Green. – № 8758490 ; заявл. 2.08.2010 ; опубл. 5.03.2012, Бюл. № 3. – 17 с.

64. Касаткин, А. С. Основы электротехники / А. С. Касаткин. – М. : Высш. шк., 1986. – 287 с.

65. Аэров, М. Э. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем / М. Э. Аэров, О. М. Тодес. – Л. : Изд-во Химия, 1968. – 512 с.

66. Акулинин, Е. И. Исследование процессов тепло- и массообмена при обогащении воздуха кислородом методом короткоциклового адсорбции / Е. И. Акулинин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2016. – Т. 22, № 3. – С. 411 – 419.

---

## Advanced Technologies and Methods of Creating Composite Sorption-Active Materials for Cyclic Adsorption Processes

E. I. Akulinin<sup>1</sup>, N. F. Gladyshev<sup>2</sup>, S. I. Dvoretzky<sup>1</sup>

*Department of Technology and Equipment for Food and Chemical Industries, TSTU, Tambov, Russia (1); JSC "Corporation "Roskhimzaschita", Tambov, Russia (2); topt@topt.tstu.ru*

**Keywords:** adsorbent; adsorption properties; composite sorption-active material; cyclic adsorption-desorption process; production technology.

**Abstract:** A comparative analysis of the main types of adsorbents used in cyclic adsorption-desorption processes and technologies of their production has been made. We consider advanced technologies for producing new types of adsorbents for the implementation of short-cycle processes with thermal air regeneration. Adsorption and aerodynamic properties of different types of zeolite adsorbents are given. Application of the method of producing block zeolites adsorbents, using fluorinated ethylene polymers as the organic matrix for the implementation of cyclic pressure swing adsorption-desorption processes is quite promising. It was found that advanced technology for the implementation of cyclic adsorption-desorption processes with a thermal air regeneration is to produce adsorbents based on thin fibrous conductive materials.

### References

1. Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical technology], Moscow: Khimiya, 1973, 752 p. (In Russ.)
2. Planovskii A.N. Nikolaev P.I. *Protsessy i apparaty khimicheskoi i neftekhimicheskoi tekhnologii* [Processes and devices of chemical and petrochemical technology], Moscow: Khimiya, 1987, 496 p. (In Russ.)
3. Skarstrom C.W. *Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption*, USA, 1960, Pat. 2944627.
4. Akulov A.K. *PhD Dissertation (Technical)*, St. Petersburg, 1996, 304 p. (In Russ.)
5. Lukin V.D., Novosel'skii A.V. *Tsiklicheskie adsorbtsionnye protsessy : Teoriya i raschet* [Cyclic adsorption processes: Theory and calculation], Leningrad: Khimiya, 1989, 256 p. (In Russ.)
6. Greg S., Sink K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, the specific surface area, porosity], Moscow: 1984, 306 p. (In Russ.)
7. Gromova K.I. [Setting pressure swing adsorption], *Khim. prom. za rubezhom* [Chemical industry abroad], 1967, no. 7 (67), pp. 60-75. (In Russ.)

8. Glupanov V.N. *Poluchenie kisloroda i azota adsorbtsionnym razdeleniem vozdukha* [Preparation of oxygen and nitrogen adsorption air separation], Moscow: MKhTI im. D. I. Mendeleeva, 1991, 46 p. (In Russ.)
9. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. *Pressure Swing Adsorption*, Canada: VCH Publishers, 1994, 352 p.
10. Shumyatskii Yu.I., Afanas'ev Yu.I. *Adsorbtsiya : protsess s neogranichennymi vozmozhnostyami* [Adsorption: a process with unlimited possibilities], Moscow: Vysshaya shkola, 1998, 78 p. (In Russ.)
11. Cumar R. BOC Separation, *Science and Technology*, 1996, vol. 31, no. 7, pp. 877-893.
12. Akulinin E.I. *Extended abstract of candidate's of technical thesis*, Tambov, 2010, 16 p. (In Russ.)
13. Appel W.S., Winter D.P., Sward B. K., Sugano M., Salter E., Bixby J.A. USA, 2004, Pat. 6691702.
14. Oliver J.S., Westerberg A.W. *The Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems*, USA: Carnegie Mellon University Engineering Design Research Center, 1990, 24 p.
15. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology], Moscow: Khimiya, 1984, 592 p. (In Russ.)
16. Brek D. *Tseolitovye molekulyarnye sita* [Zeolite molecular sieves], Moscow: Mir, 1976, 781 p. (In Russ.)
17. Vainshtein B.K. *Sovremennaya kristallografiya* [Modern crystallography], Moscow: Nauka, 1979, vol. 2, 408 p. (In Russ.)
18. Dubinin M.M. *Adsorbtsiya i poristost' : ucheb. posob.* [Adsorption and porosity: a tutorial], Moscow: Izd - vo VAKhZ, 1972, 124 p. (In Russ.)
19. Dubinin M.M. *Adsorbenty, ikh poluchenie, svoystva i primeneniye* [Adsorbents, their preparation, properties and applications], Leningrad : Nauka, 1978, 238 p. (In Russ.)
20. Salil U., Yang R. Limits for Air Separation by Adsorption With LiX Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, pp. 5358-5365.
21. Berveno A.V., Berveno V.P. *Sovremennyye nauchnye issledovaniya i innovatsii*, 2011, no. 6, available at: <http://web.snauka.ru/issues/2011/10/4185> (accessed: 19 November 2016). (In Russ.)
22. Berveno A.V., Berveno V.P. [The relationship of the nanostructure and properties of carbon molecular sieves], *Polzunovskii vestnik* [Polzunovsky Gazette], 2008, no. 3, pp. 84-87. (In Russ.)
23. Noskova Yu.A. *Extended abstract of candidate's of technical thesis*, Moscow, 2008, 16 p. (In Russ.)
24. Vaduva M., Stanciu V. Carbon Molecular Sieves Production and Performance Assessment in CO<sub>2</sub> Separation by Selective Adsorption, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 2007, vol. 69, no. 3, pp. 95-106.
25. Berveno A.V., Berveno V.P. [Investigation of sorption-kinetic properties of carbon molecular sieves], *Fizikkhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Physical Chemistry of Surfaces and protection materials], 2009, vol. 45, no. 4, pp. 411-414. (In Russ.)
26. Kresdzh K.T., Kasmer S.G., Dingra S., eksonmobil kemikel peitents ink; *Sostav kristallicheskogo molekulyarnogo sita MCM-65, sposob ego sinteza i ego primeneniye* [The composition of crystalline molecular sieves MCM-65, its method of synthesis and its use], Russian Federation, 2006, Pat. 2282588. (In Russ.)
27. Yukikhito O., K'yurarei Kemikal Ko., Ltd, *Sposob vydeleniya gazoobraznogo azota i uglerodnoe molekulyarnoe sito* [A process for separating nitrogen gas and carbon molecular sieve], Russian Federation, 2009, Pat. 2355630. (In Russ.)
28. Suzuki M., Suzuki T., Sakoda A., Izumi J. Piston-Driven Ultra Rapid Pressure Swing Adsorption, *Adsorption*, 1996, vol. 2, pp. 111-119.
29. Mel'gunov M.A. [Pressure swing adsorption], *Promyshlennyye kataliz v lektsiyakh* [Industrial Catalysis lectures], 2009, no. 8, pp. 65-106. (In Russ.)
30. Yang R.T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Hoboken ; New Jersey: John Wiley ; Sons, Inc, 2003, 410 p.
31. Pavlov M.L., Makhamatkhanov R.A., Travkina O.S., Kutepov B.I., Pavlova I.N., Veklov V.A., Travkin E.A., Institut neftekhimii i kataliza RAN; *Sposob polucheniya tseolitnogo blochnogo adsorbenta* [A process for preparing a zeolite adsorbent block], Russian Federation, Pat. 2314866. (In Russ.)
32. Kang L. *Ceramics Membranes for Separations and Reactions*, Chichester ; West Sussex: John Wiley ; Sons Ltd, 2007, 315 p.

33. Antsiferov V.N., Makarov A.M., Beklemyshev A.M. [Neutralization of exhaust gases – one of the ways to improve the environmental situation], *Khimiya, tekhnologiya, promyshlennaya ekologiya neorganicheskikh soedinenii* [Chemistry, technology, industrial ecology inorganic compounds], 2000, no. 3, pp. 150. (In Russ.)
34. Dvoretckii S.I., Ermakov A.A., Gurova A.S. [By developing a method for calculating and forecasting former pluatatsionnyh features designed granulated zeolite adsorbents], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2004, vol. 10, no. 4a, pp. 1009-1026. (In Russ.)
35. Dvoretckiy D.S., Dvoretckiy S.I., Ermakov A.A. Optimization of Caustic Treatment Processes of Zeolite's Sorbents, *European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE'18)*, 1-4 June, 2008, Lion, France, 2008, CD-ROM.
36. Pavlov M.L., Makhamatkhanov R.A., Travkina O.S., Kutepov B.I., Pavlova I.N., Veklov V.A., Travkin E.A., Institut neftekhimii i kataliza RAN; *Sposob polucheniya tseolitnogo blochnogo adsorbenta* [A process for preparing a zeolite adsorbent block], Russian Federation, 2008, Pat. 2314866. (In Russ.)
37. Gurova A.S., Dmitrieva G.G., Malkin L.Sh., Mazin V.N., Plotnikova N.P., Putin B.V., Khrobak V.Ya., Tambovskii nauchno-issledovatel'skii khimicheskii institut ; *Sposob polucheniya sorbenta dlya osushki i ochistki khladonov* [A method for producing a sorbent for the drying and purification of halon], Russian Federation, 1996, Pat. 2064334. (In Russ.)
38. Neizvestnaya S.V. *Extended abstract of candidate's of technical thesis*, St. Petersburg, 2013, 24 p. (In Russ.)
39. Akulinin E.I., Gladyshev N.F., Dvoretckii D.S., Dvoretckii S.I. [Methods for preparing block the zeolite adsorbent for pressure swing adsorption processes], *Vestn. kazanskogo tekhnol. universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 15, pp. 122-125. (In Russ.)
40. Putin B.S., Feropontova L.L., Gladyshev N.F. [Adsorbent based on zeolite using as binder polymers of ethylene fluoroproizvodstvennyh], *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2011, no. 4, pp. 215-222. (In Russ.)
41. Ferapontova L.L., Gladyshev N.F., Ferapontov Yu.A., Rodaev V.V., Abakarov A.R. [Operational characteristics of the getter material based on zeolite and fluoro derivatives of ethylene], *Vestn. Tamb. gos. universiteta* [Journal of Tambov State University], 2012, vol. 17, ussue 2, pp. 700-702. (In Russ.)
42. Fedorov N.F., Ivakhnyuk G.K., Babkin O.E. [Adsorbents based ultrafine powder and porous structure], *ZhPKh* [ZHPH], 1990, vol. 63, no. 4, pp. 787-791. (In Russ.)
43. Fedorov N.F., Ivakhnyuk G.K., Babkin O.E., Kapitonenko Z.V., Kozlov A.G., Vasil'eva T.I. *Sorbenty i sorbtionnyye protsessy : Mezhevuz. sb. nauchn. tr.* [Sorbents and sorption processes: Interuniversity collection of scientific papers], Leningrad: Leningr. tekhnol. in-ta., 1989, pp. 3-7. (In Russ.)
44. Ivakhnyuk G.K., Babkin O.E. [The porous structure of special materials of ultrafine nitride powders], *Sorbenty i sorbtionnyye protsessy : Mezhevuz. sb. nauch. tr.* [Sorbents and sorption processes: Interuniversity collection of scientific papers], Leningrad: Leningr. tekhnol. in-ta., 1989, pp. 7-11. (In Russ.)
45. Belov S.V. *Poristyie pronitsaemye materialy* [Porous permeable materials], Moscow: Metallurgiya, 1987, 335 p. (In Russ.)
46. Scian A.N., Marturano M., Cagnoli V. New Porous Composite Material – Characterization and Properties, *Nanoporous Materials II*, 2000, vol. 129, pp. 701-710.
47. Jong-N. K., Kuck-T. C., Soon-H. C., Jong-D. K. Production of High-Purity Nitrogen from Air by Pressure Swing Adsorption on zeolite X, *Separation Science and Technology*, 1995, vol. 30, no. 3, pp. 347-368.
48. Hang Chao J.L., Yeung K.L. Zeolite microtunnels and microchannels, *Chem. Commun*, 2002, pp. 960-961.
49. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Ferapontov Yu.A., Ferapontova L.L., Bulaev N.A., Kozadaev L.E., Putin B.V., Putin S.B., Korporatsiya “Roskhimzashchita” ; *Sposob polucheniya aglomerirovannogo tseolit* [The process for producing an agglomerated zeolite], Russian Federation, 2012, Pat. 2444404. (In Russ.)
50. Heinze G., Reisse G., Ulish G., *Reinforced Zeolite Granulates*, USA, 1974, Pat. 3795631.
51. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Ferapontov Yu.A., Ferapontova L.L., Bulaev N.A., Kozadaev L.E., Putin B.V., Putin S.B., Korporatsiya “Roskhimzashchita” ; *Sposob polucheniya formovannogo sorbenta* [The process for producing a shaped sorbent], Russian Federation, 2012, Pat. 2446876. (In Russ.)

52. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Putin B.V., Putin S.B., Kozadaev L.E., Ferapontov Yu.A., Ferapontova L.L., Simanenkova E.I., Golovin Yu.I., Rodaev V.V., Abakarov A.R., Korporatsiya "Roskhimzashchita" ; *Sposob polucheniya gibkikh kompozitsionnykh sorbtionno-aktivnykh materialov* [A method for producing flexible composite sorption-active material], Russian Federation, 2013, Pat. 2481154. (In Russ.)

53. Fritts Kh.G., Khammer I., Khefer Kh.Kh., Greis gmbkh und ko. KG ; *Gibkie adsorbiruyushchie izdeliya* [Flexible absorbent articles], Russian Federation, 2010, Pat. 2380153. (In Russ.)

54. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Putin B.V., Putin S.B., Kozadaev L.E., Ferapontov Yu.A., Ferapontova L.L., Simanenkova E.I., Golovin Yu.I., Rodaev V.V., Abakarov A.R., Korporatsiya "Roskhimzashchita" ; *Sposob izgotovleniya khimicheskogo adsorbenta dioksida ugleroda* [A method of manufacturing a chemical adsorbent carbon dioxide], Russian Federation, 2013, Pat. 2484891. (In Russ.)

55. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Kozadaev L.E., Putin B.V., Putin S.B., Suvorova Yu.A., Simanenkova E.I., Korporatsiya "Roskhimzashchita" ; *Sposob polucheniya adsorbenta dioksida ugleroda* [A method for producing an adsorbent of carbon dioxide], Russian Federation, 2015, Pat. 2565172. (In Russ.)

56. Akulinin E.I., Dvoretiskii D.S., Simanenkova S.I., Ermakov A.A. [Modern trends in the reduction of energy consumption kislородdobyvayuschih adsorption plants pressure swing], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2008, vol. 14, no. 3, pp. 597-601. (In Russ.)

57. Kalyanaraman J., Kawajiri Y., Lively R.P., Realf M.J. Uncertainty Quantification Via Bayesian Inference Using Sequential Monte Carlo Methods for CO<sub>2</sub> Adsorption Process, *AIChE Journal*, 2016, vol. 62, no. 9, pp. 3352-3368.

58. Serykh A.I. *Extended abstract of candidate's of technical thesis*, Moscow, 2014, 50 p. (In Russ.)

59. Rezaei, F., Subramanian S., Kalyanaraman J., Lively R.P., Kawajiri Y., Realf M.J. Modeling of rapid temperature swing adsorption using hollow fiber sorbents, *Chemical Engineering Science*, 2014, vol. 113, pp. 62-76.

60. Gavrilov V.S., Glikman M.S., Gershanik A.P., Danchenko B.K., Kostash N.F., Rylov A.A., Uskov A.I., Kharitonova N.L. *Sposob razdeleniya gazovykh smesei* [A method of separating gas mixtures], USSR, 1967, Certificate of authorship 207874. (In Russ.)

61. Shteinberg A.S., Berlin A.A., Roshchin A.V., Bloshenko A.V., Uchr. Ross. akad. nauk Institut khimicheskoi fiziki im. N. N. Semenova RAN (IKhF RAN) ; *Adsorber* [Adsorber], Russian Federation, 2010, Pat. 2393003. (In Russ.)

62. Semali P.P., Tai C.C. *Regenerable Adsorption Unit*, ES, 2014, Pat. 2014020560.

63. Pearson J., Green C. *Method of Forming an Electrically Conductive Hollow Fiber Separation Module*, USA, 2012, Pat. 8758490.

64. Kasatkin A.S. *Osnovy elektrotehniki* [Fundamentals of electrical Engineering], Moscow: Vyssh. shk., 1986, 287 p. (In Russ.)

65. Aerov M.E., Todes O.M. *Gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty apparatov so statsionarnym i kipyashchim zernistym sloem* [Hydraulic and thermal basics of devices with fixed and fluidized granular layer], Leningrad: Izd-vo Khimiya, 1968, 512 p. (In Russ.)

66. Akulinin E.I., Dvoretiskii D.S., Dvoretiskii S.I. [Investigation of heat and mass transfer with the oxygen-enriched air by pressure swing adsorption], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2016, vol. 22, no. 3, pp. 411-419. (In Russ.)

---

## Perspektive Technologien und Methoden der Bildung der sorbtionsaktiven Kompositionsmaterialien für die zyklischen Adsorptionsprozesse

**Zusammenfassung:** Es ist die vergleichende Analyse der Haupttypen der Adsorbens, die in den zyklischen adsorbitions-desorbitionischen Prozessen verwendet werden, sowie der Technologien ihres Erhaltens durchgeführt. Es sind die Technologien des Erhaltens der neuen perspektivischen Typen der Adsorbens für die Realisierung der kurzzyklischen Prozesse mit der Thermospüllregeneration betrachtet. Es sind die

adsorptions- und aerodynamischen Eigenschaften verschiedener Typen der Zeolithadsorbens angeführt. Es ist die Perspektivität der Anwendung der Weise des Erhaltens der Blockadsorbens auf der Grundlage der Zeolithe unter Ausnutzung als die organischen Matrix der Polymere der Fluorderivaten des Äthylens für die Realisierung der zyklischen kurzzyklischen nichterwärmenden adsorbtions-desorbtionen Prozesse gezeigt. Es ist bestimmt, dass eine perspektivische Technologie für die Realisierung der zyklischen adsorbtions-desorbtionischen Prozesse mit der Thermospüllregeneration das Erhalten der Adsorbens aufgrund der feinen faserigen leitenden Materialien ist.

---

### **Technologies de pointe et procédés de la fabrication des matériaux composites de sorption pour les processus cycliques absorbants**

**Résumé:** Est effectuée une analyse comparative des principaux types d'adsorbants utilisés dans les processus cycliques d'adsorption et de désorption ainsi que les technologies de leur réception. Sont examinées les technologies pour recevoir de nouveaux types d'adsorbants pour la mise en œuvre des processus de courts cycles avec une régénération thermique d'épuration. Sont citées de différentes propriétés aérodynamiques de l'absorption zéolithiques. Est montrée la perspektivité de l'application de la méthode d'obtention des adsorbants de bloc à la base des zéolithes à l'aide de la matrice organique des polymères dérivés de fluor d'éthylène pour la mise en œuvre des processus cycliques d'adsorption et de désorption de courts cycles sans chauffage. Est constaté que la technologie de la mise en œuvre des processus de courts cycles avec une régénération thermique d'épuration à base de fines fibres des matériaux conducteurs est perspective.

---

**Авторы:** *Акулинин Евгений Игоревич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Гладышев Николай Федорович* – доктор технических наук, старший научный сотрудник НОЦ «ТГТУ-ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, Россия; *Дворецкий Станислав Иванович* – профессор кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и технософерная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

---