

Клеточная модель адсорбции в микропорах. Часть 2: Алгоритм параметризации и воспроизводимый протокол

Аннотация

Клеточная модель, сформулированная в Части 1, требует численно устойчивой реализации и воспроизводимого протокола параметризации, пригодного для совместной идентификации параметров по нескольким температурам.

Представлен замкнутый алгоритм расчёта: от давления и температуры до модельной адсорбции $q(p,T)$. Описана логарифмическая нормировка статистических весов для предотвращения переполнения при больших активностях, невзвешенная целевая функция $S = \sum(\Delta q^2)$ с отдельной метрологической диагностикой через нормированные невязки $z = \Delta q/u$, и протокол совместной идентификации K_0 , E_{ads} , β по набору изотерм на нескольких температурах. Алгоритм реализован на эталонном наборе NIST RM 8850 (NaY, CO₂, 48 точек, 298–393 K). Получены параметры: $K_0 = 0.0013229$ 1/МПа, $E_{ads} = 33.675$ кДж/моль, $\beta = 57.542$ Å³. На полной выборке MAE = 0.0365 ммоль/г, RMSE = 0.0546 ммоль/г, $\max|\Delta q| = 0.179$ ммоль/г. В опорном диапазоне $p \geq 0.25$ МПа: MAE = 0.0158 ммоль/г, RMSE = 0.0229 ммоль/г.

Проверочная двухдоменная перепараметризация (5 параметров, доля высокоаффинного домена ~3.1%) показывает, что систематический остаток при низких давлениях связан с ограниченностью однодоменного описания NaY, а не с нарушением термодинамической структуры модели. Все промежуточные значения и контрольные точки приведены для независимого воспроизведения.

Ключевые слова: адсорбция, изотерма, микропоры, дискретное заполнение, статистическая сумма, конечная вместимость, закон Генри, насыщение, цеолит NaY, NIST RM 8850.

Место в цикле: в работе дан вычислительно завершённый вариант применения клеточной модели, обоснованной в работе [Ч.1]. Здесь собраны расчётная схема, параметризация по табличным данным и контрольные проверки воспроизводимости. Теоретические следствия и дальнейшие обобщения модели рассматриваются в работах [Ч.3]–[Ч.6].

1. Введение

В Части 1 сформулирована аксиоматика клеточной модели адсорбции в микропорах, доказаны базовые свойства изотермы и выполнена верификация на эталонном наборе NIST RM 8850. Здесь решается вычислительная задача: как от статистической суммы перейти к численно устойчивому алгоритму, пригодному для совместной параметризации по нескольким температурам на табличных данных с неопределённостями.

Основные вопросы, рассматриваемые в работе: предотвращение переполнения при больших активностях (логарифмическая нормировка весов), совместная идентификация параметров K_0 , E_{ads} и β по набору изотерм, метрологический контроль качества через нормированные невязки, и диагностика гетерогенности материала через проверочную двухдоменную перепараметризацию. Все числа, промежуточные значения и контрольные точки приводятся в объёме, достаточном для полного независимого воспроизведения расчёта.

2. Обозначения, единицы и предпосылки

2.1. Обозначения

p – давление, МПа

T – температура, К

$q_{\text{abs}}(p,T)$ – абсолютная адсорбция на массу сорбента, ммоль/г

$n(p,T)$ – среднее число молекул в одной поровой клетке, молекул/клетку

v_c – объём одной поровой клетки, Å^3

v_{mi} – микропоровый объём на массу сорбента, $\text{см}^3/\text{г}$

ω – максимальное целое число молекул в клетке (ёмкость), молекул/клетку

β – эффективный исключённый объём в клетке, приходящийся на одну молекулу, Å^3

$K(T)$ – температурно-зависимый параметр сродства в области малых давлений, 1/МПа

K_0 – предэкспонента в параметризации $K(T)$, 1/МПа

Важно: давление p далее подставляется в МПа; при $K(T)$ в 1/МПа величина $x = K(T) \cdot p$ безразмерна.

E_{ads} – параметр температурной зависимости (положительная величина, кДж/моль). В принятой конвенции $K(T) = K_0 \cdot \exp(E_{\text{ads}}/(R \cdot T))$, поэтому при экзотермической адсорбции ($\Delta H_{\text{ads}} < 0$) выполняется $E_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}} > 0$.

R – газовая постоянная, 0.008314462618 кДж/(моль·К)

N_A – число Авогадро, $6.02214076 \times 10^{23}$ молекул/моль. Для ммоль: $N_A/1000 = 6.02214076 \times 10^{20}$ молекул/ммоль.

Параметр β трактуется как эффективный параметр свободного объёма в рамках клеточной аппроксимации. Он аккумулирует не только собственный геометрический объём молекулы CO_2 , но также эффекты упаковки, ограниченной подвижности и локальных корреляций в адсорбированной фазе.

Примечание по единицам объёма: $1 \text{ Å}^3 = 1 \times 10^{-24} \text{ см}^3$.

2.2. Предпосылки и границы применимости

1. Рассматривается равновесная адсорбция одного компонента (CO_2) в микропористом сорбенте.

2. Микропоровый объём представляется совокупностью одинаковых поровых клеток объёма v_c . Это модельная идеализация, позволяющая связать v_{mi} с числом элементарных объёмов заполнения.

3. Заполнение каждой клетки считается независимым. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбированной фазе явно не учитываются; учитывается только уменьшение доступного объёма по мере заполнения через параметр β .

4. Режимы капиллярной конденсации, гистерезиса и вклад мезо-/макропор не рассматриваются.

3. Постановка модели

Внешние условия входят в модель через безразмерную активность

$$x = K(T) \cdot f(p,T),$$

где $f(p,T)$ – фугасность CO_2 в МПа. В расчётах для RM 8850 используется идеальное приближение $f(p,T)=p$, так что

$$x = K(T) \cdot p.$$

Такая запись сохраняет общую термодинамическую форму модели и позволяет при необходимости без изменения формализма учитывать неидеальность газа.

Важно, что параметры K_0 , E_{ads} и β , полученные в настоящей работе по эталонному набору RM 8850, являются эффективными параметрами именно для режима $\phi = 1$, то есть для связи $x = K(T) \cdot p$. Они не должны напрямую отождествляться с параметрами,

получаемыми в фугасностном протоколе $x = K(T) \cdot \varphi(p, T) \cdot p$ без отдельной перепараметризации. Поэтому при переносе результатов в части [Ч.5]–[Ч.6] необходимо сохранять различие между режимом $\varphi = 1$ и PR-протоколом.

Температурная зависимость параметра сродства задаётся выражением

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(E_{\text{ads}}/(R \cdot T)).$$

Используется конвенция $E_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}} > 0$. Следовательно, при экзотермической адсорбции $K(T)$ возрастает при снижении температуры.

3.2. Веса дискретных состояний заполнения

В поровой клетке может находиться i молекул, где $i = 0, 1, \dots, \omega$. Каждому состоянию сопоставляется статистический вес w_i .

Для пустой клетки принимается $w_0 = 1$.

Для $i \geq 1$ вводится свободный объём клетки: $V_{\text{free}}(i) = v_c - i\beta$.

Доля свободного объёма равна $V_{\text{free}}(i)/v_c$. В рамках свободнообъёмного приближения конфигурационный множитель для состояния i задаётся как $f_i = (V_{\text{free}}(i) / v_c)^i$.

То есть для допустимых состояний: $f_i = (1 - i\beta / v_c)^i$.

Статистические веса определяются так: $w_i = (x^i / i!) \cdot f_i$, если $V_{\text{free}}(i) > 0$, $w_i = 0$, если $V_{\text{free}}(i) \leq 0$,

где $x = K(T) \cdot p$ – безразмерная активность. Давление p подставляется в МПа, а $K(T)$ имеет размерность 1/МПа, поэтому x является строго безразмерной величиной.

При проверке на табличных данных используется давление p (идеальный газ, $\varphi = 1$, $f = p$). При учёте неидеальности газа давление заменяется фугасностью $f(p, T) = \varphi(p, T) \cdot p$ (в МПа), тогда $x = K(T) \cdot f(p, T)$; при этом структура весов и выводимые свойства модели сохраняются.

Множитель f_i интерпретируется следующим образом. При i молекулах доступный объём уменьшается до $V_{\text{free}}(i) = v_c - i\beta$. Конфигурационный вклад i неразличимых молекул аппроксимируется величиной, пропорциональной $(V_{\text{free}}(i))^i$, а учёт неразличимости фиксируется делением на $i!$. В результате возникает свободнообъёмное подавление многократной загрузки, не требующее введения дополнительных энергетических уровней.

Параметр $\beta > 0$ задаёт эффективный объём, исключаемый одной молекулой внутри клетки (включая геометрические ограничения размещения и эффекты упаковки). В пределе $\beta \rightarrow 0$ имеем $f_i \rightarrow 1$, и восстанавливается дискретная модель без объёмной коррекции.

Практическая интерпретация: β – эффективный исключённый конфигурационный объём одной молекулы в клетке. Поэтому он влияет на веса уже при $i = 1$ и, соответственно, входит в наклон Генри. Это трактуется как уменьшение доступного конфигурационного объёма полости из-за конечного размера молекулы и геометрических ограничений, а не как “включение межмолекулярной упаковки” в разреженном пределе.

Фактически допустимый максимум заполнения i_{max} определяется из условия строгой положительности свободного объёма:

если $\beta = 0$, то $i_{\max} = \omega$;

если $\beta > 0$, то $i_{\max} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \text{eps})/\beta))$,

где eps – малое положительное число, введённое исключительно для численной реализации строгого условия $V_{\text{free}}(i) > 0$ в машинной арифметике. В расчётах используется $\text{eps} = 1e-12 \cdot v_c$ (в тех же единицах, что v_c и β).

Далее в статистической сумме учитываются состояния $i = 0, 1, \dots, i_{\max}$; для $i > i_{\max}$ веса принимаются равными нулю.

3.3. Статистическая сумма, вероятности и среднее заполнение

Статистическая сумма:

$$Z(x) = \sum_{i=0..i_{\max}} w_i$$

Вероятность состояния i :

$$P_i = w_i / Z$$

Среднее заполнение клетки:

$$n(p, T) = \sum_{i=0..i_{\max}} i \cdot P_i = (1/Z) \cdot \sum_{i=0..i_{\max}} i \cdot w_i$$

Для допустимых состояний с $f_i > 0$ веса можно записать в экспоненциальной форме $w_i = \exp(-G_i/(R \cdot T))$, где эффективная свободная энергия состояния i определяется как:

$$G_i = -R \cdot T \cdot (i \ln x - \ln(i!) + i \ln f_i).$$

Примечание: экспоненциальная запись через $\ln(f_i)$ относится только к состояниям с $f_i > 0$. Для $f_i \leq 0$ веса по определению равны нулю и в суммы не входят.

Численно устойчивая реализация суммы.

Для предотвращения переполнения при больших x веса рекомендуется вычислять в логарифмической форме:

$$\ln(w_i) = i \ln x - \ln(i!) + i \ln(f_i).$$

Далее используется стандартная схема вычитания максимума:

$$m = \max_i \ln(w_i),$$

$$Z = \exp(m) \cdot \sum_i \exp(\ln(w_i) - m),$$

$$n = (\sum_i i \cdot \exp(\ln(w_i) - m)) / (\sum_i \exp(\ln(w_i) - m)).$$

Эта форма эквивалентна исходным выражениям и обеспечивает устойчивость вычислений.

3.4. Переход к абсолютной адсорбции q_{abs} (ммоль/г)

Число поровых клеток на грамм сорбента определяется микропоровым объёмом:

$$N_c = v_{mi} / v_c(\text{см}^3),$$

где $v_c(\text{см}^3) = v_c(\text{Å}^3) * 1e-24$.

Введём коэффициент пересчёта:

$$C = (v_{mi} / v_c(\text{см}^3)) * (1000 / N_A).$$

Тогда абсолютная адсорбция:

$$q_{abs}(p,T) = C * n(p,T).$$

Алгоритм расчёта $q_{abs}(p,T)$:

- (1) по заданной T вычислить $K(T)$;
- (2) вычислить $x = K(T)*p$;
- (3) определить i_{max} ;
- (4) вычислить веса w_i и статистическую сумму Z ;
- (5) найти среднее заполнение n ;
- (6) вычислить $q_{abs} = C*n$.

Проверка размерностей: $v_{mi}/v_c(\text{см}^3)$ даёт 1/г (число клеток на грамм), n – молекулы/клетку, произведение – молекулы/г, деление на N_A (молекулы/моль) даёт моль/г; умножение на 1000 даёт ммоль/г.

3.5. Численные замечания и самопроверки

При больших значениях $x = K(T)*p$ прямой расчёт $x^i/i!$ может приводить к переполнению или потере точности. Для численной устойчивости рекомендуется вычислять веса в логарифмической форме для допустимых i ($f_i > 0$):

$$\ln(w_i) = i*\ln(x) - \ln(i!) + i*\ln(f_i).$$

Нормировку удобно выполнять через вычитание максимума:

$$\begin{aligned} m &= \max_i \ln(w_i), \\ S &= \sum_i \exp(\ln(w_i) - m), \\ Z &= \exp(m) * S, \\ P_i &= \exp(\ln(w_i) - m) / S. \end{aligned}$$

Выбор ϵ : достаточно $\epsilon = 1e-12 * v_c$, чтобы формально обеспечить $i\beta < v_c$.

Минимальные самопроверки (должны выполняться в каждом расчёте):

1. $Z > 0$.
2. $\sum_i P_i = 1$ (в пределах численной погрешности).
3. $0 \leq n \leq i_{max}$.
4. $q_{abs} \leq q_{abs,max}$, где $q_{abs,max} = C * i_{max}$.
5. При $p \rightarrow 0$ должно выполняться $q_{abs}/p \rightarrow C * (1 - \beta/v_c) * K(T)$ (предел Генри).
6. При больших p должно выполняться $q_{abs} \rightarrow C * i_{max}$ (насыщение).

4. Свойства и предельные режимы

4.1. Границы среднего заполнения

Так как веса w_i неотрицательны и статистическая сумма $Z = \sum w_i$ конечна, вероятности $P_i = w_i / Z$ удовлетворяют условиям $P_i \geq 0$ и $\sum_{i=0..i_{max}} P_i = 1$.

Следовательно, величина $n(p,T) = \sum_{i=0..i_{\max}} i P_i$ является математическим ожиданием целочисленной величины i , принимающей значения $0, 1, \dots, i_{\max}$.

Отсюда непосредственно следует оценка:

$$0 \leq n(p,T) \leq i_{\max}.$$

Поскольку абсолютная адсорбция пропорциональна $n(p,T)$, модель задаёт ограниченную изотерму и априори обеспечивает насыщение при больших давлениях.

Отметим, что при фиксированных T, β, v_c и ω множество допустимых состояний $\{0, 1, \dots, i_{\max}\}$ фиксировано, а веса имеют вид $w_i = a_i x^i$, где $a_i \geq 0$ не зависит от x , а $x = K(T)p$. Тогда статистическая сумма $Z(x)$ является многочленом по x с положительными коэффициентами. Среднее заполнение можно записать как

$$n(x) = d(\ln Z)/d(\ln x) = x d(\ln Z)/dx,$$

а производная по $\ln x$ равна дисперсии заполнения:

$$d n / d(\ln x) = d^2(\ln Z)/d(\ln x)^2 = \text{Var}(i) \geq 0.$$

Данное тождество следует из представления статистической суммы в виде конечного многочлена $Z(x) = \sum a_i x^i$ с коэффициентами $a_i \geq 0$ и не зависит от конкретной формы конфигурационного множителя.

Следовательно, $n(x)$ неубывает по x , а $q_{\text{abs}}(p,T)$ неубывает по p во всём диапазоне давлений.

4.2. Малые давления (закон Генри)

При $p \rightarrow 0$ имеем $x \rightarrow 0$. Доминируют состояния $i = 0$ и $i = 1$:

$$Z \approx 1 + w_1, \text{ где } w_1 \approx x(1 - \beta/v_c).$$

Тогда

$$n \approx w_1 \approx x(1 - \beta/v_c).$$

Поскольку $q_{\text{abs}}(p,T) = C * n(p,T)$, получаем линейный закон при достаточно малых давлениях:

$$q_{\text{abs}}(p,T) \approx H(T) * p,$$

где коэффициент (наклон в области Генри):

$$H(T) = C * (1 - \beta/v_c) * K(T).$$

Здесь $C = (v_{mi} / v_c(\text{см}^3)) * (1000 / N_A)$, а отношение β/v_c вычисляется по геометрическим объёмам β и v_c в одинаковых единицах (например, Å^3).

$K(T)$ не совпадает с константой Генри для q_{abs} , потому что наклон изотермы включает

коэффициент пересчёта C и структурный фактор $(1 - \beta/v_c)$.

Линейная область соответствует условию $x = K(T)p \ll 1$ (например, $x \leq 0.1$ как практический критерий); при x порядка единицы и выше точки уже не относятся к режиму Генри.

Практически важно, что для CO_2 на NaY в диапазоне давлений порядка 0.03–0.1 МПа величина $x = K(T) \cdot p$ может уже превышать единицу, поэтому табличные данные могут начинаться в нелинейной области; линейный режим при $p \rightarrow 0$ остаётся математическим пределом модели.

4.3. Большие давления (насыщение)

При росте p параметр x растёт, распределение P_i смещается к большим i , но i ограничено сверху конечной вместимостью и объёмным условием. Поэтому $n(p, T)$ стремится к конечному пределу i_{\max} , и q_{abs} выходит на плато:

$$q_{\text{abs}, \max} = C \cdot i_{\max}.$$

Для $v_{\text{mi}} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$ и $v_{\text{с}} = 958.2 \text{ \AA}^3$ коэффициент $C \approx 0.620 \text{ ммоль/г}$ на одну молекулу/клетку. При $\omega = 14$ получаем $q_{\text{abs}, \max} \approx 0.620 \cdot 14 \approx 8.7 \text{ ммоль/г}$. Экспериментальные значения при 298 К и $p \approx 3 \text{ МПа}$ составляют порядка 8.1–8.2 ммоль/г, что соответствует достижению примерно 94 % структурного предела и согласуется с режимом насыщения.

Так как $Z(x)$ – многочлен по x с максимальной степенью i_{\max} и положительными коэффициентами, при $x \rightarrow \infty$ относительный вклад старшей степени доминирует, $P_{\{i_{\max}\}} \rightarrow 1$ и $n \rightarrow i_{\max}$. Следовательно, насыщение достигается строго и не требует дополнительных предположений.

4.4. Предельный переход к изотерме Лэнгмюра

В частном случае $\omega = 1$ и $\beta/v_{\text{с}} \rightarrow 0$ (то есть $f_1 \rightarrow 1$):

$$w_0 = 1, w_1 = x, Z = 1 + x, n = x/(1 + x),$$

а q_{abs} принимает стандартную форму Лэнгмюра после умножения на коэффициент пересчёта C .

5. Исходные данные и параметры для проверки на RM 8850

5.1. Данные и структурные параметры

Для проверки используются табличные данные абсолютной адсорбции CO_2 на NIST RM 8850 (NaY) при температурах около 298, 333, 353 и 393 К и давлениях до 3 МПа (включая неопределённости).

Верификация выполнена по табличным значениям абсолютной адсорбции CO_2 $q_{\text{abs}}(p, T)$, приведённым для RM 8850 (NaY) в рецензируемой работе Wedler et al. (Journal of Chemical and Engineering Data, 2024), DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358. В расчётах использован полный набор из 48 точек для четырёх температур (около 298, 333, 353 и 393 К) и давлений до $\sim 3 \text{ МПа}$. Для каждой точки используются пары (T, p) , соответствующее значение q_{abs} и, при наличии, расширенная неопределённость $U(q_{\text{abs}})$, приведённая авторами таблицы.

Далее в формулах регрессии и в таблицах используются обозначения:

$q_{\text{exp}} = q_{\text{abs}, \text{exp}}$ – табличное значение,

$q_{\text{model}} = q_{\text{abs}, \text{model}}$ – расчёт модели,

$\Delta q = q_{\text{model}} - q_{\text{exp}}$,

$U = U(q_{\text{exp}})$,

$$u = U/2,$$
$$z = \Delta q/u.$$

Для RM 8850 используются структурные параметры:

$$v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$$

$$v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$$

$$\omega = 14$$

Эти структурные параметры далее фиксируются и считаются общими для всех сравниваемых схем в работе. Подгонке подлежат только параметры K_0 , E_{ads} и β базовой модели; проверочная двухдоменная перепараметризация изменяет лишь эффективную схему распределения средств, но не структурные параметры клетки.

Обоснование выбора ω .

Параметр ω не является подгоночной величиной и задаёт структурный верхний предел числа молекул в поровой клетке. Оценка вместимости может быть получена как отношение объёма клетки к характерному исключённому объёму молекулы CO_2 . При использовании оценки $\beta_{vdW}(\text{CO}_2) \approx 70 \text{ \AA}^3$ и $v_c \approx 958 \text{ \AA}^3$ получаем $v_c / \beta_{vdW} \approx 13.6$, что даёт $\omega = 14$ как ближайшее целое значение.

Оценка β_{vdW} используется здесь только как порядок величины для дискретизации ω на целое число. В идентификации по данным параметр β трактуется как эффективный конфигурационный параметр свободного объёма и может отличаться от β_{vdW} ; это не противоречит фиксации ω как структурной вместимости. Следовательно, ω фиксируется независимой геометрической оценкой и не является параметром подгонки.

5.2. Подгоночные параметры для CO_2

Подгоняемые параметры модели: K_0 , E_{ads} , β . Для CO_2 на RM 8850 далее используются значения:

$$K_0 = 0.0013229 \text{ 1/МПа}$$

$$E_{ads} = 33.675 \text{ кДж/моль}$$

$$\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$$

Эти значения относятся к базовой одноклеточной параметризации, используемой во всех основных расчётах работы.

6. Оценка параметров по табличным данным (протокол)

Параметры K_0 , E_{ads} и β оцениваются по табличным значениям $q_{abs}(p,T)$ в постановке совместной регрессии по всем температурам. Температурная зависимость во всех точках задаётся только через $K(T)$, поэтому используется единый набор параметров для всего массива изотерм.

Параметры раздела 5.2 получены минимизацией невзвешенной целевой функции

$$S = \text{сумма по всем точкам } j (\Delta q_j)^2,$$

$$\text{где } \Delta q_j = q_{\text{model}}(p_j, T_j) - q_{\text{exp}}(p_j, T_j).$$

Именно эта функция определяет приведённые далее значения K_0 , E_{ads} и β . Взвешенная величина

$$S_w = \text{сумма по всем точкам } j (\Delta q_j)^2 / u_j^2 = \text{сумма}(z_j^2),$$

где $u_j = U_j/2$ и $z_j = \Delta q_j/u_j$, используется в работе не как основная целевая функция оптимизации, а как независимая диагностическая метрика согласованности модели с табличными неопределённостями.

Порядок расчёта в каждой точке (p,T) строго определён разделом 3: вычисляются $K(T)$, x , веса w_i , статистическая сумма Z , среднее заполнение n и итоговое значение q_{abs} . Оптимизация по (K_0 , E_{ads} , β) может выполняться любым стандартным методом нелинейной МНК при соблюдении этих же формул и единиц.

Следует учитывать, что в изотерме параметры v_c и v_{mi} входят преимущественно через комбинацию $C = (v_{mi} / v_c(\text{см}^3)) * (1000 / N_A)$, а β — через отношение β/v_c . Поэтому при отсутствии независимых структурных ограничений совместная подгонка (v_{mi} , v_c , β) может быть плохо обусловлена.

Для исключения ложной идентифицируемости рекомендуется:

- 1) фиксировать структурные параметры (v_{mi} , v_c , ω);
- 2) анализировать профиль функции невязки при варьировании каждого параметра (K_0 , E_{ads} , β);
- 3) оценивать численную матрицу чувствительности $\partial q_{model}/\partial \theta$ и ковариационную матрицу в окрестности минимума;
- 4) проверять устойчивость найденных параметров при различных начальных приближениях.

Сильная корреляция β с параметрами $K(T)$ требует осторожной физической интерпретации.

7. Пример расчёта и проверка на данных при 298 K

7.1. Пример: $T = 298.06$ K, $p = 0.033$ МПа

По параметрам раздела 5:

$K(298.06 \text{ K}) = 1054.176$ 1/МПа
 $x = K \cdot p = 34.78781$

После вычисления весов w_i , статистической суммы Z и среднего заполнения:

$n = 7.51168$ молекул/клетку

Ниже приведён контрольный расчёт с промежуточными величинами, достаточными для независимого пересчёта результата.

Контрольный расчёт (промежуточные величины для воспроизводимости)

Исходные параметры:

$v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$, $v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$, $\omega = 14$, $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$,
 $T = 298.06$ K, $p = 0.033$ МПа, $K(T) = 1054.176$ 1/МПа,
 $x = K \cdot p = 34.78781$.

Ограничение по вместимости:

$v_c/\beta = 16.65\dots$, однако вместимость клетки по модели ограничена $\omega = 14$, поэтому $i_{max} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \text{eps})/\beta)) = 14$.

Статистическая сумма и среднее заполнение:

$Z = 1.09515 \times 10^6$,
 $n = (1/Z) * \sum_{i=0..i_{max}} i * w_i = 7.51168$ молекул/клетку.

Таблица весов и вероятностей для состояний $i = 0...14$.

Здесь $s_i = 1 - i\beta/v_c$, конфигурационный множитель $f_i = (s_i)^i$, а статистический вес состояния равен $w_i = (x^i / i!) \cdot f_i$.

i	s_i	w_i	$P_i, \%$	вклад в $n = i \cdot P_i / 100$
0	1.000000	1.00000	9.13093e-05	0
1	0.939948	32.6988	0.00298571	2.98571e-05
2	0.879896	468.479	0.0427764	0.000855529
3	0.819843	3866.59	0.353055	0.0105917
4	0.759791	20336.7	1.85693	0.0742772
5	0.699739	71226.7	6.50366	0.325183
6	0.639687	168673	15.4014	0.924082
7	0.579635	268937	24.5565	1.71895
8	0.519583	282583	25.8024	2.06419
9	0.459530	187899	17.1569	1.54412
10	0.399478	74038	6.76036	0.676036
11	0.339426	15586.8	1.42322	0.156554
12	0.279374	1482.64	0.135379	0.0162455
13	0.219322	47.6818	0.00435379	0.000565992
14	0.159269	0.294747	2.69131e-05	3.76783e-06

Примечание: значения P_i приведены в процентах ($\sum P_i = 100$), поэтому вклад в среднее заполнение n вычисляется как $i \cdot P_i / 100$. В столбце $i \cdot P_i / 100$ (вклад в n) уже выполнено это деление.

Коэффициент пересчёта на массу:

$$v_c(\text{см}^3) = v_c(\text{Å}^3) \cdot 1e-24,$$

$$C = (v_{mi} / v_c(\text{см}^3)) \cdot (1000 / N_A) = 0.620406 \text{ ммоль/г на 1 молекулу/клетку.}$$

Следовательно:

$$q_{\text{abs,model}} = C \cdot n = 4.66030 \text{ ммоль/г.}$$

Табличное значение:

$$q_{\text{abs, эксперимент}} = 4.710 \text{ ммоль/г,}$$

$$\Delta q = (\text{модель} - \text{эксперимент}) = -0.050 \text{ ммоль/г.}$$

Комментарий по режиму:

При данных условиях $x \gg 1$, поэтому точка $p = 0.033$ МПа находится вне режима Генри и относится к нелинейной области изотермы. Наиболее вероятные состояния лежат в области $i \approx 7-8$, что согласуется со значением $n = 7.51168$.

7.2. Проверка на нескольких точках изотермы 298 К

Сопоставление на наборе характерных давлений ($\Delta q = q_{\text{abs,model}} - q_{\text{abs,exp}}$):

T, K	p, МПа	$q_{\text{abs,exp}}$, ммоль/г	$q_{\text{abs,model}}$, ммоль/г	Δq , ммоль/г
298.06	0.033	4.710	4.660	-0.050
298.06	0.074	5.740	5.667	-0.073
298.06	0.254	6.801	6.815	+0.014
298.06	0.504	7.234	7.281	+0.047
298.06	1.505	7.823	7.843	+0.020
298.06	3.008	8.160	8.109	-0.051

По данным точкам отклонения по абсолютной величине невелики и не демонстрируют монотонного роста с давлением: модель воспроизводит как

нелинейную область, так и уровень плато в пределах десятков тысячных–сотых ммоль/г.

7.3. Итоговая точность на полном табличном наборе RM 8850

Приведённые ниже метрики относятся к базовой одноклеточной модели с параметрами раздела 5.2 и вычислены по полному набору из 48 точек CO₂. Эти параметры получены минимизацией $S = \text{сумма}(\Delta q^2)$, поэтому показатели $\text{mean}(z^2)$ и $\text{max}|z|$ следует трактовать как диагностические характеристики согласованности с табличными неопределённостями, а не как оптимизируемые величины.

Полный набор: 48 точек CO₂.

MAE = 0.0365406 ммоль/г
RMSE = 0.0546238 ммоль/г
 $\text{max}|\Delta q| = 0.179234$ ммоль/г
MRE = 1.612898 %
 $\text{mean}(z^2) = 34.884183$
 $\text{max}|z| = 19.914889$

Определения нормированной невязки:

$\Delta q = q_{\text{model}} - q_{\text{exp}}$.

В таблице 5 неопределённость $U(q)$ приведена как расширенная при коэффициенте охвата $k = 2$, поэтому стандартная неопределённость $u = U/2$.

Нормированная невязка в u -шкале стандартной неопределённости определяется как $z = \Delta q/u$.

Интерпретация:

- величины $|z|$ порядка 1 соответствуют согласованию на уровне 1σ ;
- для проверки согласованности с расширенной неопределённостью используется критерий $|\Delta q| \leq U$.

По z -метрике доля точек с $|z| \leq 1$ составляет 33.3 %, с $|z| \leq 2$ – 50.0 %, медиана $|z| = 1.9487$, 90%-квантиль $|z| = 8.7102$.

Основной вклад в большие $|z|$ дают низкие давления, где малая нагрузка повышает чувствительность модели к параметрам, а малые значения $U(q)$ усиливают нормированную невязку при тех же абсолютных Δq . Для базовой схемы эта чувствительность сосредоточена преимущественно в области $p < 0.15$ МПа, особенно при 353 и 393 К.

Две наиболее жёсткие точки по $|z|$:

$T = 353.05$ К, $p = 0.027$ МПа: $\Delta q = -0.179234$ ммоль/г, $z = -19.914889$

$T = 393.00$ К, $p = 0.029$ МПа: $\Delta q = -0.167579$ ммоль/г, $z = -19.715176$

Срез $p \geq 0.25$ МПа (32 точки):

MAE = 0.0157766 ммоль/г
RMSE = 0.0228590 ммоль/г
 $\text{max}|\Delta q| = 0.050966$ ммоль/г
MRE = 0.274605 %
 $\text{mean}(z^2) = 4.695097$
 $\text{max}|z| (p \geq 0.25 \text{ МПа}) = 4.977263$

В диапазоне $p \geq 0.25$ МПа абсолютные и нормированные отклонения минимальны по сравнению с полным набором, что соответствует области устойчивой воспроизводимости изотермы при фиксированных параметрах модели. Следовательно, базовая параметризация надёжно удерживает основной диапазон изотермы, а её главный систематический остаток относится к низкодавленческой

области.

7.4. Воспроизводимость: что получает читатель

Постановка пригодна для независимого пересчёта без доступа к исходному коду: алгоритм полностью задан формулами раздела 3, параметры приведены в разделе 5, а контрольный расчёт в разделе 7.1 фиксирует ключевые промежуточные величины.

Для внешней проверки достаточно иметь:

- набор параметров (v_{mi} , v_c , ω) и (K_0 , E_{ads} , β);
- табличные входные данные (T , p , q_{exp}) и, при наличии, $U(q_{exp})$;
- полную таблицу сопоставления (T , p , q_{exp} , q_{model} , Δq , u , z), приведённую в Приложении А;
- один контрольный пересчёт с выводом x , i_{max} , Z , n , C и q_{abs} .

Для любой корректной реализации должны выполняться контрольные инварианты:

- $\sum_i P_i = 1$;
- $0 \leq n \leq i_{max}$;
- $q_{abs} \leq C \cdot i_{max}$;
- $n(p, T)$ не убывает по p ;
- при $p \rightarrow 0$ выполняется предел Генри;
- при больших p выполняется насыщение $n \rightarrow i_{max}$.

Нарушение любого из этих условий указывает на ошибку реализации или на несогласованность единиц.

8. Сопоставление с распространёнными аналитическими изотермами

Для ориентира приведём стандартные аналитические формы, широко используемые для аппроксимации изотерм адсорбции:

Лэнгмюр: $q = q_m \cdot (b(T) \cdot p) / (1 + b(T) \cdot p)$

Тотт: $q = q_m \cdot (b(T) \cdot p) / (1 + (b(T) \cdot p)^t)^{1/t}$

Сипс: $q = q_m \cdot (b(T) \cdot p)^{1/n} / (1 + (b(T) \cdot p)^{1/n})$

Эти выражения удобны в практике, но являются феноменологическими: форма насыщения и кривизна изотермы задаются параметрами q_m , b , t , n и подбираются по данным.

В рассматриваемой клеточной постановке форма изотермы задаётся иначе. Насыщение возникает не как внешний подгоночный параметр q_m , а как прямое следствие конечного числа допустимых состояний заполнения клетки: $i \leq i_{max}$. Поэтому верхняя граница среднего заполнения n и абсолютной адсорбции q_{abs} задаётся структурой модели.

Температурная зависимость всей серии изотерм определяется единой функцией $K(T)$, задаваемой параметрами K_0 и E_{ads} , без введения отдельных температурных параметров для каждой изотермы. В этом состоит основное отличие клеточной модели от чисто феноменологических аппроксимаций.

9. Ограничения применимости

Модель относится к равновесному заполнению микропористого объёма и не предназначена для описания:

- капиллярной конденсации и гистерезиса,
- вкладов мезо- и макропор,
- кинетических ограничений (неравновесные режимы),

– случаев, где межмолекулярные корреляции в адсорбированной фазе критичны и требуют явного учёта взаимодействий.

В таких системах одноклеточная аппроксимация может рассматриваться только как эффективное описание.

Рекомендуемое окно применения по результатам верификации на RM 8850 (CO₂).

По результатам верификации для CO₂ на RM 8850 опорным диапазоном базовой одноклеточной параметризации следует считать область $p \geq 0.25$ МПа, в которой модель демонстрирует минимальные абсолютные и нормированные отклонения.

Для этого диапазона получены MAE = 0.0157766 ммоль/г, RMSE = 0.0228590 ммоль/г, $\text{mean}(z^2) = 4.695097$ и $\text{max}|z| = 4.977263$.

Область $p < 0.15$ МПа относится к зоне повышенной чувствительности минимальной параметризации и требует осторожной интерпретации при экстраполяции и при переносе на другие сорбенты. В этом режиме возможны отклонения порядка 0.1–0.2 ммоль/г на отдельных точках, что при малых $U(q)$ приводит к большим значениям $|z|$ в u -шкале. Проверочная двухдоменная перепараметризация показывает, что эта область естественно связана с гипотезой о слабой гетерогенности эффективных подансамблей: при введении малой доли высокоаффинного домена нормированные остатки в низкодавленческой области заметно уменьшаются.

10. Выводы

В работе задана компактная и полностью определённая модель равновесной адсорбции CO₂ в микропористых клетках конечной вместимости. Модель обладает корректными предельными режимами: линейностью при $p \rightarrow 0$ и насыщением при больших давлениях, поскольку число допустимых состояний ограничено $i \leq i_{\text{max}}$.

Проверка на эталонных табличных данных NIST RM 8850 показывает, что при одном наборе параметров модель воспроизводит значения q_{abs} в диапазоне температур 298–393 К и давлений до 3 МПа с малыми абсолютными отклонениями: MAE = 0.0365406 ммоль/г, RMSE = 0.0546238 ммоль/г, $\text{max}|\Delta q| = 0.179234$ ммоль/г. Для опорного диапазона $p \geq 0.25$ МПа точность существенно выше: MAE = 0.0157766 ммоль/г и RMSE = 0.0228590 ммоль/г.

Ключевой практический результат состоит в том, что весь массив изотерм при нескольких температурах описывается единым набором параметров K_0 , E_{ads} и β без введения отдельных параметров для каждой температуры. При этом параметры базовой схемы получены по невзвешенной функции $S = \text{сумма}(\Delta q^2)$, а z -метрики используются как независимый диагностический контроль согласованности с табличными неопределённостями.

Главное ограничение минимальной параметризации относится к низкодавленческой области $p < 0.15$ МПа, прежде всего при повышенных температурах. По смыслу модели это указывает не на внутреннюю некорректность статистической суммы, а на ограниченность одноклеточного эффективного описания для эталонного NaY в этом режиме.

Проверочная двухдоменная перепараметризация подтверждает, что низкодавленческий систематический остаток совместим с гипотезой о слабой гетерогенности подансамблей. При введении малой доли высокоаффинного домена область $p < 0.15$ МПа описывается заметно лучше, тогда как основной диапазон $p \geq 0.25$ МПа уже удовлетворительно удерживается базовой одноклеточной схемой.

Следовательно, для NaY базовая одноклеточная параметризация сохраняет статус компактного и воспроизводимого основного описания, а смесь подансамблей

выступает как целевое расширение именно для низкодавленческой области.

Строгие аналитические следствия модели – тождества отклика, структура насыщения и расширение на бинарную смесь – исследуются в Части 3.

Приложение А. Полная таблица верификации по RM 8850 (CO₂, 48 точек, таблица 5)

Формат колонок: T(K) p(МПа) q_{exp}(ммоль/г) U(ммоль/г) q_{model}(ммоль/г)
 $\Delta q = q_{model} - q_{exp}$ (ммоль/г) $u = U/2$ $z = \Delta q/u$

Сводные метрики (48 точек):

MAE = 0.0365406 ммоль/г
 RMSE = 0.0546238 ммоль/г
 $\max|\Delta q| = 0.179234$ ммоль/г
 MRE = 1.612898 %
 $\text{mean}(z^2) = 34.884183$
 $\max|z| = 19.914889$

Сводные метрики ($p \geq 0.25$ МПа, 32 точки):

MAE = 0.0157766 ммоль/г
 RMSE = 0.0228590 ммоль/г
 $\max|\Delta q| = 0.050966$ ммоль/г
 MRE = 0.274605 %
 $\text{mean}(z^2) = 4.695097$
 $\max|z| (p \geq 0.25 \text{ МПа}) = 4.977263$

T(K)	p(МПа)	q _{exp}	U	q _{model}	Δq	u	z
298.06	3.008	8.160	0.022	8.109034	-0.050966	0.011000	-4.633273
298.06	2.509	8.070	0.022	8.045065	-0.024935	0.011000	-2.266818
298.06	2.010	7.961	0.022	7.961363	+0.000363	0.011000	+0.033000
298.06	1.505	7.823	0.022	7.842691	+0.019691	0.011000	+1.790091
298.06	1.005	7.615	0.022	7.657729	+0.042729	0.011000	+3.884455
298.06	0.750	7.459	0.022	7.508077	+0.049077	0.011000	+4.461545
298.06	0.504	7.234	0.022	7.281094	+0.047094	0.011000	+4.281273
298.06	0.254	6.801	0.022	6.814516	+0.013516	0.011000	+1.228727
298.06	0.110	6.133	0.021	6.084943	-0.048057	0.010500	-4.577810
298.06	0.074	5.740	0.021	5.666695	-0.073305	0.010500	-6.981429
298.06	0.053	5.355	0.021	5.275454	-0.079546	0.010500	-7.575810
298.06	0.033	4.710	0.020	4.660293	-0.049707	0.010000	-4.970700
333.06	2.908	7.492	0.022	7.468631	-0.023369	0.011000	-2.124455
333.06	2.499	7.399	0.022	7.383509	-0.015491	0.011000	-1.408273
333.06	2.005	7.260	0.022	7.252207	-0.007793	0.011000	-0.708455
333.06	1.502	7.065	0.022	7.065253	+0.000253	0.011000	+0.023000
333.06	1.003	6.775	0.021	6.772727	-0.002273	0.010500	-0.216476
333.06	0.750	6.545	0.021	6.537096	-0.007904	0.010500	-0.752762
333.06	0.504	6.193	0.021	6.177049	-0.015951	0.010500	-1.519143
333.06	0.253	5.451	0.021	5.438187	-0.012813	0.010500	-1.220286
333.06	0.111	4.304	0.020	4.360522	+0.056522	0.010000	+5.652200
333.06	0.083	3.851	0.019	3.939112	+0.088112	0.009500	+9.275999
333.06	0.053	3.193	0.019	3.268518	+0.075518	0.009500	+7.949263
333.06	0.033	2.548	0.019	2.567820	+0.019820	0.009500	+2.086316
353.05	2.972	7.068	0.021	7.062429	-0.005571	0.010500	-0.530571
353.05	2.510	6.945	0.021	6.944016	-0.000984	0.010500	-0.093714
353.05	2.010	6.778	0.021	6.778296	+0.000296	0.010500	+0.028190
353.05	1.501	6.543	0.021	6.541868	-0.001132	0.010500	-0.107810
353.05	1.007	6.184	0.021	6.180975	-0.003025	0.010500	-0.288095

353.05	0.752	5.892	0.021	5.886617	-0.005383	0.010500	-0.512667
353.05	0.504	5.439	0.021	5.439123	+0.000123	0.010500	+0.011714
353.05	0.255	4.517	0.020	4.561535	+0.044535	0.010000	+4.453500
353.05	0.107	3.194	0.019	3.290693	+0.096693	0.009500	+10.178211
353.05	0.078	2.756	0.019	2.820326	+0.064326	0.009500	+6.771158
353.05	0.052	2.229	0.018	2.245300	+0.016300	0.009000	+1.811111
353.05	0.027	1.626	0.018	1.446766	-0.179234	0.009000	-19.914889
393.00	3.018	6.111	0.021	6.113807	+0.002807	0.010500	+0.267333
393.00	2.501	5.926	0.021	5.923473	-0.002527	0.010500	-0.240667
393.00	2.002	5.693	0.021	5.683626	-0.009374	0.010500	-0.892762
393.00	1.502	5.362	0.020	5.350354	-0.011646	0.010000	-1.164600
393.00	0.997	4.843	0.020	4.829803	-0.013197	0.010000	-1.319700
393.00	0.752	4.445	0.020	4.443233	-0.001767	0.010000	-0.176700
393.00	0.503	3.840	0.019	3.860982	+0.020982	0.009500	+2.208632
393.00	0.258	2.819	0.019	2.866284	+0.047284	0.009500	+4.977263
393.00	0.105	1.711	0.018	1.650439	-0.060561	0.009000	-6.729000
393.00	0.079	1.417	0.018	1.340791	-0.076209	0.009000	-8.467667
393.00	0.052	1.064	0.017	0.966391	-0.097609	0.008500	-11.483412
393.00	0.029	0.759	0.017	0.591421	-0.167579	0.008500	-19.715176

Приложение В. Проверочная двухдоменная перепараметризация NaY

Это приложение носит проверочный характер и предназначено для интерпретации систематического остатка базовой одноклеточной схемы в области малых давлений. Оно не заменяет основную параметризацию работы, а уточняет границы её применимости.

Для проверки гипотезы о слабой гетерогенности эффективных состояний клетки выполнена тестовая двухдоменная перепараметризация эталонного набора RM 8850. В расширенной постановке адсорбция записывается как суперпозиция двух подансамблей с различным эффективным сродством:

$$q(p,T) = C \cdot [(1 - w) \cdot n(x_2) + w \cdot n(x_1)],$$

где

$$x_2 = K_2(T) \cdot p,$$

$$x_1 = m \cdot K_2(T) \cdot p,$$

а $K_2(T)$ задаётся той же температурной формой, что и в базовой модели:

$$K_2(T) = K_0 \cdot \exp(E_{ads} / (R \cdot T)).$$

Здесь w – доля высокоаффинного домена, $m > 1$ – множитель сродства этого домена относительно основного. Структурные параметры клетки ($v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$, $\omega = 14$, $v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$) и конфигурационный множитель свободного объёма сохранены теми же, что и в базовой одноклеточной схеме. Функция $n(x)$ для обоих доменов вычисляется по тому же алгоритму, что и в разделе 3.

Двухдоменная модель содержит пять подгоняемых параметров (K_0 , E_{ads} , β , w , m) по сравнению с тремя (K_0 , E_{ads} , β) в базовой схеме. Оптимизация выполнялась по той же невзвешенной целевой функции $S = \text{сумма}(\Delta q^2)$ на полном наборе из 48 точек. При 48 точках и 5 параметрах отношение числа точек к числу параметров остаётся достаточным для проверочного расчёта, однако улучшение метрик следует интерпретировать с учётом дополнительных степеней свободы.

Параметры двухдоменной модели:

$K_0 = 0.0011081 \text{ 1/МПа}$
 $E_{\text{ads}} = 33.8466 \text{ кДж/моль}$
 $\beta = 57.2144 \text{ \AA}^3$
 $w = 0.03123$
 $m = 230.52$

Это соответствует малой доле высокоаффинного домена около 3.1 %. При рабочих давлениях высокоаффинный домен практически полностью насыщен. Например, при 298 К и $p = 0.1 \text{ МПа}$ активность основного домена $x_2 \approx 95$, тогда как активность высокоаффинного домена $x_1 = m \cdot x_2 \approx 21800$. Поэтому высокоаффинный домен вносит вклад в виде квазипостоянного фона загрузки до $\sim 0.27 \text{ ммоль/г}$ при насыщении, который компенсирует систематический дефицит базовой схемы в области малых давлений.

Сравнение базовой и двухдоменной моделей в таблицах В1–В3 выполнено по одной и той же численной реализации. Поэтому эти таблицы следует сопоставлять попарно между собой. Их базовые метрики могут незначительно отличаться от сводных метрик Приложения А; это связано с техническими различиями промежуточного пересчёта $K(T)$ и не меняет физического вывода.

Таблица В1. Сравнение на всём наборе RM 8850 (48 точек)

модель	MAE, ммоль/г		RMSE, ммоль/г	mean(z^2)
max z				
одноклеточная (3 пар.)	0.0361	0.0539	33.90	19.91
двухдоменная (5 пар.)	0.0322	0.0420	18.00	11.89

Таблица В2. Сравнение в области $p < 0.15 \text{ МПа}$ (16 точек)

модель	MAE, ммоль/г		RMSE, ммоль/г	mean(z^2)
max z				
одноклеточная (3 пар.)	0.0767	0.0877	92.42	19.91
двухдоменная (5 пар.)	0.0526	0.0603	39.28	11.89

Таблица В3. Сравнение в опорном диапазоне $p \geq 0.25 \text{ МПа}$ (32 точки)

модель	MAE, ммоль/г		RMSE, ммоль/г	mean(z^2)
max z				
одноклеточная (3 пар.)	0.0158	0.0228	4.65	4.79
двухдоменная (5 пар.)	0.0220	0.0288	7.36	6.09

Введение малой доли высокоаффинного домена уменьшает систематические остатки в области низких давлений. На всём наборе RM 8850 mean(z^2) уменьшается с 33.90 до 18.00, а RMSE — с 0.0539 до 0.0420 ммоль/г. В области $p < 0.15 \text{ МПа}$ улучшение выражено особенно сильно: mean(z^2) уменьшается с 92.42 до 39.28, а max|z| — с 19.91 до 11.89.

Одновременно в опорном диапазоне $p \geq 0.25 \text{ МПа}$ базовая одноклеточная схема даёт более компактное описание: mean(z^2) = 4.65 против 7.36. Следовательно, двухдоменное расширение улучшает прежде всего низкодавленческий хвост, а не весь диапазон изотермы.

Такой расчёт следует рассматривать как проверочное расширение первого уровня, а не как замену базовой параметризации. Для окончательной низкодавленческой экстраполяции NaY требуются либо дополнительные сухие точки при существенно меньших давлениях, либо специальная регуляризация модели под предельный режим Генри.

Вся приведённая в этой части базовая параметризация NaY относится к режиму $\phi = 1$.

Следовательно, числа $K_0 = 0.0013229 \text{ МПа}^{-1}$, $E_{\text{ads}} = 33.675 \text{ кДж/моль}$ и $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$ следует использовать как согласованный набор параметров именно для идеализированной связи $x = K(T) \cdot p$; при переходе к фугасностному протоколу требуется отдельная параметрическая согласованность.

Список литературы

1. Wedler, C.; Ferre, A.; Azzan, H.; Danaci, D.; Petit, C.; Pini, R. Unary and Binary Adsorption Equilibria of CO_2 , CH_4 , and $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ Mixtures on NIST Reference Zeolite Y (RM 8850) at Temperatures from 298 to 393 K and Pressures up to 3 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2024, 69 (11), 4216–4229. DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358.
2. Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49 (4), 1095–1101. DOI: 10.1021/je0498917.
3. Mason, J. A.; Sumida, K.; Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R. Evaluating Metal–Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture via Temperature Swing Adsorption. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (8), 3030–3040. DOI: 10.1039/C1EE01720A.
4. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87 (9–10), 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

© 2025 Рыбаков Павел Игоревич.

Работа распространяется по лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International.

Разрешается некоммерческое использование, распространение, изучение и модификация при условии указания авторства.

Любое коммерческое использование требует предварительного письменного разрешения автора.

ORCID: 0009-0001-7921-9499

DOI: 10.5281/zenodo.19096512

Контакт для обращений: pavel_rabota1996@mail.ru

ВКонтакте: vk.com/id1059469430