

ЦЕОЛИТЫ ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ ГЕНЕРАТОРОВ КИСЛОРОДА

М. Б. Алехина, Т. В. Конькова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 12.08.2011 г.

Аннотация. Рассмотрены типы цеолитов как сорбентов для процессов разделения воздуха, отмечены особые требования к этим цеолитам и специфика сорбции азота, кислорода и аргона на них.

Ключевые слова: цеолиты, адсорбция, воздух, разделение, кислород.

Abstract. Types of zeolites as sorbents for processes of air separation are considered, special requirements to these zeolites and sorption specificity of nitrogen, oxygen and argon on them are noted.

Keywords: zeolites, adsorption, air, separation, oxygen.

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционное разделение воздуха относится к циклическим адсорбционным процессам, регенерация адсорбента в которых происходит за счет снижения общего давления. В англоязычной литературе они получили название процессы PSA (от английского “Pressure Swing Adsorption”), в отечественной литературе такие процессы носят название короткоцикловая адсорбция (КЦА) [1—4].

Процессы PSA в настоящее время широко распространены и непрерывно развиваются, что в значительной степени обусловлено эффективным решением проблемы регенерации адсорбента. Адсорбционная стадия цикла обычно протекает быстро и с высокой степенью эффективности. Стадия регенерации в адсорбционных процессах с нагревной регенерацией адсорбента является наиболее сложной и энергоемкой стадией цикла, определяющая адсорбционную способность, расход и срок службы адсорбента, а в конечном итоге — основные капи-

тальные и эксплуатационные затраты на разделение газовых смесей. Впервые процесс PSA был предложен инженером Чарльзом Скарстромом (США) [2]. Основные условия осуществления процесса таковы: 1) короткое время цикла; 2) регенерация сорбента за счет снижения общего давления. Короткое время цикла позволяет сохранить теплоту, выделяющуюся при адсорбции, и проводить регенерацию в нагретом за счет теплоты адсорбции слое, что повышает ее эффективность. Регенерация адсорбента осуществляется либо снижением парциального давления лучше сорбируемого компонента смеси во время продувки слоя продуктовым, хуже сорбируемым компонентом, либо за счет использования вакуума (процессы типа Vacuum Swing Adsorption).

Адсорбционное разделение воздуха на цеолитах основано на селективной адсорбции азота на этих адсорбентах, при этом газовая фаза обогащается кислородом. Схема установки, организованной по типу Скарстрема, приведена на рис. 1.

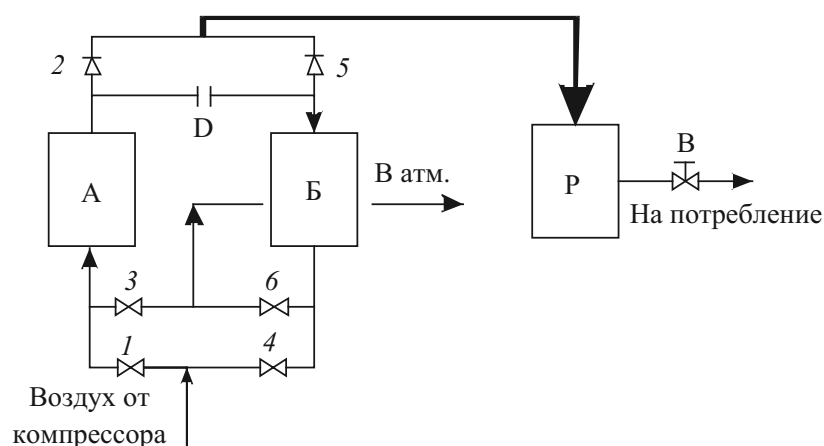


Рис. 1. Схема 2-х адсорберного процесса PSA для разделения воздуха: А, Б — адсорберы, Р — ресивер, Д — дроссель, В — вентиль, 1—6 — клапаны

Она включает два адсорбера с цеолитами А и Б, попеременно работающих в режимах адсорбции и регенерации. Процесс в целом четырехстадийный. Первой стадией является адсорбция. На вход аппарата А, работающего при повышенном давлении, подается сжатый воздух. В лобовом слое адсорбент насыщается азотом, а газовая фаза имеет состав воздуха. В верхней части адсорбера слой адсорбента свободен от азота, а газовая фаза обогащена кислородом. Адсорбционный фронт движется вдоль слоя до тех пор, пока пропускается воздух и пока адсорбент не насытится азотом. На выходе продуцируется кислород, часть которого противотоком через дроссель Д подается на продувку аппарата Б, работающего при атмосферном давлении. На второй стадии в аппарате А сбрасывается давление до атмосферного, при этом адсорбированный азот в основном десорбируется в газовую фазу и удаляется из адсорбера, а в Б набирается давление за счет впуска воздуха. В аппарате Б азот адсорбируется цеолитом, а кислородообогащенный воздух накапливается в верхней части адсорбера. Затем на третьей стадии аппарат Б работает в режиме адсорбции, а часть продуцируемого кислорода идет на противоточную продувку аппарата А. На четвертой стадии давление в Б сбрасывается, а в А поднимается. Аппарат А снова готов к работе в режиме адсорбции и цикл повторяется. На потребление кислород выводится из ресивера Р с помощью вентиля В.

Одноступенчатая схема приводит к обогащению, а не к полному разделению. В каждом адсорбере имеется слой адсорбента, поглощающий влагу и диоксид углерода, и основной слой, поглощающий азот. Продукционный кислород имеет максимальную концентрацию, равную 95 об. %, остальное – аргон. В то же время азот, который продуцируется на стадии регенерации, содержит воду и CO_2 . Комбинируя число адсорберов и фазы их работы, можно оптимизировать работу системы в целом, настроить процесс на режимы очистки, выделения или полного разделения компонентов газовой смеси.

При адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического взаимодействия квадруполь азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита. В отличие от азота молекула кислорода обладает существенно меньшим квадрупольным моментом ($0,43 \times 10^{26}$ э.с.е., у азота — $1,29 \times 10^{26}$ э.с.е. [5]), и поэтому вклад

специфической составляющей при адсорбции кислорода на цеолите в несколько раз ниже [6, 7].

К числу макрокомпонентов воздуха, наряду с азотом и кислородом, относится аргон. Дисперсионные взаимодействия для Ar на цеолитах существенно выше, чем для O_2 , поскольку он имеет большую молекулярную массу. Но кислород адсорбируется как за счет дисперсионных сил, так и за счет специфического взаимодействия, и по сумме сил адсорбция кислорода на цеолитах такая же, как и у аргона [7,8]. Поэтому при полном поглощении азота из слоя цеолитов выходит смесь кислорода и аргона, в которой отношение кислород:аргон такое же, как в атмосферном воздухе ($\text{O}_2 : \text{Ar} = 20,95 : 0,932$). Следовательно, предельная чистота кислорода, произведенного в адсорбционных установках, составляет 95,7 об. %. (4,3 об. % приходится на аргон). Практически они производят кислород чистотой 90—95 об. % [1].

Вода и диоксид углерода, содержащиеся в разделяемом воздухе, очень хорошо поглощаются цеолитом и в силу этого практически не оказывают влияния на эффективность адсорбции азота. Они улавливаются в лобовых зонах слоя, протяженность которых не превышает 10 % от общей длины слоя адсорбента.

На сегодняшний день наибольшее распространение получили следующие разновидности установок КЦА: напорные – PSA, вакуумные – VSA и смешанные, напорно-вакуумные генераторы кислорода – Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA).

В генераторах напорного типа давление воздуха, поступающего на разделение, составляет 0,2—0,4 МПа, при этом стадия регенерации протекает при атмосферном давлении. Общее время цикла обычно составляет 0,5—2 мин. В вакуумном генераторе стадия адсорбции осуществляется при атмосферном давлении, а регенерация путем вакуумирования адсорберов [9]. Смешанные генераторы сочетают изменение положительного и отрицательного давления для достижения наиболее эффективных результатов [10, 11]. В PVSA-процессах величина оптимального остаточного давления на стадии вакуумирования адсорберов составляет 0,02—0,03 МПа, а величина давления воздуха на стадии адсорбции не выше 0,11 МПа. Заполнение отвакуумированных адсорберов продуктовым кислородообогащенным воздухом позволяет повысить концентрацию кислорода в продукте. Кислородный генератор напорного типа заметно проще вакуум-напорного генератора в аппаратурном оформлении, но требует для своего

осуществления более высокого давления воздуха на стадии адсорбции.

Одним из основных параметров, определяющих экономичность работы кислородного генератора, является выход кислорода в единицу времени с единицы объема адсорбента. Он определяется как отношение количества кислорода в получаемом продукте к количеству кислорода в исходном воздухе, подаваемом на установку.

Развитие процесса адсорбционного разделения воздуха и появление на рынке качественных адсорбентов привело к росту доли кислорода или азота, производимого адсорбционными генераторами в мировом производстве этих газов. Область применения кислорода, генерированного установками КЦА, постоянно расширяется, диапазон производительностей велик. При этом главными потребителями являются медицина, авиация, металлургия, химическая промышленность, газосварочные работы, процессы очистки воды, производство озона, рыбозаводство и др. Эти факторы обуславливают большое разнообразие технологических схем и конструкций адсорбционных генераторов кислорода. Среди них есть двух-, трех- и четырехадсорберные установки. Основное преимущество установок КЦА: они производят кислород в точке его потребления. Выпускаются также мобильные кислородные станции, позволяющие развернуть полный цикл производства кислорода и заправки его в баллоны на месте.

По заключению специалистов [12, 13], расход энергии при получении кислорода в установках разделения воздуха, основанных на использовании цеолитовых адсорбентов, ниже, чем в установках ректификации жидкого воздуха такой же производительности. Адсорбционные установки являются более экономичными при производительностях до 4—5 тыс. м³ O₂/ч по сравнению с низкотемпературными воздуходелительными установками.

ЦЕОЛИТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

Среди факторов, влияющих на адсорбционную активность цеолитов по азоту, в первую очередь, следует назвать количество катионов в цеолите и их доступность для молекул адсорбата [6—8]. Доступность катионов для адсорбции зависит от особенностей кристаллической структуры данного типа цеолита, а также от общего числа катионов: чем оно больше, тем больше катионов будет располагаться в доступных местах. Количество катионов в цеолите сильно зависит от соотношения Si/Al, при понижении которого оно возрастает.



а



б

Рис. 2. Адсорбционная кислородная установка компании «Грасис» (чистота кислорода — до 95 %, производительность — до 3000 нм³/ч (а); Мобильная кислородная станция для производства кислорода чистотой 93—95 % и заправки его в баллоны (б))

Цеолит CaA был цеолитом первого поколения адсорбентов для процессов PSA с получением кислорода (1970-е годы). В начале 1980-х в промышленную практику были введены цеолиты NaX и CaX [13, 14].

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA (производства ЗАО «Нижегородские сорбенты»), полученные в РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Изотермы адсорбции кислорода линейны практически во всем изученном интервале давлений. Изотермы адсорбции азота линейны лишь на начальном участке (до 0,1 МПа), а далее приобретают выпуклую форму. Как видно из рисунка, цеолит CaA имеет более высокую, чем цеолит NaX, равновесную емкость по азоту только в области низких

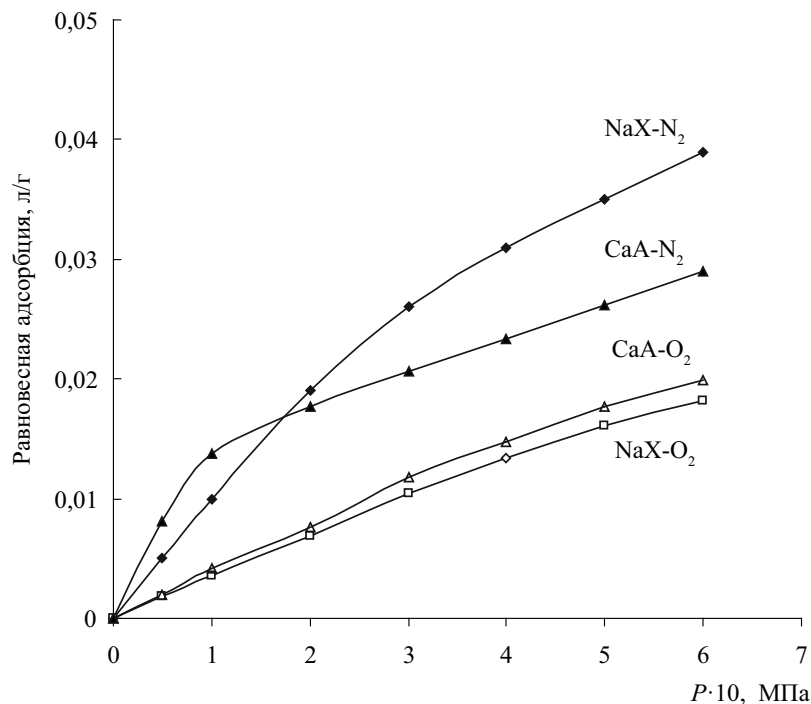


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA при 20 °С

парциальных давлений (до 0,15 МПа). По совокупности факторов, в число которых входят величина равновесной емкости и скорость адсорбции, в современной технике адсорбционного разделения воздуха преимущественно используют цеолиты типа X. Цеолит CaA более выгоден при использовании в вакуумном процессе разделения воздуха. В современных PVSA-процессах со значительно сниженными капитальными затратами используются цеолиты CaX.

Дальнейшие усилия в области поиска адсорбентов для разделения воздуха были направлены на создание цеолита с максимальной емкостью по азоту при одновременном сохранении приемлемого коэффициента разделения смеси азот-кислород. В 1990-х для этой цели были предложены Li-содержащие цеолиты типа LiX, LiMe₂₊X и LiMe₃₊X [15—18], которые позволили увеличить выход O₂, что, в свою очередь, способствовало сокращению капитальных и эксплуатационных затрат на генераторы. Последним достижением в области синтеза адсорбентов для разделения воздуха был синтез низкокремнистого цеолита типа LSX, у которого соотношение Si/Al равно 1, как у цеолита типа A (у цеолита X Si/Al равно 1,25—1,50) [19,20].

В связи с созданием и совершенствованием кислородных генераторов в научной и патентной литературе появилось много публикаций об адсорбции азота и кислорода на цеолитах типов X и LSX

[21—24]. В литературе, однако, отсутствует информация о сохранении приобретенной в ходе ионообменного модифицирования повышенной активности.

Как показали наши исследования, у цеолитов в условиях процессов КЦА проявляется такое свойство, как изменчивость емкостных характеристик и зависимость свойств адсорбента от условий подготовки, хранения и использования [25—28]. Изучение адсорбции азота и кислорода (25 °С, 0,1 МПа) на цеолите NaX и его ионообменных формах: LiX, MeNaX и MeLiX, где Me — катион элементов 1 и 2 групп периодической системы [25], показало, что все ионообменные формы цеолитов типа X нестабильны. Свежеприготовленные образцы, как монозамещенных цеолитов LiX и MeNaX, так и бизамещенных цеолитов MeLiX, проявляли качественно одинаковое свойство: снижали свою адсорбционную активность в процессе хранения и эксплуатации. Лишь с течением времени (1 месяц и более) величина адсорбции азота (кислорода) на них устанавливалась на постоянном уровне, который, как правило, оказывался ниже уровня для свежих ионообменных форм. Из рентгеноструктурных данных можно заключить, что в ходе ионного обмена в цеолите X происходит сжатие кристаллической решетки, в результате которого полученная ионообменная форма является метастабильной. С течением времени параметры решетки

возрастают и стабилизируются, и этот процесс сопровождается изменением адсорбционной активности цеолитов.

Перед использованием в процессе разделения воздуха цеолит следует подвергать однократной термической регенерации. Нами [26—28] изучено влияние условий предварительной дегидратации на адсорбцию азота и кислорода цеолитами различных типов. Показано, что с ростом температуры дегидратации монотонно убывает остаточное влагосодержание адсорбента, одновременно возрастает величина адсорбции кислорода. В то же время равновесная емкость ряда форм цеолитов по азоту (например, NaX) экстремально зависит от содержания воды в адсорбенте; сначала она возрастает, но начинает понижаться после того, как остаточное содержание воды достигнет 1,5 мас. %.

Для литиевых форм цеолитов X при снижении содержания остаточной воды наблюдался непрерывный рост адсорбционной емкости цеолитов по азоту и, довольно существенный рост — по кислороду, что приводило к снижению коэффициента разделения смеси азот-кислород на этих цеолитах [28].

Результаты исследований по хранению цеолитов в различных средах показали, что хранение образцов над прокаленным CaCl_2 и прокаленным цеолитом позволяет поддерживать свойства исследуемых цеолитов по компонентам воздуха на высоком исходном уровне [26]. Рекомендации по сохранению адсорбционных свойств по азоту цеолитов, применяемых для разделения воздуха, предполагают необходимость дегидратации цеолитов непосредственно после их получения, а также герметичное закупоривание полученных партий.

ЦЕОЛИТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ КИСЛОРОД-АРГОН

В литературе имеются сведения о процессе производства кислорода с концентрацией не менее 99 об. % с использованием углеродных молекулярных сит (УМС) в качестве дополнительной очистки от примеси аргона, содержащегося в потоке, обогащенном кислородом [29—31]. Разделение смеси кислород-аргон на УМС основано на различиях в скорости адсорбции кислорода и аргона: скорость адсорбции кислорода значительно выше, чем аргона, поэтому кислород задерживается в порах адсорбента, а газовая фаза обогащается аргоном.

Поскольку аргона в кислородобогащенном потоке всего 5 об. %, то для удаления этой примеси (и выделения аргона в концентрированном

виде) по-прежнему актуальным остается поиск высокоактивных в отношении аргона цеолитовых адсорбентов.

В патенте [32] для разделения смеси кислорода и аргона методом PSA в качестве замыкающего слоя адсорбента предложено использовать Ag-морденит, содержащий около 12 мас. % серебра. Основной слой представлен цеолитами NaX или CaA, чистота кислорода в этой схеме достигает 99,7 %.

Об исследованиях свойств природных цеолитов, в частности морденитов Армении и их модификаций, сообщается в [33,34]. Показано, что природный морденит может быть с успехом применен для разделения воздуха и получения O_2 , N_2 и Ar. На Ag-мордените, полученном из природного морденита, кислород адсорбируется лучше, чем аргон, что связано с уменьшением размера пор у модифицированного образца.

Помимо морденита появились сведения о других серебросодержащих типах цеолитов, имеющих некоторую селективность в отношении аргона [35,36]. В литературе сообщается о синтезе новых цеолитоподобных адсорбентов для разделения кислорода и аргона, например, молекулярном сите из силиката титана и его ионообменных модификациях. В [37] изучена адсорбция аргона, кислорода и азота на титаносиликатном молекулярном сите ETS-10 с обменными ионами серебра и на Ag-мордените. Коэффициент разделения смеси аргон-кислород, рассчитанный по изотермам адсорбции аргона и кислорода как соотношение констант Генри, составил для Ag-морденита 1,25; а для Ag-ETS-10 — 1,49.

Как было показано в [38] соотношение между адсорбционными свойствами образцов и содержанием катионов показало, что взаимодействие молекул адсорбата с цеолитом зависит не только от типа катиона, но и от положения этого катиона в структуре морденита.

Нами проводились исследования адсорбционной активности по азоту, кислороду и аргону синтетического морденита, модифицированного путем dealюминирования и катионного обмена. В опытах использовали промышленный цеолит NaM, гранулированный со связующим, производства ЗАО «Нижегородские сорбенты», в котором по данным элементного анализа соотношение Si/Al составляло 5,9; а Na/Al — 1,1. Количество обменных катионов натрия в цеолите NaM определялось путем ионного обмена на ион $[\text{NH}_4]^+$ по методике, описанной в [39] и составило $1,38 \pm 0,04$ мг-экв/г.

Декатионирование и деалюминирование морденита осуществляли по методике, изложенной в [40]. Образец Na-морденита был обработан 0,1 н раствором NH_4NO_3 с последующей фильтрацией и прокалкой при 650 °С, после этого следовали кипячение в растворе 8 н HCl , фильтрование и дегидратация цеолита в токе осушенного воздуха при 350 °С.

Ионным обменом с использованием растворов хлоридов или нитратов соответствующих металлов были получены образцы Li-, Ag-, Ca-, Sr- и BaNaM. Образцы с высокими степенями обмена получали либо многократным ионным обменом в реакторе с мешалкой с промежуточным прокаливанием при 350—400 °С, либо в динамической колонке (цеолит LiNaM).

Адсорбцию азота, аргона и кислорода на полученных образцах измеряли с помощью волюмометрического метода при 25 °С и атмосферном давлении. Температура предварительной дегидратации для цеолитов LiNaM составила 400 °С, для остальных форм — 350 °С. Результаты показали, что деалюминирование морденита привело к снижению величин адсорбции азота и кислорода и росту селективности в системе аргон-кислород. Значения величины адсорбции азота, кислорода и аргона на исходном и деалюминированном образцах составили, соответственно: 7,50; 3,60; 3,65 $\text{см}^3/\text{г}$ и 4,50; 3,80; 4,70 $\text{см}^3/\text{г}$.

По результатам ионного обмена и адсорбционных измерений были получены зависимости равновесной емкости образцов морденита по азоту, кислороду и аргону от степени ионного обмена. Как видно из табл. 1, образец AgNaM со степенью ионного обмена на серебро 93,5 % показал некоторую степень селективности по отношению к системе аргон-кислород.

Особые адсорбционные свойства серебряных форм цеолитов по отношению к аргону (и другим инертным газам) связаны с образованием кластеров серебра внутри полостей цеолитов [35, 37]. В Ag-формах цеолитов при нагревании ионы серебра взаимодействуют друг с другом, образуя кластеры и группировки, состоящие из атомов серебра и Ag-ионов. Кластеры могут занимать разнообразные места в цеолитной структуре. Эта изменчивость в составе и расположении кластеров приводит к модификациям цеолитов, обладающих различающимися адсорбционными свойствами.

После исследования адсорбционных характеристик цеолиты хранились в бюксах в течение некоторого периода времени. После этого их снова дегидратировали и определили их равновесную емкость по азоту и кислороду. Маркировка — $\text{MeNaM}_{\text{исх}}$, $\text{MeNaM}_{\text{ст}}$ — это цеолиты, полученные из цеолита NaM, непосредственно после ионного обмена и те же цеолиты после некоторого срока хранения [41]. В табл. 2 представлены результаты измерений. Температура дегидратации образцов морденита составила 350 °С, для литиевых форм — 400 °С.

Как показали результаты, в процессе хранения ионообменные формы морденитов сохранили высокую активность по азоту и кислороду. Стабильность адсорбционных свойств ионообменных форм морденита по макрокомпонентам воздуха в процессе хранения можно объяснить менее выраженными (чем, например, в цеолитах типа X) процессами миграции катионов в структуре морденита.

Таким образом для получения кислорода высокой чистоты из атмосферного воздуха необходимо иметь адсорбент, способный поглотить все компоненты воздуха, кроме кислорода, или создать комбинированный слой из двух адсорбентов, один из

Таблица 1

Адсорбция азота, кислорода и аргона на AgNaM в зависимости от степени ионного обмен

Степень обмена, %	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, $\text{см}^3/\text{г}$		
	азота	кислорода	аргона
0	7,5	3,6	3,6
27,1	10,1	7,0	5,1
52,0	8,3	6,4	5,1
86,0	8,9	5,4	4,5
93,5	2,7	3,2	4,4

Адсорбционные емкости цеолитов $MeNaM_{исх}$ и $MeNaM_{ст}$ по азоту и кислороду при 25 °С и 0,1 МПа до и после хранения

Цеолит	Степень обмена, %	$MeNaM_{исх}$		срок хранения, год	$MeNaM_{ст}$	
		Равновесная адсорбция, см ³ /г			Равновесная адсорбция, см ³ /г	
		по N ₂	по O ₂		по N ₂	по O ₂
NaM	—	7,5	3,6	—	7,5	3,6
LiNaM	74,0	10,9*	4,6*	1	8,4*	3,3*
CaNaM	27,8	11,0	4,1	0,5	11,7	4,4
SrNaM	27,5	12,7	5,7	3	10,5	4,5
BaNaM	48,0	7,0	3,5	1	9,9	5,1

* Дегидратация при 400 °С.

которых поглощает из воздуха азот, а другой — аргон. Представленный обзор говорит об активной работе, которая ведется в мире по созданию таких адсорбентов, что позволяет надеяться на появление на рынке адсорбентов цеолитов с высокой селективностью по аргону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. — М.: КолосС, 2009. — 183 с.
2. Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption: пат. 2944627 США. МКИ³ B01D 53/04.
3. Yang R. T. Gas Separation by Adsorption Process / R. T. Yang. — Boston: Butterworths, 1987. 353 p.
4. Ruthven D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: Wiley, 1984. — 433 p.
5. Kington J. L. Heats of sorption of gases in chabasites energetic heterogeneity and the role of quadrupoles in sorption / J.L. Kington, A. C. Maclead // Trans. Faraday Soc. — 1959. — V. 55, № 10. — P. 1799—1814.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. — М.: Мир, 1976. — 781 с.
7. Жданов С. П. Синтетические цеолиты / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич. — М.: Химия, 1981. — 264 с.
8. Tyagi B. Separation of oxygen and nitrogen from air by molecular sieve adsorbents / B. Tyagi, C.D. Chuclasama, R. V. Jasra // J. Indian Chem. Soc. — 2001. — V. 78. — P. 551—563.
9. Kumar R. Vacuum Swing Adsorption Process for Oxygen Production — A Historical Perspective / R. Kumar // Separ. Sci. and Technol. — 1996. — V. 31, № 7. — P. 877—893.
10. Получение газа, богатого кислородом: заявка 54-54989, Япония. МКИС 01В 13/02.

11. Oxygen enrichment system for medical use: пат. 4222750 США. МКИ B01D 53/04.

12. Castle W. F. Procèdes commerciaux de separation des gaz de l'air / W. F. Castle // Bull. Instr. Int. froid. — 1999. — V. 79, № 5. — P. 4—20.

13. Acharya D. R. Recent advances in molecular sieve unit design for air separation plants / D.R. Acharya, R. Jain // Separ. Sci. And Technol. — 1995. — V. 30, № 18. — P. 3489—3507.

14. Jasra R. V. Separation of gases by pressure swing adsorption / R.V. Jasra, N.V. Choudary, S.G.T. Bhat // Sep. Sci. Technol. — 1991. — V. 26, № 70. — P. 885—930.

15. Process for Separating Nitrogen from Mixtures Thereof with Less Polar Substances: пат. 4.859.217 США, МКИ B01D 053/04.

16. Baksh M.S.A. Lithium Type X Zeolite as a Superior Sorbent for Air Separation / M.S.A. Baksh, E.S. Kikinides, R.T. Yang // Separation Science and Technology. — 1992. — V. 27, № 3. — P. 277—294.

17. Nitrogen Adsorption With a Divalent Cation Exchanged Lithium X-Zeolite: пат. 5.258.058. США, МКИ B01D 53/04.

18. Adsorptive separation of nitrogen from other gases: пат. 5.464.467. США, МКИ B 01 D 53/047.

19. Nitrogen adsorption with highly lithium-exchanged X-zeolites with low silicon/aluminum ratio: пат. 5.268.023. США, МКИ B01D 53/04.

20. Adsorbant zeolitique amelioré pour la separation des gaz de l'air et son procédé d'obtention: заявка 2.766.476 Франция, МПК 6 C 01 B 39/22, B 01 J 20/18.

21. Mixed ion-exchanged zeolites and processes for the use thereof in gas separation: пат. 5.174.979 США, МКИ C01B033/34, B01D053/04.

22. Coe C. G. Structural Effects of the Adsorptive Properties of Molecular Sieves for Air Separation / C. G. Coe // Access in Nanoporous Materials. — N.Y.: Plenum Press, 1995. — P. 213—229.

23. *Rege U. S.* Limits for Air Separation by Adsorption with LiX Zeolite / U.S. Rege, R.T. Yang // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1997. — V. 36, № 12. — P. 5358—5365.
24. *Kazansky V. B.* Specific Sorption Sites for Nitrogen in Zeolites NaLSX and LiLSX / V. B. Kazansky, M. Bülow, E. Tichomirova // *Adsorption.* — 2001. — № 7. — P. 291—299.
25. *Ссорина Ю. Г.* Адсорбция макрокомпонентов воздуха на ионообменных формах цеолитов типа X / Ю. Г. Ссорина, М. Б. Алехина, Ю. И. Шумяцкий // *Технология неорганических веществ: сб науч. тр. Вып. 180 / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева.* — 2002. — С. 84—96.
26. *Костина М. Н.* Влияние условий предварительной подготовки и хранения цеолитов NaX и LiX на их равновесную адсорбционную емкость по азоту и кислороду / М. Н. Костина, М. Б. Алехина // *Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. Т. XXII. № 9. / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева.* — 2008. — С. 79—82.
27. *Алехина М. Б.* Метастабильное состояние низкокремнистых цеолитов типов А и X и его проявления при адсорбции азота и CO₂ / М. Б. Алехина, Ю. И. Шумяцкий // *Тезисы докладов 5-ой Всерос. цеолитной конф. (Звенигород, 8—11 июня 2008 г.).* — С. 133—134.
28. *Алехина М. Б.* Цеолитная вода и ее влияние на адсорбцию азота и кислорода цеолитами типа X / М. Б. Алехина, Г. М. Семенов // *Хим. пром. сегодня.* — 2011. — № 2. — С. 12—17.
29. *Verma S. K.* Effect of temperature on oxygen-argon separation on carbon molecular sieves / S.K. Verma, Y. Nakayama, P. L. Walker // *Carbon.* — 1993. — № 3. — P. 533—534.
30. *Rege S. U.* Kinetic separation of oxygen and argon using molecular sieve carbon / S.U. Rege, R.T. Yang // *Adsorption.* — 2000. — № 6. — P. 15—22.
31. *Xu Jin* Production of argon from an oxygen-argon mixture by pressure swing adsorption / Jin Xu, A. Malek, S. Farooq // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2006. — V. 45, № 16. — P. 5775—5787.
32. Pressure swing adsorption system to purify oxygen: пат. 5.226.993 США, МКИ B01D 53/04.
33. *Григорян Ф. А.* Изучение адсорбции кислорода и аргона на Ag-мордените, полученном из природного морденита Ширака / Ф. А. Григорян // *Хим. журн. Армении.* — 2007. — Т. 60, № 3. — С. 446—451.
34. *Григорян Ф. А.* Изучение адсорбционных свойств смеси H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ на природных и модифицированных морденитах Ширака хроматографическим методом / Ф. А. Григорян // *Хим. журн. Армении.* — 2007. — Т. 60, № 5. — С. 934—938.
35. *Sebastian J.* Anomalous adsorption of nitrogen and argon in silver exchanged zeolite A / J. Sebastian, R.V. Jastra // *The Royal Society of Chemistry. Chem. Commun.* — 2003. — P. 268—269.
36. *Sebastian J.* Sorption of nitrogen, oxygen, and argon in silver-exchanged zeolites / J. Sebastian, R.V. Jastra // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2005. — V. 44, № 21. — P. 8014.
37. Adsorption of argon, oxygen and nitrogen on silver exchanged ETS-10 molecular sieve / A. Anson [et al.] // *Microporous and Mesoporous Mater.* — 2008. — V. 109, № 1—3. — P. 577—580.
38. *Sunil A. P.* Adsorption of nitrogen, oxygen, and argon in mono-, di-, and trivalent cation-exchanged zeolite mordenite / A.P. Sunil, S. Jince, V.J. Raksh // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2005. — V. 44, № 17. — P. 6856—6864.
39. *Толмачев А. М.* Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов / А. М. Толмачев, В. А. Никашина, Н. Ф. Челищев // *Ионный обмен.* — М.: Наука, 1981. — С. 45—63.
40. О методе увеличения адсорбционной емкости натриевой формы морденита / И. В. Мишин [и др.] // *Изв. АН СССР, сер. хим.* — 1972. — № 10. — С. 2370.
41. *Алехина М. Б.* Адсорбция азота и кислорода на ионообменных формах синтетического морденита / М. Б. Алехина // *Хим. пром. сегодня.* — 2005. — № 9. — С. 37—40.

Алехина Марина Борисовна — д.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева; тел.: (495) 4955062, доб. 5087, e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Конькова Татьяна Владимировна — к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева; тел.: (495) 4955062, доб. 5087, e-mail: kontat@list.ru

Alekhina Marina B. — the Doctor of Chemistry, the professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; tel.: (495) 4955062, e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Konkova Tatyana V. — PhD, the senior lecturer, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; tel.: (495) 4955062, e-mail: kontat@list.ru