

Клеточная модель адсорбции в микропорах. Часть 4: Внутриклеточный кроссовер, стохастическая неоднородность и бинарный расчёт без подгонки

Аннотация

Изотермы многих микропористых материалов имеют участки резкого роста, которые нередко интерпретируют как макроскопические фазовые переходы или перестройки каркаса. В рамках конечной клеточной модели такие объяснения не являются необходимыми.

В работе введены два расширения. Первое – внутриклеточный кроссовер: резкая, но аналитическая перестройка распределения вероятностей по дискретным состояниям заполнения при изменении управляющей переменной. Это область высокой чувствительности, воспроизводящая крутые участки изотермы без привлечения идеи фазового перехода. Второе – стохастическая неоднородность адсорбента: представление материала как ансамбля клеток с распределёнными характеристиками (вместимость, конфигурационный объём, параметры сродства). Показано, что тождества флуктуация–отклик сохраняются при включении внутренних поправок к весам микросостояний, если поправки не зависят от управляющей переменной.

Прикладная часть – проверочный расчёт адсорбции смеси CO_2/CH_4 на NIST RM 8850 при 298 K по конечной сумме по совместным состояниям (i, j) . Все унарные параметры для CO_2 и CH_4 зафиксированы по соответствующим унарным изотермам и не подгоняются по бинарным измерениям. Бинарные данные используются исключительно для проверки. Расчёт использует экспериментально сообщаемое равновесное состояние газовой фазы через $y_{\text{CO}_2, \text{eq}}$ и потому не является полностью слепым предсказанием по номинальному составу; показано, что замена $y_{\text{CO}_2, \text{eq}}$ на $y_{\text{CO}_2, \text{pot}}$ даёт заметное систематическое смещение. Приведены табличный алгоритм, самопроверки нормировки и контроль тождеств флуктуация–отклик на бинарных данных.

Место в цикле: работа является прямым продолжением работ [Ч.1]–[Ч.3]. Унарные параметры модели для CO_2 и CH_4 зафиксированы по работам [Ч.1, Ч.2] без изменений; бинарные данные используются исключительно для проверочного расчёта без бинарной подгонки, а не для подгонки параметров. Инженерные приложения критерия кроссовера P^* развиты в работах [Ч.5, Ч.6].

1. Введение

Равновесная адсорбция в жёстких микропористых материалах часто проявляет сильную нелинейность: заметную кривизну изотерм и локальные участки резкого роста. Подобные особенности нередко трактуют как макроскопические фазовые переходы или перестройки каркаса. В рамках конечной клеточной статистической модели такие объяснения не являются необходимыми: даже при конечном числе допустимых микросостояний возможно резкое изменение того, какие состояния дают основной вклад в статистическую сумму. В наблюдаемой изотерме это проявляется как узкая область высокой чувствительности к внешним условиям при сохранении аналитичности термодинамических функций. Такое явление далее называется внутриклеточным кроссовером.

Второе расширение касается неоднородности реальных материалов. Если реальная микроструктура содержит несколько семейств полостей с различными параметрами, ансамбль можно представить как суперпозицию подансамблей. Такое представление позволяет интерпретировать систематические остатки, обнаруженные в Частях 1–2 для NaY при низких давлениях, не как провал модели, а как диагностический признак слабой гетерогенности.

В прикладной части используется постановка расчёта смеси без подгонки по бинарным данным: параметры, определённые по унарным данным (или зафиксированные независимо), не изменяются при переходе к бинарной системе. Адсорбция компонентов смеси рассчитывается как следствие статистических весов совместных микросостояний (i, j) при заданных внешних условиях.

2. Метод: конечная клеточная статистика, управляющая переменная и наблюдаемая адсорбция

Внешние условия входят в одноклеточную задачу через безразмерную управляющую переменную

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

где $K(T)$ – температурный множитель сродства с размерностью $1/\text{МПа}$, а $f(p, T)$ – фугасность (в МПа). Фугасность задаётся через коэффициент фугасности:

$$f(p, T) = \varphi(p, T) \cdot p.$$

При необходимости можно вводить безразмерную активность

$$a(p, T) = f(p, T)/f_0,$$

где $f_0 = 1 \text{ МПа}$ – стандартное состояние. В этой конвенции x можно записывать как $x = K(T) \cdot f(p, T)$; при $f_0 = 1 \text{ МПа}$ численно a совпадает с f (если f записана в МПа).

При приближении идеального газа принимается $\varphi = 1$ и тогда $f = p$.

Температурная зависимость множителя сродства задаётся экспоненциально:

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(E / (R \cdot T)),$$

где K_0 – предэкспонента ($1/\text{МПа}$), T – температура (К), E – положительная величина, равная модулю теплоты адсорбции в принятой конвенции (то есть $E = -\Delta H > 0$ для экзотермической адсорбции). Газовая постоянная R должна быть согласована с единицами E : при использовании E в кДж/моль следует брать $R = 0.008314 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Состояние клетки в унарном случае задаётся целым числом i – количеством молекул в клетке. Номинальная вместимость ω определяет диапазон $i = 0, 1, \dots, \omega$.

Дополнительно вводится геометрическое ограничение через свободный конфигурационный объём:

$$V_{\text{free}}(i) = v_c - i \cdot \beta,$$

где v_c – конфигурационный объём клетки, а β – эффективный параметр уменьшения конфигурационного объёма на одну молекулу, включающий в себя не только чисто геометрическое вытеснение объёма, но и интегральные эффекты межмолекулярного взаимодействия, переопределённые в рамках выбранной дискретной модели. Состояния считаются допустимыми при $V_{\text{free}}(i) > 0$; для недопустимых состояний вклад в статистическую сумму полагается нулевым.

В рамках конечной статистики параметр ω рассматривается как дискретизационная верхняя граница числа частиц в одной клетке; физическая реализуемость конкретного состояния дополнительно определяется условием положительности свободного объёма.

Конфигурационное подавление многократной загрузки задаётся свободнообъёмным множителем

$$f(i) = [V_{\text{free}}(i)/v_c]^{\omega_i} = [1 - (i \cdot \beta/v_c)]^{\omega_i}$$

для допустимых i ; при $V_{\text{free}}(i) \leq 0$ принимается $f(i)=0$.

Для $i = 0$ принимается $f(0) = 1$.

Статистический вес состояния i при управляющей переменной x равен

$$w(i; x) = (x^i / i!) \cdot f(i).$$

Одноклеточная статистическая сумма конечна:

$Z(x) = \text{сумма } w(i; x) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega,$
при этом недопустимые состояния автоматически исключаются, так как их вес равен нулю.

Вероятность состояния:

$$P(i | x) = w(i; x) / Z(x).$$

Среднее заполнение клетки:

$$n(x) = \text{сумма } i \cdot P(i | x).$$

Наблюдаемая адсорбция в экспериментальных единицах выражается линейно через среднее заполнение:

$$q(p, T) = C_{\text{mmol}} \cdot n(x),$$

где C_{mmol} – коэффициент перевода «молекул в клетке» в ммоль/г, фиксируемый структурными параметрами материала.

Соотношения отклика относятся к $n(x)$, а не к q . Для q производная по логарифму x отличается постоянным множителем C_{mmol} .

3. Генераторные тождества отклика и их устойчивость к внутренним поправкам весов

Пусть одноклеточная статистическая сумма конечна и веса микросостояний имеют степенную зависимость от управляющей переменной. Для унарного случая это означает, что для всех допустимых i веса можно записать в виде

$$w(i; x) = x^i \cdot a(i),$$

где коэффициенты $a(i)$ зависят от i (и от параметров клетки), но не зависят от x .

Статистическая сумма

$$Z(x) = \text{сумма по } i \text{ } w(i; x)$$

конечна и положительна при $x > 0$. Вероятности микросостояний задаются нормировкой

$$P(i | x) = w(i; x) / Z(x).$$

Среднее заполнение клетки равно

$$n(x) = \text{сумма по } i \text{ } i \cdot P(i | x).$$

Тогда выполняются строгие тождества отклика:

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

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

$$d n / d(\ln x) = \text{Var}(i) = (\text{среднее } i^2) - (\text{среднее } i)^2.$$

Эти равенства не являются приближением и следуют только из двух фактов: (i) зависимость весов по x имеет вид x^i , а (ii) сумма по i конечна. Конечность суммы обеспечивает корректность производных и аналитичность функций при $x > 0$.

Численная самопроверка тождества выполняется конечными разностями по $\ln x$. Для близких значений x_1 и x_2 рассчитываются $n(x_1)$, $n(x_2)$ и $\text{Var}(i)$ в промежуточной точке (например, при $x = \sqrt{x_1 x_2}$) или усреднённо по двум точкам. Проверка записывается в виде

$$(n(x_2) - n(x_1)) / (\ln x_2 - \ln x_1) \approx \text{Var}(i),$$

а отношение левой и правой частей должно быть близко к 1 в пределах численной погрешности.

Для бинарной смеси с активностями x_1 и x_2 веса имеют вид

$$w(i, j) = x_1^i \cdot x_2^j \cdot a(i, j),$$

где $a(i, j)$ не зависит от x_1 и x_2 , а суммирование ведётся по конечному набору

допустимых пар (i, j) . Вероятности задаются нормировкой
 $P(i, j) = w(i, j) / Z(x_1, x_2)$.

Средние заполнения компонентов:

$n_1 = \text{среднее } i$,

$n_2 = \text{среднее } j$.

Тогда отклики по $\ln x_1$ и $\ln x_2$ тождественно совпадают с элементами ковариационной матрицы заполнений:

$d n_1 / d(\ln x_1) = \text{Var}(i)$,

$d n_2 / d(\ln x_2) = \text{Var}(j)$,

$d n_1 / d(\ln x_2) = \text{Cov}(i, j)$,

$d n_2 / d(\ln x_1) = \text{Cov}(i, j)$,

где $\text{Cov}(i, j) = (\text{среднее } i \cdot j) - (\text{среднее } i)(\text{среднее } j)$.

Это даёт обязательные самопроверки расчёта смеси: перекрёстные отклики должны совпадать, а ковариация обязана удовлетворять неравенству $\text{Cov}(i, j)^2 \leq \text{Var}(i)\text{Var}(j)$.

Тождества отклика сохраняются при включении внутренних поправок к весам микросостояний, если поправки не вводят явной зависимости от управляющей переменной. То есть, если веса заменяются по правилу

$w(i; x) \rightarrow w(i; x) \cdot g(i)$

(или для смеси $w(i, j) \rightarrow w(i, j) \cdot g(i, j)$),

где множитель g зависит только от дискретного заполнения и параметров клетки (температуры, структурных характеристик, параметров взаимодействия), но не зависит явно от x , давления или фугасности, то степенная зависимость по x сохраняется, а приведённые тождества остаются точными.

Если же поправка вводится так, что она меняет саму связь между x и внешними условиями (например, через множитель, зависящий от активности или давления), то это уже не внутреннее взаимодействие в клетке, а перенормировка управляющей переменной; в таком случае тождества сохраняются в переменной x , но меняется физическая интерпретация связи x с (p, T, y) .

4. Внутриклеточный кроссовер и критерии режима, похожего на фазовый переход, в конечной системе

В конечной клеточной модели резкие участки изотермы возможны при полной аналитичности термодинамических функций. Причина в том, что при конечном наборе микросостояний распределение вероятностей может быстро перераспределяться между группами состояний, создавая узкую область повышенного отклика.

Внутриклеточный кроссовер определяется как аналитическая перестройка распределения вероятностей по дискретным состояниям заполнения при изменении управляющей переменной x , сопровождающаяся локальным усилением отклика. Кроссовер относится к поведению одной клетки и не требует введения макроскопического фазового перехода.

Для количественного описания формы кроссовера вводятся операционные определения.

Точка кроссовера x^* определяется как значение x , при котором отклик $d n / d(\ln x)$ достигает максимума.

Поскольку $d n / d(\ln x)$ тождественно равно $\text{Var}(i)$, эквивалентно можно определять x^* как максимум дисперсии заполнения.

Ширина переходной области определяется как ширина пика отклика по половине его

максимального значения в координате $\ln x$ (ширина на полувысоте). Для практического расчёта выбираются два значения $\ln x$ по разные стороны от x^* , в которых отклик равен половине максимума; разность этих значений принимается за ширину.

Резкость перехода определяется как отношение изменения среднего заполнения к ширине по $\ln x$. Изменение заполнения удобно брать между теми же двумя точками на полувысоте пика. Такая величина имеет смысл "наклона" кроссовера и позволяет сравнивать разные системы и параметры на единой шкале.

Кроме обычного кроссовера в конечной системе может возникать картина, похожая на фазовый переход, когда в переходной области формируется конкуренция двух различных наборов микросостояний. Чтобы избежать двусмысленностей, критерий задаётся исключительно через структуру распределения вероятностей.

Режим, похожий на фазовый переход, фиксируется тогда и только тогда, когда существует область x , в которой одновременно выполняются два условия:

1. распределение $P(i | x)$ имеет две локальные вершины, разделённые локальным минимумом (двухвершинность);
2. при малом изменении $\ln x$ происходит заметное перераспределение вероятности между двумя группами состояний, соответствующих этим вершинам (конкуренция групп).

При этом даже при наличии двухвершинности распределения вероятностей термодинамический потенциал остаётся аналитическим при конечной ω ; следовательно, речь идёт не о фазовом переходе в термодинамическом смысле, а о конечномерной конкуренции групп микросостояний.

Если двухвершинности нет, то даже при узком и высоком пике отклика режим относится к кроссоверу, но не к картине, похожей на фазовый переход.

Порог внутриклеточной кооперативности j_{\min} вводится только в тех расширениях модели, где присутствует параметр кооперативности j , влияющий на относительные веса микросостояний через множитель $g(i)$ (или $g(i, j)$ в смеси). Порог определяется операционно как минимальное значение j , при котором существует область x , удовлетворяющая приведённому критерию (двухвершинность и конкуренция групп).

Численный протокол определения j_{\min} строится так: выбирается сетка значений j , для каждого j рассчитываются распределения $P(i | x)$ на сетке x , и проверяется наличие двухвершинности и конкуренции групп. Минимальное j , при котором условия выполняются хотя бы на одном интервале x , фиксируется как j_{\min} . Если при всех физически допустимых значениях j двухвершинность не возникает, то в выводах используется только описание кроссовера через x^* , ширину и резкость, а порог j_{\min} и термин «режим, похожий на фазовый переход» для данной системы не применяются.

5. Стохастическая неоднородность: ансамбль клеток и разложение отклика

Реальный адсорбент представляет собой совокупность микропоровых областей, параметры которых могут отличаться из-за различий локального окружения катионов в суперклетках NaY , вариаций электростатического поля и наличия редких нетипичных участков (границы зёрен, дефекты упаковки, альтернативные конфигурации внекаркасных катионов), что эффективно проявляется как разброс энергии сродства и/или конфигурационного объёма клетки. Для учёта этого вводится статистический ансамбль клеток, разделённых на конечное число классов с различными параметрами, но фиксированными долями.

Под «дефектными» клетками здесь понимаются локальные участки микропорового пространства с повышенной эффективной энергией сродства (например, из-за иной локальной конфигурации катионных центров, внекаркасных катионных форм или дефектов упаковки/границ зёрен), которые статистически встречаются в реальных синтетических образцах NaY. Если в расчёте используется малая доля таких клеток (порядка нескольких процентов), она рассматривается как феноменологический параметр неоднородности и проявляется преимущественно в области низких давлений; выбранное значение должно сопровождаться фиксацией используемого набора данных и протокола его получения.

Пусть адсорбент состоит из классов клеток k с долями w_k , удовлетворяющими условиям $w_k \geq 0$ и сумма $w_k = 1$. Среднее заполнение образца записывается как средневзвешенное по классам:

$$N(x) = \text{сумма по } k w_k \cdot n_k(x),$$

где $n_k(x)$ – среднее заполнение клетки внутри класса k .

При фиксированных долях классов производная среднего заполнения по $\ln x$ раскладывается линейно:

$$dN / d(\ln x) = \text{сумма по } k w_k \cdot d n_k / d(\ln x).$$

Поскольку внутри каждого класса выполняется генераторное тождество отклика,

$$d n_k / d(\ln x) = \text{Var}_k(i),$$

получается выражение

$$dN / d(\ln x) = \text{сумма по } k w_k \cdot \text{Var}_k(i).$$

Это равенство относится именно к отклику среднего заполнения и не совпадает с полной дисперсией заполнения по всему ансамблю клеток. Полная дисперсия дополнительно содержит межклассовый вклад, возникающий из-за различия средних значений $n_k(x)$ между классами. Тем самым стохастическая неоднородность приводит к уширению наблюдаемого отклика без нарушения внутриклеточного тождества «флуктуация–отклик».

6. Данные и условия воспроизводимой проверки

В работе используется открытый набор экспериментальных данных адсорбции CO_2 , CH_4 и их бинарной смеси на эталонном материале NIST RM 8850 (цеолит NaY). Набор содержит унарные и бинарные равновесные данные и опубликован вместе с работой Wedler и соавт. (Journal of Chemical & Engineering Data, DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358) в виде дополнительных материалов и файлов данных к статье.

Для проверки расчётов смеси выбраны следующие условия:

температура $T = 298 \text{ K}$;

три серии по номинальному составу газа $y_{\text{CO}_2, \text{ном}} = 0.25, 0.50$ и 0.75 ;

давления, близкие к $0.10, 0.25, 0.50, 1.00$ и 3.00 МПа , всего 15 экспериментальных точек.

При вычислении фугасностей компонентов используется экспериментально сообщаемая равновесная мольная доля CO_2 в газовой фазе $y_{\text{CO}_2, \text{eq}}$.

Следовательно, расчёт в этой постановке опирается на экспериментально заданное равновесное состояние смеси и не является полностью слепым предсказанием по номинальному составу $y_{\text{CO}_2, \text{ном}}$. Корректный статус результата – проверочный расчёт без бинарной подгонки при заданном равновесном составе газа.

7. Входные параметры (фиксированы; без подгонки по бинарным данным)

Используемые параметры модели фиксированы по унарным данным и далее не

изменяются при расчёте смеси.

В текущей версии смеси используется аддитивное свободнообъёмное замыкание по унарным эффективным параметрам. Возможные бинарные кросс-члены, отражающие неаддитивность конфигурационного исключённого объёма в смеси, не вводятся и рассматриваются как задача следующего этапа. Их включение потребовало бы отдельной идентификации по бинарным данным и поэтому не входит в текущую постановку проверочного расчёта без бинарной подгонки.

Параметры клетки (NIST RM 8850):

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

$$\omega = 14$$

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

$$C_{mmol} = 0.620405955 \text{ ммоль/г (на одну условную "молекулу в клетке")}$$

Параметры CO₂:

$$K_0 = 0.0013229 \text{ 1/МПа}$$

$$E = 33.675 \text{ кДж/моль}$$

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

$$\Rightarrow K_{CO_2}(298.00 \text{ К}) = 1057.064215 \text{ 1/МПа (расчёт: } K(T) = K_0 \cdot \exp(E/(R \cdot T)), R = 0.008314462618 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К))}$$

Параметры CH₄:

$$K_0 = 0.0097202 \text{ 1/МПа}$$

$$E = 16.933 \text{ кДж/моль}$$

$$\beta = 58.316 \text{ \AA}^3$$

$$\Rightarrow K_{CH_4}(298.00 \text{ К}) = 9.030289549 \text{ 1/МПа}$$

8. Воспроизводимый протокол унарного расчёта

Ниже приведён пошаговый алгоритм унарного расчёта, допускающий прямую реализацию в табличном процессоре или в ручном вычислительном протоколе. Алгоритм формулируется таким образом, чтобы каждый этап сопровождался проверкой физической допустимости и корректности нормировки.

Шаг 1. Входные условия.

Задаются температура T и давление p . Все дальнейшие величины вычисляются при согласованных единицах давления (МПа).

Шаг 2. Температурный множитель сродства.

Вычисляется

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(E/(R \cdot T)).$$

Здесь используется $R = 0.008314 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$, согласованное с E в кДж/моль.

Полученная величина имеет размерность 1/МПа и зависит только от температуры.

Шаг 3. Управляющая переменная.

Фугасность определяется как

$$f = \phi \cdot p.$$

При введении безразмерной активности используется

$$a = f/f_0,$$

где $f_0 = 1 \text{ МПа}$.

В упрощённой реализации допускается $\phi = 1$, тогда

$$f = p$$

и, численно, $a = p/f_0$.

При принятом стандартном состоянии $f_0 = 1 \text{ МПа}$ управляющая переменная записывается как

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

Шаг 4. Проверка геометрической допустимости.

Проверяется условие существования максимально заполненного состояния:

$$1 - \omega\beta/v_c > 0.$$

Нарушение этого условия означает некорректный набор параметров клетки.

Шаг 5. Конфигурационный множитель.

Для всех допустимых i вычисляется

$$f(i) = [1 - (i\beta/v_c)]^i,$$

при отрицательном аргументе множитель полагается равным нулю.

Шаг 6. Построение весов.

Задаётся $w(0)=1$. Далее веса вычисляются рекурсивно:

$$w(i+1) = w(i) \cdot x/(i+1) \cdot f(i+1)/f(i).$$

При появлении первого недопустимого состояния ($f(i)=0$) рекурсия прекращается, поскольку дальнейшие веса равны нулю.

Рекурсивная форма предпочтительна, поскольку предотвращает переполнение при больших x .

В практической реализации суммирование статистической суммы Z рекомендуется выполнять с последовательной нормализацией или использованием относительных весов, что предотвращает потерю значимости при больших значениях x и обеспечивает численную устойчивость расчёта.

Шаг 7. Нормировка.

Вычисляется статистическая сумма

$$Z = \text{сумма } w(i).$$

Контроль: $Z > 0$ и сумма вероятностей после нормировки равна единице.

Шаг 8. Среднее заполнение и адсорбция.

Среднее заполнение:

$$n = \text{сумма } i \cdot w(i) / Z.$$

Адсорбция:

$$q = C_{\text{mmol}} \cdot n.$$

Среднее заполнение выражается в «молекулах на клетку», а q — в ммоль/г. Все проверки отклика выполняются для $n(x)$.

9. Смесь CO_2/CH_4 : спецификация расчёта

Состояние клетки в смеси задаётся парой целых чисел (i, j) , где i — число молекул CO_2 , j — число молекул CH_4 .

Допустимые состояния удовлетворяют условиям

$$i \geq 0, j \geq 0, i + j \leq \omega,$$

$$V_{\text{free}}(i, j) > 0.$$

Номинальное дискретное ограничение $i + j \leq \omega$ и геометрическое условие $V_{\text{free}}(i, j) > 0$ играют различную роль. Параметр ω задаёт верхнюю дискретную вместимость клетки в рамках выбранной модели, тогда как физическая геометрическая допустимость состояний определяется условием положительности свободного конфигурационного объёма. В используемом наборе параметров оба ограничения совместимы; при их несовпадении определяющим является условие $V_{\text{free}}(i, j) > 0$.

Свободный конфигурационный объём определяется аддитивно по компонентам:

$$V_{\text{free}}(i, j) = v_c - i\beta_{\text{CO}_2} - j\beta_{\text{CH}_4}.$$

Такое определение сохраняет физический смысл параметров β и исключает введение искусственного усреднённого объёма.

Фугасности компонентов задаются через равновесный состав газовой фазы:

$$x_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}(T) \cdot f_{\text{CO}_2},$$
$$x_{\text{CH}_4} = K_{\text{CH}_4}(T) \cdot f_{\text{CH}_4},$$

где

$$f_{\text{CO}_2} = \varphi_{\text{CO}_2} \cdot p \cdot y_{\text{CO}_2, \text{eq}},$$
$$f_{\text{CH}_4} = \varphi_{\text{CH}_4} \cdot p \cdot (1 - y_{\text{CO}_2, \text{eq}}).$$

При необходимости можно ввести безразмерные активности $a_i = f_i/f_0$ ($f_0 = 1$ МПа); используется эквивалентная запись через фугасности f_i в МПа.

В упрощённой реализации допускается $\varphi = 1$.

Вес совместного состояния определяется как

$$w(i, j) = (x_{\text{CO}_2}^i / i!) \cdot (x_{\text{CH}_4}^j / j!) \cdot f(i, j),$$

где

$$f(i, j) = [V_{\text{free}}(i, j) / v_c]^{(i+j)}$$

для допустимых состояний и $f(i, j) = 0$ при отрицательном свободном объёме.

Статистическая сумма:

$$Z = \text{сумма } w(i, j) \text{ по всем допустимым } (i, j).$$

Вероятности:

$$P(i, j) = w(i, j) / Z.$$

Средние заполнения компонентов:

$$n_{\text{CO}_2} = \text{сумма } i \cdot P(i, j),$$
$$n_{\text{CH}_4} = \text{сумма } j \cdot P(i, j).$$

Адсорбции:

$$q_{\text{CO}_2} = C_{\text{mmol}} \cdot n_{\text{CO}_2},$$
$$q_{\text{CH}_4} = C_{\text{mmol}} \cdot n_{\text{CH}_4}.$$

Селективность определяется как

$$S = (q_{\text{CO}_2} / q_{\text{CH}_4}) \cdot ((1 - y_{\text{CO}_2, \text{eq}}) / y_{\text{CO}_2, \text{eq}}).$$

Число допустимых совместных состояний (i, j) при $\omega = 14$ невелико (порядка сотни), поэтому прямое суммирование статистической суммы и моментов вычислительно недорого. Использование рекурсивного построения весов (как в унарном протоколе) и суммирование только по допустимым состояниям позволяют обходиться без итерационных процедур. Это делает расчёт пригодным для многократных инженерных вызовов.

9.1. Контрольный численный пример расчёта смеси (полный перебор состояний)

Для демонстрации воспроизводимости приводится контрольная точка смеси, рассчитанная прямым суммированием по всем допустимым состояниям (i, j) без введения дополнительных параметров.

Условия:

$$T = 298 \text{ K},$$

$$p = 0.50 \text{ МПа},$$

$$y_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 0.160,$$

$$\varphi_{\text{CO}_2} = \varphi_{\text{CH}_4} = 1 \text{ (идеальная активность)}.$$

Температурные множители сродства:

$$R = 0.008314462618 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{K)},$$

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(E/(R\cdot T)),$$

$$K_{\text{CO}_2}(298 \text{ K}) = 1057.064215 \text{ 1/МПа},$$

$$K_{\text{CH}_4}(298 \text{ K}) = 9.030289549 \text{ 1/МПа}.$$

Управляющие переменные компонентов:

$$x_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} \cdot p \cdot y_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 84.565137,$$

$$x_{\text{CH}_4} = K_{\text{CH}_4} \cdot p \cdot (1 - y_{\text{CO}_2, \text{eq}}) = 3.792722.$$

Допустимость состояний задаётся условиями:

$$i \geq 0, j \geq 0, i + j \leq \omega,$$

$$V_{\text{free}}(i, j) = v_{\text{c}} - i\beta_{\text{CO}_2} - j\beta_{\text{CH}_4} > 0.$$

Для каждого допустимого состояния вычисляются:

$$f(i, j) = [V_{\text{free}}(i, j)/v_{\text{c}}]^{(i+j)},$$

$$w(i, j) = (x_{\text{CO}_2}^i / i!) \cdot (x_{\text{CH}_4}^j / j!) \cdot f(i, j).$$

Результаты прямого суммирования по всем допустимым состояниям (i, j):

$$Z = \sum w(i, j) = 2.916075226e+09,$$

$$\Sigma P(i, j) = 1.000000000000 \text{ (контроль нормировки)},$$

$$n_{\text{CO}_2} = \sum i \cdot P(i, j) = 8.955847,$$

$$n_{\text{CH}_4} = \sum j \cdot P(i, j) = 0.394057,$$

$$n_{\text{total}} = 9.349904 \leq \omega = 14 \text{ (контроль вместимости)}.$$

Перевод в адсорбции при $C_{\text{mmol}} = 0.620405955$ ммоль/г на 1 «молекулу/клетку»:

$$q_{\text{CO}_2} = C_{\text{mmol}} \cdot n_{\text{CO}_2} = 5.556261 \text{ ммоль/г},$$

$$q_{\text{CH}_4} = C_{\text{mmol}} \cdot n_{\text{CH}_4} = 0.244476 \text{ ммоль/г}.$$

Селективность по равновесному составу газа:

$$S = (q_{\text{CO}_2}/q_{\text{CH}_4}) \cdot ((1 - y_{\text{CO}_2, \text{eq}})/y_{\text{CO}_2, \text{eq}}) = 119.318.$$

Контроль перекрёстной симметрии отклика в реализации смеси:

$$\partial n_{\text{CO}_2} / \partial (\ln x_{\text{CH}_4}) = \partial n_{\text{CH}_4} / \partial (\ln x_{\text{CO}_2}) = \text{Cov}(i, j),$$

$$\text{а также } \text{Cov}(i, j)^2 \leq \text{Var}(i)\text{Var}(j).$$

Параметры SSI для CO_2 и CH_4 и бинарная контрольная точка при 298 K согласованы с табл. 4 и табл. 7 Wedler et al.

10. Результаты: расчёт смеси и проверка без подгонки параметров

Для каждой экспериментальной точки смеси (p, T, $y_{\text{CO}_2, \text{eq}}$) рассчитываются управляющие переменные x_{CO_2} и x_{CH_4} по формулам раздела 9, после чего выполняется прямое суммирование по всем допустимым совместным состояниям (i, j) с получением статистической суммы Z, распределения вероятностей P(i, j), средних заполнений n_{CO_2} и n_{CH_4} и соответствующих адсорбций q_{CO_2} и q_{CH_4} .

После вычисления распределения $P(i, j)$ выполняются обязательные внутренние проверки корректности реализации:

1) нормировка вероятностей:

$$\sum P(i, j) = 1;$$

2) ограничения заполнения и допустимости состояний:

$$0 \leq n_{\text{CO}_2} \leq \omega,$$

$$0 \leq n_{\text{CH}_4} \leq \omega,$$

$$n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} \leq \omega.$$

Эти условия подтверждают корректность нормировки и соблюдение геометрических ограничений модели.

Для количественного сравнения с экспериментом используются метрики:

– signed-отклонения:

$$\Delta q_{\text{CO}_2} = q_{\text{CO}_2, \text{model}} - q_{\text{CO}_2, \text{exp}},$$

$$\Delta q_{\text{CH}_4} = q_{\text{CH}_4, \text{model}} - q_{\text{CH}_4, \text{exp}};$$

– относительные отклонения:

$$\varepsilon_{\text{CO}_2} = |\Delta q_{\text{CO}_2}| / q_{\text{CO}_2, \text{exp}},$$

$$\varepsilon_{\text{CH}_4} = |\Delta q_{\text{CH}_4}| / q_{\text{CH}_4, \text{exp}};$$

– нормированные невязки:

$$z_{\text{CO}_2} = (q_{\text{CO}_2, \text{model}} - q_{\text{CO}_2, \text{exp}}) / u_{\text{CO}_2},$$

$$z_{\text{CH}_4} = (q_{\text{CH}_4, \text{model}} - q_{\text{CH}_4, \text{exp}}) / u_{\text{CH}_4}.$$

Полный расчётный протокол проверочного расчёта смеси без бинарной подгонки на 15 экспериментальных точках при $T = 298 \text{ K}$ приведён в Приложении С (Таблица С1): указаны p , $y_{\text{CO}_2, \text{ном}}$, $y_{\text{CO}_2, \text{eq}}$, рассчитанные x_{CO_2} и x_{CH_4} , экспериментальные значения q_{exp} и u , рассчитанные значения q_{model} , а также Δq и z .

Для демонстрации воспроизводимости и проверки корректности суммирования по состояниям приведён полный разбор контрольной точки смеси в Приложении С (Таблица С2): перечислены все допустимые микросостояния (i, j) , рассчитаны $V_{\text{free}}(i, j)$, $f(i, j)$, веса $w(i, j)$, вероятности $P(i, j)$ и вклады в моменты $i \cdot P$ и $j \cdot P$, после чего приведены контрольные итоги $\sum P$, n_{CO_2} , n_{CH_4} и q_{CO_2} , q_{CH_4} .

Для ряда точек получены нормированные невязки $|z| > 2$, а в отдельных случаях $|z| > 10$, что указывает на статистически значимые отклонения модели от эксперимента в рамках заданных неопределённостей.

Структура наблюдаемых расхождений между моделью и экспериментом интерпретируется как проявление предельности принятых допущений, а не как вычислительная ошибка. Наибольшие отклонения проявляются при повышенных давлениях, что согласуется с тем, что в данной версии модели используется упрощённая конвенция активности ($\varphi = 1$) и отсутствует явная внутренняя перекрёстная энергетическая поправка $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ в весах совместных состояний.

В рамках той же статистической схемы естественными направлениями уточнения являются: (i) использование фугасностей компонентов вместо давления (φ_{CO_2} , $\varphi_{\text{CH}_4} \neq 1$), и (ii) введение минимальной внутренней перекрёстной энергетической поправки $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ во множитель веса $w(i, j)$, не зависящей от управляющих переменных напрямую (чтобы сохранялись тождества отклика). Структура наблюдаемых отклонений служит ориентиром для такого расширения без изменения базовой постановки модели.

11. Метрологический аудит базовой модели и направления расширения

Базовая модель использует эквивалентные клетки и геометрическое подавление загрузки через свободный конфигурационный объём. Интегральное согласие с унарными данными само по себе не является достаточным критерием корректности, поэтому анализ проводится через нормированные невязки и поведение модели в характерных предельных областях.

Нормированная невязка определяется как

$$z = (q_{\text{model}} - q_{\text{exp}}) / u,$$

где u — стандартная неопределённость экспериментальной точки, указанная в исходном наборе данных. Значения $|z| > 2$ рассматриваются как статистически значимое систематическое отклонение в рамках принятой модели неопределённостей.

Интерпретация расхождений проводится через три диагностические области.

Низкие давления ($x \rightarrow 0$).

В этом пределе заполнение должно подчиняться линейному закону Генри. Диагностической величиной является производная dn/dx при $x \rightarrow 0$. Систематическая недооценка наклона указывает на наличие малой доли участков с повышенной энергией сродства или на распределение энергий, не описываемое эквивалентной клеткой.

Область кроссовера (окрестность x^*).

Положение максимума отклика и форма пика $\text{Var}(i)$ характеризуют перераспределение микросостояний. Смещение положения x^* относительно эксперимента свидетельствует о недостаточности выбранного замыкания взаимодействий внутри клетки.

Высокие давления (область насыщения).

Асимптотическое поведение определяется геометрическими ограничениями и конвенцией активности. Систематические отклонения в этой области указывают прежде всего на предельность приближения идеальной активности и необходимость перехода к фугасностям.

Расширения модели формулируются так, чтобы сохранялась степенная зависимость весов по управляющей переменной:

$$w = x^i \cdot a(i) \quad (\text{или } w = x_1^i x_2^j \cdot a(i,j) \text{ для смеси}).$$

При сохранении этой структуры генераторные тождества отклика остаются точными. К таким расширениям относятся:

1. внутренняя энергетическая поправка к весам состояний, описывающая корреляции адсорбированных молекул;
2. стохастическая неоднородность, реализуемая как ансамбль клеток с различными параметрами.

Любые количественные утверждения о снижении ошибок, значениях z или долях классов клеток считаются корректными только при явной фиксации используемого поднабора данных, определения активности, способа задания неопределённостей и точной формы энергетической поправки.

12. Обсуждение: границы применимости и интерпретация расхождений

Модель применима к равновесным изотермам адсорбции. Корректность сравнения требует, чтобы возможный гистерезис не превышал экспериментальную неопределённость. Если наблюдается выраженный гистерезис или скачкообразное изменение адсорбции без соответствующего пика отклика $\text{Var}(i)$, это указывает на процессы, выходящие за рамки модели.

Предполагается жёсткий каркас адсорбента. Модель описывает перераспределение адсорбата внутри пор, но не включает структурные перестройки каркаса. Явления, связанные с открытием или закрытием пор, бистабильностью структуры или другими коллективными деформациями, требуют отдельного описания.

В постановке расчёта смеси без подгонки по бинарным данным используется упрощённая активность газовой фазы. Систематические отклонения при повышенных давлениях интерпретируются как предел этого приближения и указывают на необходимость использования фугасностей компонентов. Дополнительно: расчёт выполнен без перекрёстных членов взаимодействия CO_2/CH_4 ; систематическое завышение загрузки CO_2 и занижение CH_4 при высоких давлениях является ожидаемым следствием этого приближения и не свидетельствует о нарушении структуры модели.

Параметры модели имеют разную природу. Краткая чувствительность параметров (298 К)

Чувствительность оценена по относительному изменению рассчитанной адсорбции q при варьировании параметра на $\pm 1\%$ при фиксированных остальных параметрах.

Для CO_2 при 298 К:

– при $p = 0.10$ МПа: изменение β на $\pm 1\%$ изменяет q примерно на $\mp 0.85\%$; изменение K_0 на $\pm 1\%$ изменяет q примерно на $\pm 1.0\%$; изменение E на $\pm 1\%$ изменяет q примерно на $\pm 1.36\%$.

– при $p = 3.00$ МПа: изменение β на $\pm 1\%$ изменяет q примерно на $\mp 0.90\%$; изменение K_0 на $\pm 1\%$ изменяет q примерно на $\pm 0.02\%$; изменение E на $\pm 1\%$ изменяет q примерно на $\pm 0.03\%$.

Следствие: в области насыщения определяющим становится геометрическое подавление загрузки (через β), а влияние параметров сродства (K_0 , E) существенно ослабевает; в области низких давлений, наоборот, параметры сродства доминируют через закон Генри. Поэтому отклонения смеси при повышенных давлениях следует трактовать прежде всего как предел принятой конвенции активности и отсутствия перекрёстной энергетической поправки, а не как нестабильность геометрии клетки. Геометрические параметры клетки (v_c и ω) фиксируются структурой материала и в рамках выбранной дискретизации не используются как параметры подгонки, что ограничивает свободу модели. Параметр β имеет эффективный характер и влияет главным образом на область высоких загрузок (вблизи насыщения).

Стохастическая неоднородность вводится через ансамбль клеток с фиксированными долями классов. Корректность такого подхода требует явного указания распределяемого параметра (энергия сродства, конфигурационный объём или иная характеристика) и независимости долей классов от управляющей переменной.

Неаналитическое поведение термодинамических величин возможно только в пределе бесконечной вместимости клетки ($\omega \rightarrow \infty$). При конечном ω все функции остаются аналитическими, а наблюдаемые резкие изменения относятся к внутриклеточным кроссоверам конечной системы.

13. Выводы

1. Конечная клеточная статистика обеспечивает аналитическое поведение

термодинамических функций при $x > 0$ и допускает резкие перестройки распределений микросостояний без фазового перехода. Такие перестройки проявляются как внутриклеточные кроссоверы и количественно описываются через положение x^* , ширину и резкость переходной области.

2. Для конечной статистической суммы выполняются генераторные тождества отклика: производная среднего заполнения по $\ln x$ равна дисперсии заполнения. Для смеси отклики выражаются через дисперсии и ковариацию заполнений компонентов. Эти соотношения сохраняются при любых внутренних поправках к весам состояний, не нарушающих степенную зависимость по управляющей переменной.

3. Сформулирован операционный критерий режима, похожего на фазовый переход, основанный на двухвершинности распределения вероятностей и конкуренции групп микросостояний. Реализация такого режима зависит от параметров системы; при его отсутствии наблюдаемое поведение интерпретируется как обычный внутриклеточный кроссовер.

4. Расчёт смеси CO_2/CH_4 на материале NIST RM 8850 при 298 K выполнен в воспроизводимой табличной постановке с параметрами, фиксированными по унарным данным. Реализация сопровождается обязательными самопроверками нормировки, ограничений заполнения и тождеств отклика.

5. Метрологический аудит показывает, какие физические эффекты необходимо учитывать для повышения точности: использование фугасностей газовой фазы, введение внутренних энергетических поправок и учёт стохастической неоднородности. Эти расширения могут быть реализованы без нарушения термодинамической согласованности модели.

В Части 5 максимум дисперсии заполнения используется как инженерный критерий – давление кроссовера P^* – для выбора режима регенерации CO_2 -сорбентов.

Список обозначений

x – управляющая переменная сродства (безразмерная)
 $K(T)$ – температурный множитель сродства (1/МПа)
 $f(p,T)$ – фугасность (МПа)
 f_0 – стандартное состояние для активности (1 МПа)
 $a(p,T)$ – активность, $a = f/f_0$ (безразмерная)
 ϕ – коэффициент фугасности
 p – давление (МПа)
 T – температура (К)
 i – число молекул в клетке (унарный случай)
 (i, j) – числа CO_2 и CH_4 в клетке (смесь)
 ω – номинальная вместимость клетки
 v_c – конфигурационный объём клетки
 β – эффективный параметр уменьшения конфигурационного объёма на одну молекулу (включая эффективные вклады взаимодействий в рамках дискретной модели)
 $f(i), f(i,j)$ – свободнообъёмный множитель
 w – статистический вес состояния
 Z – статистическая сумма
 P – вероятность состояния
 n – среднее заполнение клетки
 q – адсорбция (ммоль/г)
 S_{mmol} – коэффициент перевода заполнения в адсорбцию
 Var – дисперсия заполнения
 Cov – ковариация заполнений компонентов
 S – селективность

Приложение А. Спецификация модели

Управляющая переменная определяется как
 $x = K(T) \cdot f(p,T)$,

где
 $f(p,T) = \varphi(p,T) \cdot p$.

При введении безразмерной активности $a = f/f_0$ ($f_0 = 1$ МПа) используется эквивалентная запись через фугасность $f(p,T)$ в МПа.

Среднее заполнение клетки равно $n(x)$, наблюдаемая адсорбция задаётся как
 $q = C_{\text{mmol}} \cdot n(x)$.

Масштаб C_{mmol} влияет только на абсолютные значения q и не изменяет форму зависимости n от $\ln x$.

Допустимые состояния определяются условием положительности свободного конфигурационного объёма. В унарном случае $i = 0 \dots \omega$ при $V_{\text{free}}(i) > 0$.

В смеси рассматриваются пары (i, j) с $i \geq 0, j \geq 0, i + j \leq \omega$ и $V_{\text{free}}(i, j) > 0$.
При несовпадении ограничений определяющим является условие $V_{\text{free}}(i, j) > 0$.

Вес унарного состояния:

$$w(i; x) = (x^i / i!) \cdot f(i),$$

где

$$f(i) = [1 - (i\beta/v_c)]^i \text{ для допустимых состояний и } f(i)=0 \text{ иначе.}$$

Для $i = 0$ принимается $f(0) = 1$.

Приложение В. Самопроверки реализации

Обязательные проверки корректности расчёта включают:

- нормировку вероятностей: сумма $P(i,j) = 1$;
- ограничения заполнения: $0 \leq n_{\text{CO}_2} \leq \omega, 0 \leq n_{\text{CH}_4} \leq \omega, n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} \leq \omega$;
- переход смеси к унарным пределам при $y \rightarrow 0$ и $y \rightarrow 1$;
- выполнение тождеств отклика.

Для смеси дополнительно проверяется симметрия перекрёстного отклика:

$$\partial n_{\text{CO}_2} / \partial (\ln x_{\text{CH}_4}) = \partial n_{\text{CH}_4} / \partial (\ln x_{\text{CO}_2}) = \text{Cov}(i,j).$$

Дополнительный контроль корректности моментов: $\text{Cov}(i,j)^2 \leq \text{Var}(i)\text{Var}(j)$.

Проверка тождества «флуктуация–отклик» выполняется конечной разностью по $\ln x$ с малым фиксированным шагом. Отношение $(\Delta n / \Delta \ln x)$ к соответствующей дисперсии или ковариации должно стремиться к единице при уменьшении шага и служит внутренним паспортом корректности реализации модели.

Приложение С. Расчётный протокол на реальных данных и полный разбор контрольной точки смеси

В приложении приведены два численных протокола, обеспечивающих проверяемость и воспроизводимость результатов раздела 10:

- (1) сводный протокол проверочного расчёта смеси без бинарной подгонки на 15 экспериментальных точках при $T = 298$ К (Таблица С1);
- (2) полный разбор одной контрольной точки смеси через перечисление всех

допустимых микросостояний (i, j) и расчёт статистической суммы, вероятностей и моментов (Таблица С2).

Во всех расчётах используется:

$$R = 0.008314462618 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$T = 298 \text{ К},$$

$$\varphi_{\text{CO}_2} = \varphi_{\text{CH}_4} = 1,$$

$$x_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}(T) \cdot p \cdot y_{\text{CO}_2,\text{eq}},$$

$$x_{\text{CH}_4} = K_{\text{CH}_4}(T) \cdot p \cdot (1 - y_{\text{CO}_2,\text{eq}}),$$

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(E/(R \cdot T)).$$

Для параметров раздела 7 при $T = 298 \text{ К}$ получаются:

$$K_{\text{CO}_2}(298 \text{ К}) = 1057.064215 \text{ 1/МПа},$$

$K_{\text{CH}_4}(298 \text{ К}) = 9.030289549 \text{ 1/МПа}$. Значения K_0 , E и β для РВМ соответствуют табл. 4 Wedler et al.

Таблица С1. Проверочный расчёт смеси CO_2/CH_4 без бинарной подгонки на 15 экспериментальных точках ($T = 298 \text{ К}$)

№	p(МПа)	$y_{\text{CO}_2,\text{nom}}$	$y_{\text{CO}_2,\text{eq}}$	x_{CO_2}	x_{CH_4}	$q_{\text{CO}_2,\text{exp}}$	u_{CO_2}	$q_{\text{CH}_4,\text{exp}}$	u_{CH_4}	z_{CO_2}	z_{CH_4}
1	0.101	0.250	0.008	0.854	0.905	0.629	0.046	0.474	0.135	0.415	0.439
		-0.214	-0.035	-4.65	-0.26						
2	0.251	0.250	0.016	4.245	2.230	1.346	0.069	0.905	0.197	1.454	0.760
		+0.108	-0.145	+1.57	-0.73						
3	0.512	0.250	0.028	15.154	4.494	2.464	0.120	1.302	0.333	2.964	0.871
		+0.500	-0.431	+4.16	-1.29						
4	1.006	0.250	0.051	54.234	8.621	4.035	0.207	1.303	0.568	4.678	0.731
		+0.643	-0.572	+3.11	-1.01						
5	3.005	0.250	0.146	463.766	23.174	6.162	0.567	1.117	1.553	6.890	0.333
		+0.728	-0.784	+1.28	-0.50						
6	0.110	0.500	0.056	6.512	0.938	1.678	0.041	0.420	0.092	2.108	0.302
		+0.430	-0.118	+10.48	-1.28						
7	0.244	0.500	0.090	23.213	2.005	3.248	0.055	0.649	0.136	3.874	0.331
		+0.626	-0.318	+11.37	-2.34						
8	0.500	0.500	0.160	84.565	3.793	5.009	0.081	0.577	0.213	5.556	0.244
		+0.547	-0.333	+6.76	-1.56						
9	0.999	0.500	0.271	286.178	6.576	6.233	0.124	0.232	0.333	6.729	0.150
		+0.496	-0.082	+4.00	-0.25						
10	2.998	0.500	0.419	1327.844	15.729	7.088	0.302	0.724	0.827	7.681	0.087
		+0.593	-0.637	+1.96	-0.77						
11	0.106	0.750	0.234	26.219	0.733	3.631	0.043	0.242	0.067	4.186	0.116
		+0.555	-0.126	+12.91	-1.88						
12	0.260	0.750	0.400	109.935	1.409	5.521	0.049	0.218	0.084	5.969	0.075
		+0.448	-0.143	+9.13	-1.70						
13	0.508	0.750	0.525	281.919	2.179	6.362	0.056	0.062	0.108	6.807	0.051
		+0.445	-0.011	+7.95	-0.10						
14	1.010	0.750	0.639	682.219	3.293	6.866	0.072	0.237	0.166	7.395	0.034
		+0.529	-0.203	+7.35	-1.22						
15	2.997	0.750	0.712	2255.631	7.794	7.582	0.170	0.295	0.453	7.960	0.026
		+0.378	-0.269	+2.23	-0.59						

Примечание: значения p , $y_{\text{CO}_2,\text{eq}}$, $q_{\text{CO}_2,\text{exp}}$, $q_{\text{CH}_4,\text{exp}}$ и стандартные неопределённости u_{CO_2} , u_{CH_4} взяты из табл. 7 (298 К) Wedler et al.; в качестве u_{CO_2} и u_{CH_4} использованы стандартные неопределённости $U_{\text{с,МС}}$. Значения x_{CO_2} и x_{CH_4} рассчитаны по равновесному составу газа $y_{\text{CO}_2,\text{eq}}$ и фиксированным унарным параметрам раздела 7; значения $q_{\text{CO}_2,\text{model}}$ и $q_{\text{CH}_4,\text{model}}$ получены без подгонки бинарных параметров. В столбцах Δq_{CO_2} и Δq_{CH_4} используется определение $\Delta q = q_{\text{model}} - q_{\text{exp}}$.

Таблица С2. Полный разбор контрольной точки смеси: T = 298 K, p = 0.50 МПа, y_CO_{2,eq} = 0.160

Для контрольной точки
 p = 0.50 МПа,
 y_CO_{2,eq} = 0.160,

получаются:
 K_CO₂(298 K) = 1057.064215 1/МПа,
 K_CH₄(298 K) = 9.030289549 1/МПа,
 x_CO₂ = 84.565137,
 x_CH₄ = 3.792722.

Допустимые состояния (i, j) определяются условиями:
 i ≥ 0, j ≥ 0,
 i + j ≤ ω,
 V_free(i, j) = v_c - iβ_CO₂ - jβ_CH₄ > 0.

Для каждого допустимого состояния вычисляются:
 V_free(i, j),
 f(i, j) = [V_free(i, j)/v_c]^(i+j),
 w(i, j) = (x_CO₂^i / i!) · (x_CH₄^j / j!) · f(i, j),
 Z = Σ w(i, j),
 P(i, j) = w(i, j)/Z,
 вклады в моменты i·P и j·P.

Контрольные итоги для этой точки:
 ΣP(i, j) = 1.000000000000,
 n_CO₂ = 8.955847,
 n_CH₄ = 0.394057,
 n_total = 9.349904 ≤ ω = 14,
 q_CO₂ = 5.556261 ммоль/г,
 q_CH₄ = 0.244476 ммоль/г.

i	j	V_free (Å ³)	f(i,j)	w(i,j)	P(i,j)	i·P	j·P
0	0	958.200	1.000000e+00	1.000000e+00	1.000000e+00	3.429267e-10	0.000000e+00
0	1	899.884	9.391401e-01	3.561897e+00	1.221469e-09	1.221469e-09	0.000000e+00
0	2	841.568	7.713759e-01	5.548020e+00	1.902564e-09	3.805128e-09	0.000000e+00
0	3	783.252	5.461803e-01	4.966354e+00	1.703095e-09	5.109286e-09	0.000000e+00
0	4	724.936	3.276227e-01	2.824663e+00	9.686523e-10	3.874609e-09	0.000000e+00
0	5	666.620	1.629712e-01	1.065821e+00	3.654986e-10	1.827493e-09	0.000000e+00
0	6	608.304	6.546166e-02	2.706203e-01	9.280291e-11	5.568175e-10	0.000000e+00
0	7	549.988	2.052482e-02	4.597329e-02	1.576547e-11	1.103583e-10	0.000000e+00
0	8	491.672	4.805676e-03	5.103189e-03	1.750020e-12	1.400016e-11	0.000000e+00
0	9	433.356	7.915855e-04	3.542366e-04	1.214772e-13	1.093295e-12	0.000000e+00
0	10	375.040	8.437509e-05	1.432059e-05	4.910912e-15	4.910912e-14	0.000000e+00
0	11	316.724	5.146037e-06	3.011465e-07	1.032712e-16	3.011465e-07	0.000000e+00

1.135983e-15						
0	12	258.408	1.479781e-07	2.736983e-09	9.385845e-19	0.000000e+00
1.126301e-17						
0	13	200.092	1.435675e-09	7.747088e-12	2.656683e-21	0.000000e+00
3.453688e-20						
0	14	141.776	2.410193e-12	3.523359e-15	1.208254e-24	0.000000e+00
1.691555e-23						
1	0	900.658	9.399478e-01	7.948682e+01	2.725815e-08	2.725815e-08
0.000000e+00						
1	1	842.342	7.727955e-01	2.478603e+02	8.499790e-08	8.499790e-08
8.499790e-08						
1	2	784.026	5.478011e-01	3.331856e+02	1.142582e-07	1.142582e-07
2.285164e-07						
1	3	725.710	3.290241e-01	2.530001e+02	8.676050e-08	8.676050e-08
2.602815e-07						
1	4	667.394	1.639195e-01	1.195129e+02	4.098415e-08	4.098415e-08
1.639366e-07						
1	5	609.078	6.596301e-02	3.648089e+01	1.251027e-08	1.251027e-08
6.255135e-08						
1	6	550.762	2.072787e-02	7.246349e+00	2.484967e-09	2.484967e-09
1.490980e-08						
1	7	492.446	4.866532e-03	9.218010e-01	3.161102e-10	3.161102e-10
2.212771e-09						
1	8	434.130	8.044012e-04	7.223559e-02	2.477151e-11	2.477151e-11
1.981721e-10						
1	9	375.814	8.613266e-05	3.259529e-03	1.117780e-12	1.117780e-12
1.006002e-11						
1	10	317.498	5.286072e-06	7.587018e-05	2.601791e-14	2.601791e-14
2.601791e-13						
1	11	259.182	1.533854e-07	7.590674e-07	2.603044e-16	2.603044e-16
2.863349e-15						
1	12	200.866	1.509571e-09	2.361127e-09	8.096936e-19	8.096936e-19
9.716323e-18						
1	13	142.550	2.601086e-12	1.186939e-12	4.070330e-22	4.070330e-22
5.291429e-21						
2	0	843.116	7.742163e-01	2.768312e+03	9.493281e-07	2.393763e-06
0.000000e+00						
2	1	784.800	5.494251e-01	7.450959e+03	2.555133e-06	5.110265e-06
2.555133e-06						
2	2	726.484	3.304301e-01	8.497755e+03	2.914107e-06	5.828214e-06
5.828214e-06						
2	3	668.168	1.648722e-01	5.360458e+03	1.838244e-06	3.676488e-06
5.514732e-06						
2	4	609.852	6.646756e-02	2.049062e+03	7.026780e-07	1.405356e-06
2.810712e-06						
2	5	551.536	2.093263e-02	4.894972e+02	1.678616e-07	3.357233e-07
8.393082e-07						
2	6	493.220	4.928061e-03	7.284540e+01	2.498063e-08	4.996126e-08
1.498838e-07						
2	7	434.904	8.174009e-04	6.546574e+00	2.244995e-09	4.489990e-09
1.571496e-08						
2	8	376.588	8.792312e-05	3.338436e-01	1.144839e-10	2.289677e-10
9.158710e-10						
2	9	318.272	5.429564e-06	8.687870e-03	2.979302e-12	5.958605e-12
2.681372e-11						
2	10	259.956	1.589733e-07	9.647694e-05	3.308452e-14	6.616903e-14
3.308452e-13						
2	11	201.640	1.586963e-09	3.320660e-07	1.138743e-16	2.277486e-16
1.252617e-15						

2	12	143.324	2.805941e-12	1.855692e-10	6.363663e-20	1.272733e-19
		7.636396e-19				
3	0	785.574	5.510523e-01	5.554125e+04	1.904658e-05	5.713973e-05
		0.000000e+00				
3	1	727.258	3.318405e-01	1.268537e+05	4.350152e-05	1.305046e-04
		4.350152e-05				
3	2	668.942	1.658294e-01	1.202143e+05	4.122470e-05	1.236741e-04
		8.244940e-05				
3	3	610.626	6.697531e-02	6.138174e+04	2.104944e-05	6.314831e-05
		6.314831e-05				
3	4	552.310	2.113913e-02	1.836972e+04	6.299468e-06	1.889841e-05
		2.519787e-05				
3	5	493.994	4.990270e-03	3.289429e+03	1.128033e-06	3.384099e-06
		5.640164e-06				
3	6	435.678	8.305871e-04	3.460838e+02	1.186814e-07	3.560441e-07
		7.120883e-07				
3	7	377.362	8.974701e-05	2.026138e+01	6.948168e-09	2.084450e-08
		4.863718e-08				
3	8	319.046	5.576587e-06	5.968683e-01	2.046821e-10	6.140462e-10
		1.637457e-09				
3	9	260.730	1.647472e-07	7.430817e-03	2.548225e-12	7.644676e-12
		2.293403e-11				
3	10	202.414	1.668003e-09	2.853425e-05	9.785154e-15	2.935546e-14
		9.785154e-14				
3	11	144.098	3.025694e-12	1.784649e-08	6.120037e-18	1.836011e-17
		6.732040e-17				
4	0	728.032	3.332554e-01	7.101194e+05	2.435189e-04	9.740756e-04
		0.000000e+00				
4	1	669.716	1.667910e-01	1.347962e+06	4.622522e-04	1.849009e-03
		4.622522e-04				
4	2	611.400	6.748630e-02	1.034289e+06	3.546852e-04	1.418741e-03
		7.093703e-04				
4	3	553.084	2.134738e-02	4.136189e+05	1.418409e-04	5.673638e-04
		4.255228e-04				
4	4	494.768	5.053165e-03	9.283469e+04	3.183549e-05	1.273420e-04
		1.273420e-04				
4	5	436.452	8.439620e-04	1.176117e+04	4.033220e-06	1.613288e-05
		2.016610e-05				
4	6	378.136	9.160488e-05	8.069490e+02	2.767243e-07	1.106897e-06
		1.660346e-06				
4	7	319.820	5.727221e-06	2.733533e+01	9.374016e-09	3.749606e-08
		6.561811e-08				
4	8	261.504	1.707128e-07	3.862846e-01	1.324673e-10	5.298692e-10
		1.059738e-09				
4	9	203.188	1.752849e-09	1.671454e-03	5.731861e-13	2.292745e-12
		5.158675e-12				
4	10	144.872	3.261340e-12	1.179497e-06	4.044810e-16	1.617924e-15
		4.044810e-15				
5	0	670.490	1.677570e-01	6.045834e+06	2.073278e-03	1.036639e-02
		0.000000e+00				
5	1	612.174	6.800053e-02	9.294773e+06	3.187426e-03	1.593713e-02
		3.187426e-03				
5	2	553.858	2.155737e-02	5.587832e+06	1.057953e-02	5.289766e-02
		2.115906e-02				
5	3	495.542	5.116753e-03	1.676763e+06	5.750067e-04	2.875033e-03
		1.725020e-03				
5	4	437.226	8.575280e-04	2.664505e+05	9.137297e-05	4.568649e-04
		3.654919e-04				
5	5	378.910	9.349729e-05	2.203678e+04	7.557000e-06	3.778500e-05

3.778500e-05						
6	0	612.948	6.851802e-02	3.480330e+07	1.193498e-02	7.160988e-02
0.000000e+00						
6	1	554.632	2.176914e-02	4.193802e+07	1.438167e-02	8.628999e-02
1.438167e-02						
6	2	496.316	5.181039e-03	1.892799e+07	6.490912e-03	3.894547e-02
1.298182e-02						
6	3	438.000	8.712875e-04	4.024193e+06	1.380003e-03	8.280019e-03
4.140009e-03						
6	4	379.684	9.542481e-05	4.178973e+05	1.433081e-04	8.598488e-04
5.732325e-04						
6	5	321.368	6.039641e-06	2.006321e+04	6.880209e-06	4.128125e-05
3.440104e-05						
6	6	263.052	1.832421e-07	3.847816e+02	1.319519e-07	7.917112e-07
7.917112e-07						
6	7	204.736	1.934615e-09	2.201083e+00	7.548102e-10	4.528861e-09
5.283672e-09						
6	8	146.420	3.784594e-12	2.041372e-03	7.000409e-13	4.200246e-12
5.600327e-12						
7	0	555.406	2.198269e-02	1.348931e+08	4.625845e-02	3.238091e-01
0.000000e+00						
7	1	497.090	5.246031e-03	1.220930e+08	4.186895e-02	2.930827e-01
4.186895e-02						
7	2	438.774	8.852429e-04	3.907000e+07	1.339814e-02	9.378701e-02
2.679629e-02						
7	3	380.458	9.738802e-05	5.433956e+06	1.863449e-03	1.304414e-02
5.590346e-03						
7	4	322.142	6.201590e-06	3.280988e+05	1.125138e-04	7.875968e-04
4.500553e-04						
7	5	263.826	1.898179e-07	7.617626e+03	2.612287e-06	1.828601e-05
1.306144e-05						
7	6	205.510	2.031881e-09	5.154429e+01	1.767591e-08	1.237314e-07
1.060555e-07						
7	7	147.194	4.074508e-12	5.600288e-02	1.920488e-11	1.344342e-10
1.344342e-10						
8	0	497.864	5.311736e-03	3.445457e+08	1.181539e-01	9.452312e-01
0.000000e+00						
8	1	439.548	8.993967e-04	2.212649e+08	7.587765e-02	6.070212e-01
7.587765e-02						
8	2	381.232	9.938751e-05	4.636754e+07	1.590067e-02	1.272053e-01
3.180134e-02						
9	0	440.322	9.137512e-04	5.569127e+08	1.909802e-01	1.718822e+00
0.000000e+00						
9	1	382.006	1.014239e-04	2.344501e+08	8.039918e-02	7.235926e-01
8.039918e-02						
9	2	323.690	6.537388e-06	2.865731e+07	9.827356e-03	8.844620e-02
1.965471e-02						
9	3	265.374	2.036228e-07	1.128463e+06	3.869800e-04	3.482820e-03
1.160940e-03						
9	4	207.058	2.240093e-09	1.177112e+04	4.036632e-06	3.632968e-05
1.614653e-05						
9	5	148.742	4.717200e-12	1.880256e+01	6.447901e-09	5.803111e-08
3.223950e-08						
10	0	382.780	1.034977e-04	5.334347e+08	1.829290e-01	1.829290e+00
0.000000e+00						
10	1	324.464	6.711411e-06	1.311944e+08	4.499007e-02	4.499007e-01
4.499007e-02						
10	2	266.148	2.108650e-07	7.816763e+06	2.680577e-03	2.680577e-02
5.361153e-03						

10	3	207.832	2.351426e-09	1.102005e+05	3.779068e-05	3.779068e-04
		1.133720e-04				
10	4	149.516	5.072722e-12	2.254157e+02	7.730107e-08	7.730107e-07
		3.092043e-07				
11	0	325.238	6.889636e-06	2.729892e+08	9.361528e-02	1.029768e+00
		0.000000e+00				
11	1	266.922	2.183426e-07	3.281245e+07	1.125226e-02	1.237749e-01
		1.125226e-02				
11	2	208.606	2.467847e-09	7.032979e+05	2.411796e-04	2.652976e-03
		4.823592e-04				
11	3	150.290	5.452992e-12	1.964652e+03	6.737317e-07	7.411049e-06
		2.021195e-06				
12	0	267.696	2.260625e-07	6.312304e+07	2.164657e-02	2.597589e-01
		0.000000e+00				
12	1	209.380	2.589568e-09	2.742443e+06	9.404570e-04	1.128548e-02
		9.404570e-04				
12	2	151.064	5.859592e-12	1.176789e+04	4.035524e-06	4.842629e-05
		8.071048e-06				
13	0	210.154	2.716811e-09	4.934768e+06	1.692264e-03	2.199943e-02
		0.000000e+00				
13	1	151.838	6.294197e-12	4.336093e+04	1.486962e-05	1.933051e-04
		1.486962e-05				
14	0	152.612	6.758577e-12	7.415252e+04	2.542888e-05	3.560043e-04
		0.000000e+00				

Входные бинарные точки при 298 К и их стандартные неопределённости взяты из табл. 7 Wedler et al.; используемые унарные PBM-параметры соответствуют табл. 4 той же работы.

Чувствительность расчёта к замене $y_{\text{CO}_2,\text{eq}}$ на $y_{\text{CO}_2,\text{nom}}$

Для контрольной точки $T = 298 \text{ K}$, $p = 0.50 \text{ МПа}$ выполнено дополнительное сопоставление двух постановок:

- (1) расчёт при экспериментально заданном равновесном составе газа $y_{\text{CO}_2,\text{eq}} = 0.160$;
- (2) расчёт при номинальном составе $y_{\text{CO}_2,\text{nom}} = 0.250$ при том же давлении и той же температуре.

Используются те же унарные параметры, что и в основном тексте: $K_{\text{CO}_2}(298) = 1057.064214932 \text{ МПа}^{-1}$, $K_{\text{CH}_4}(298) = 9.03028954870 \text{ МПа}^{-1}$, режим $\varphi = 1$.

1. Расчёт при $y_{\text{CO}_2,\text{eq}} = 0.160$: $x_{\text{CO}_2} = 84.5651371946$, $x_{\text{CH}_4} = 3.79272161045$, $q_{\text{CO}_2,\text{model}} = 5.55626073189 \text{ ммоль/г}$, $q_{\text{CH}_4,\text{model}} = 0.244475534201 \text{ ммоль/г}$.

2. Расчёт при $y_{\text{CO}_2,\text{nom}} = 0.250$: $x_{\text{CO}_2} = 132.133026867$, $x_{\text{CH}_4} = 3.38635858076$, $q_{\text{CO}_2,\text{model}} = 6.08181248302 \text{ ммоль/г}$, $q_{\text{CH}_4,\text{model}} = 0.152389452195 \text{ ммоль/г}$.

Разница между двумя расчётами на одной и той же точке по p и T составляет: $\Delta q_{\text{CO}_2} = +0.525551751136 \text{ ммоль/г}$, $\Delta q_{\text{CH}_4} = -0.092086082005 \text{ ммоль/г}$.

Для реальной экспериментальной строки Таблицы С1 при $p = 0.500 \text{ МПа}$, $y_{\text{CO}_2,\text{nom}} = 0.50$ и $y_{\text{CO}_2,\text{eq}} = 0.160$ приведены значения $q_{\text{CO}_2,\text{exp}} = 5.009 \text{ ммоль/г}$, $q_{\text{CH}_4,\text{exp}} = 0.577 \text{ ммоль/г}$.

Следовательно, расчёт при экспериментальном $y_{\text{CO}_2,\text{eq}}$ даёт для этой строки: $\Delta q_{\text{CO}_2} = +0.547260731889 \text{ ммоль/г}$, $\Delta q_{\text{CH}_4} = -0.332524465799 \text{ ммоль/г}$,

что совпадает с основной таблицей. Подстановка же номинального состава вместо равновесного приводит к дополнительному заметному смещению. Поэтому бинарную часть настоящей работы корректно трактовать не как полностью слепое предсказание, а как проверочный расчёт без бинарной подгонки при экспериментально заданном равновесном состоянии смеси.

Список литературы

1. Wedler, C.; Ferre, A.; Azzan, H.; Danaci, D.; Petit, C.; Pini, R. Binary Adsorption Equilibria of Three CO₂ + CH₄ Mixtures on NIST Reference Zeolite Y (RM 8850) at Temperatures from 298 to 353 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.

© 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