

Клеточная модель адсорбции в микропорах. Часть 5: Давление кроссовера  $P^*$ , учёт фугасности и выбор режима регенерации

#### Аннотация

Энергозатраты на регенерацию адсорбента остаются главным ограничением для масштабирования улавливания  $\text{CO}_2$ . Давление десорбции в циклах VSA/VPСА обычно выбирают эмпирически; феноменологические изотермы не дают строгого термодинамического критерия выбора рабочего диапазона.

В работе предложен такой критерий – давление кроссовера  $P^*$ . Из тождества флуктуация–отклик  $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$  следует, что максимум дисперсии заполнения задаёт область наибольшей чувствительности адсорбента к изменению внешних условий. Давление, при котором этот максимум достигается, и есть  $P^*$ . Диапазон десорбции задаётся в окрестности  $P^*$ , а не выбирается как произвольно глубокий вакуум.  $P^*$  рассчитывается из унарных изотерм  $\text{CO}_2$  и не требует моделирования цикла.

В отличие от Частей 1–4, где использовалось приближение идеального газа ( $\phi = 1$ ), здесь параметризация выполнена с учётом фугасности по уравнению состояния Пенга–Робинсона. Параметры  $K_0$ ,  $E_{\text{ads}}$  и  $\beta$ , полученные в фугасностном протоколе, образуют другой согласованный набор, не переносимый напрямую из режима  $\phi = 1$ . Параметризация выполнена для двух репрезентативных адсорбентов: цеолита 13X и Mg-MOF-74. Для 298 К получены:  $P^* = 0.1618$  МПа для 13X (кроссовер выше атмосферного давления – режим сброса давления) и  $P^* = 0.0347$  МПа для Mg-MOF-74 (кроссовер в субатмосферной области – вакуумная регенерация). Выполнен диагностический расчёт вакуумной нагрузки для сравнения режимов глубокой и кроссовер-ориентированной регенерации.

Бинарная задача  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  для режима прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха рассматривается как постановка следующего этапа; прямая экспериментальная верификация при 400 rрт в данную работу не включается.

Место в цикле: работа развивает инженерные приложения клеточной статистической модели, обоснованной в работах [Ч.1]–[Ч.4], и вводит давление кроссовера  $P^*$  как термодинамический критерий первого уровня для выбора режима регенерации при прямом захвате  $\text{CO}_2$  из воздуха. Систематический анализ десяти материалов по этому критерию выполнен в работе [Ч.6].

#### 1. Введение

Прямой захват  $\text{CO}_2$  из атмосферного воздуха (DAC, от англ. direct air capture) рассматривается как один из ключевых элементов климатических стратегий, однако высокая стоимость процесса по-прежнему сдерживает его промышленное развитие. В адсорбционных схемах существенная доля затрат связана с регенерацией сорбента – понижением давления, нагревом, продувкой и сопутствующими потерями. На практике режим десорбции чаще всего выбирают эмпирически: давление регенерации задают либо «достаточно низким», либо подбирают по результатам комплексного моделирования конкретной установки. При этом сам материал обычно описывается феноменологическими изотермами (Лэнгмюр, Тот, Сипс), которые удобны для аппроксимации, но не задают микроскопической структуры заполнения и не дают строгой термодинамической величины, указывающей, где именно материал наиболее чувствителен к изменению внешних условий.

Постановка клеточной модели (ансамбль независимых клеток конечной вместимости, конфигурационное ограничение свободного объёма, конечная статсумма) подробно

изложена в Частях 1–3. Точка кроссовера – максимум дисперсии заполнения – рассматривается как термодинамический ориентир для выбора диапазона регенерации. Вблизи неё отклик максимален: изменение давления даёт наибольшее изменение загрузки на единицу воздействия. Такой подход заменяет эвристическое правило «чем глубже вакуум, тем лучше» на критерий, зависящий от структуры конкретного материала.

В качестве демонстрации выбраны два широко обсуждаемых адсорбента  $\text{CO}_2$  – цеолит 13X и Mg-MOF-74. Первый представляет классический промышленный ориентир, второй – представитель высокоёмких MOF-материалов. По опубликованным унарным изотермам  $\text{CO}_2$  при нескольких температурах выполняется параметризация клеточной модели с учётом фугасности (через уравнение состояния Пенга–Робинсона). Затем рассчитываются точки кроссовера  $P^*$  при 298 К, сравниваются режимы регенерации и анализируется влияние выбора давления десорбции на диагностическую вакуумную метрику первого уровня.

Отдельного комментария требует разбавленная смесь  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Для режима прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха именно в этой области особенно важны корректные предсказания, поскольку низкодавленческий захват определяется уже не общей ёмкостью адсорбента, а поведением самого начального участка изотермы и характерным масштабом отклика. В клеточной модели этот масштаб задаётся давлением кроссовера  $P^*$ , а конфигурационное ограничение заполнения учитывается через параметр исключённого объёма  $\beta$ . Прямая бинарная верификация в режиме 400 ppm в данную работу не включается и рассматривается как отдельная задача следующего этапа.

Цель работы – показать, что клеточная статистическая модель работает не только как способ аппроксимации изотерм, но и как практический инструмент проектирования. Она даёт вычислимый термодинамический параметр материала – кроссовер  $P^*$ , который можно использовать для выбора режима регенерации и предварительного ранжирования материалов в задачах улавливания  $\text{CO}_2$ .

## 2. Теоретические основы

### 2.1. Клеточная статистическая модель унарной адсорбции

Рассматривается ансамбль независимых одинаковых клеток объёма  $v_c$ . В унарном случае микросостояние клетки характеризуется числом молекул  $i = 0, 1, \dots, \omega$ , где  $\omega$  – структурная вместимость клетки. Допустимость состояния дополнительно ограничивается условием положительности свободного объёма:

$$1) V_{\text{free}}(i) = v_c - i \cdot \beta > 0,$$

где  $\beta$  – эффективный исключённый объём на одну молекулу внутри клетки. Параметр  $\beta$  агрегирует геометрические ограничения размещения и конфигурационную взаимную исключаемость.

Статистический вес состояния  $i$  задаётся выражением

$$2) w_i(x) = (x^i / i!) \cdot (1 - i \cdot \beta / v_c)^i,$$

Это выражение удобно читать так: множитель  $x^i / i!$  задаёт обычный статистический вклад состояния с  $i$  молекулами, а множитель  $(1 - i \cdot \beta / v_c)^i$  описывает сокращение доступного свободного объёма по мере роста заполнения. Поэтому большие  $i$  становятся всё менее вероятными не из-за внешнего ограничения, а как внутреннее следствие геометрии клетки.

Если  $i \cdot \beta < v_c$ , то  $w_i(x)$  задаётся формулой (2); в противном случае  $w_i(x) = 0$ .

Здесь  $x$  – безразмерная активность,  $i!$  учитывает неразличимость молекул, а множитель  $(1 - i\beta / v_c)^i$  описывает свободнообъемное конфигурационное подавление многократной загрузки.

Максимально допустимое заполнение клетки определяется как

$$3) i_{\max} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \varepsilon)/\beta)),$$

где  $\varepsilon$  – малое положительное число, введённое для обеспечения строгой положительности  $V_{\text{free}}(i) > 0$  в численной реализации. В расчётах используется  $\varepsilon = 10^{-12} \cdot v_c$ .

Статистическая сумма клетки:

$$4) Z(x) = \sum_{i=0..i_{\max}} w_i(x).$$

Вероятность состояния  $i$ :

$$5) P_i(x) = w_i(x) / Z(x).$$

Среднее заполнение и дисперсия:

$$6) n(x) = \sum_{i=0..i_{\max}} i \cdot P_i(x),$$

$$7) \text{Var}(x) = \sum_{i=0..i_{\max}} i^2 \cdot P_i(x) - n(x)^2.$$

Для устойчивых вычислений при больших  $x$  веса удобно рассчитывать в логарифмической форме:

$$8) \ln w_i(x) = i \cdot \ln x - \ln(i!) + i \cdot \ln(1 - i\beta/v_c),$$

после чего применяется стандартная схема нормировки с вычитанием максимального значения  $\ln w_i$ .

## 2.2. Активность и температурная зависимость

В работе используется активность на основе фугасности:

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

где  $f(p, T)$  – фугасность  $\text{CO}_2$  (в МПа), а  $K(T)$  имеет размерность 1/МПа, так что  $x$  – безразмерная величина.

Температурная зависимость коэффициента сродства задаётся в форме

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

где  $K_0$  – предэкспонента (1/МПа),  $E$  – параметр энергии сродства (кДж/моль),  $R = 0.008314462618$  кДж/(моль·К). В принятой конвенции  $E > 0$  соответствует росту  $K(T)$  при снижении температуры, что согласуется с экзотермическим характером адсорбции  $\text{CO}_2$ .

Предупреждение о переносе параметров. Перед подстановкой  $K_0$  и  $E$  из любого внешнего источника проверьте знаковую конвенцию: если источник использует форму  $K(T) = K_0 \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$ , то здесь принимается  $E = E'$  (число уже положительное, знак уже учтён формой уравнения). Контрольный тест:  $K(298 \text{ K}) > K(333 \text{ K})$  при  $E > 0$ .

### 2.3. Тождество флуктуация–отклик и точка кроссовера

Для конечной статистической суммы выполняется тождество

$$d n / d(\ln x) = \text{Var}(x).$$

Из этого непосредственно следует:

изотерма монотонна, поскольку  $\text{Var}(x) \geq 0$ ;

максимум  $\text{Var}(x)$  соответствует максимуму отклика  $n(x)$  по  $\ln x$ ;

точка максимума задаёт область наибольшей чувствительности материала к изменению внешних условий.

Далее точкой кроссовера называется такое давление  $P^*$  (при фиксированной температуре  $T$ ), при котором дисперсия  $\text{Var}(p)$  достигает максимума.

$P^*$  не является «абсолютно оптимальным давлением цикла» в произвольной расчётной модели процесса.

### 2.4. Пересчёт к абсолютной адсорбции

Число клеток на грамм сорбента:

$$N_{\text{cells}} = v_{\text{mi}} / (v_{\text{c}} \cdot 10^{-24}),$$

где  $v_{\text{mi}}$  – микропоровый объём ( $\text{см}^3/\text{г}$ ),  $v_{\text{c}}$  – объём клетки ( $\text{Å}^3$ ), а  $1 \text{ Å}^3 = 10^{-24} \text{ см}^3$ .

Коэффициент пересчёта в ммоль/г:

$$C_{\text{mmol}} = 1000 \cdot N_{\text{cells}} / N_{\text{A}},$$

где  $N_{\text{A}} = 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Тогда абсолютная адсорбция выражается как

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

Таким образом, клеточная модель задаёт не только изотерму  $q_{\text{abs}}(p,T)$ , но и внутренние статистические характеристики заполнения (в частности,  $\text{Var}$  и положение кроссовера  $P^*$ ), которые далее используются как термодинамические ориентиры при выборе режима регенерации.

## 3. Учёт неидеальности газовой фазы

### 3.1. Фугасность $\text{CO}_2$

Для корректного описания изотерм в диапазоне давлений, используемом при параметризации (до нескольких мегапаскалей), давление  $p$  заменяется фугасностью:

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

где  $\varphi(p,T)$  – коэффициент фугасности  $\text{CO}_2$ .

Коэффициент фугасности  $\varphi(p,T)$  рассчитывается по уравнению состояния Пенга–Робинсона. В настоящей работе используется согласованный набор критических параметров  $\text{CO}_2$ :

$$T_c = 304.128 \text{ K},$$

$$P_c = 7.377 \text{ МПа},$$

$$\omega_{ac} = 0.224.$$

Вычисление выполняется стандартным образом:

1. по  $(T, p)$  рассчитываются параметры уравнения Пенга–Робинсона;
2. решается кубическое уравнение относительно коэффициента сжимаемости  $Z$ ;
3. выбирается газовый корень  $Z$  (для газовой фазы);
4. по  $Z$  рассчитывается  $\varphi(p,T)$ ;
5. определяется фугасность  $f = \varphi \cdot p$ ;
6. затем вычисляется активность  $x = K(T) \cdot f$ .

Для воспроизводимости в численной реализации используются стандартные безразмерные параметры Пенга–Робинсона:

$$A = a(T) \cdot p / (R^2 \cdot T^2),$$

$$B = b \cdot p / (R \cdot T),$$

где  $a(T)$  и  $b$  – параметры уравнения состояния, а  $R$  берётся в единицах, согласованных с используемыми единицами давления и объёма.

Коэффициент фугасности вычисляется по стандартному выражению Пенга–Робинсона для газовой фазы:

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln(Z - B) - [A / (2 \cdot \sqrt{2} \cdot B)] \cdot \ln[(Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B) / (Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B)].$$

Численные значения  $\varphi$  для  $\text{CO}_2$  по Пенгу–Робинсону при согласованном наборе параметров ( $T_c = 304.128 \text{ K}$ ,  $P_c = 7.377 \text{ МПа}$ ,  $\omega_{ac} = 0.224$ ; газовый корень  $Z$ ). При  $T = 298 \text{ K}$ :  $\varphi(0.1 \text{ МПа}) = 0.994535$ ,  $\varphi(0.5 \text{ МПа}) = 0.972827$ ,  $\varphi(1.0 \text{ МПа}) = 0.946015$ ,  $\varphi(3.0 \text{ МПа}) = 0.841897$ ,  $\varphi(5.0 \text{ МПа}) = 0.740914$ . При  $T = 323 \text{ K}$ :  $\varphi(3.0 \text{ МПа}) = 0.876847$ . На малых давлениях отклонение  $\varphi$  от 1 мало, поэтому в DAC-режиме ( $p_{\text{CO}_2} \sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}$ ) приближение  $\varphi \approx 1$  практически точно. При  $p \geq 0.5 \text{ МПа}$  вклад неидеальности становится заметным, и фугасностный протокол следует использовать обязательно.

Использование фугасности не меняет структуру статистических весов клеточной модели и не влияет на доказанные тождества (в частности, тождество флуктуация–отклик), но существенно для количественной точности параметризации при повышенных давлениях.

### 3.2. Замечание о низких давлениях (режим прямого захвата $\text{CO}_2$ из воздуха)

В режиме прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха (парциальное давление  $\text{CO}_2$  порядка  $10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ МПа}$ ) отклонения от идеальности для  $\text{CO}_2$  малы, и в первом приближении  $\varphi \approx 1$ , так что  $f \approx p$ . Тем не менее во всей работе используется единый протокол через фугасность  $f$ , чтобы:

не смешивать режимы  $p$  и  $f$  в разных частях расчёта;

обеспечить корректную переносимость параметров  $K_0$ ,  $E$ ,  $\beta$  между низко- и высокодавленческими областями;

сохранить единый термодинамический масштаб активности  $x = K(T) \cdot f$ .

#### 4. Материалы и данные

##### 4.1. Выбор материалов

Для демонстрационного прикладного расчёта выбраны два репрезентативных адсорбента CO<sub>2</sub>:

###### 1. Цеолит 13X

Классический промышленный сорбент для CO<sub>2</sub>, широко используемый в адсорбционных процессах. Для него существует устойчивая экспериментальная база унарных изотерм при нескольких температурах и в широком диапазоне давлений.

###### 2. Mg-MOF-74

Представитель MOF-материалов с высокой ёмкостью по CO<sub>2</sub> и выраженным взаимодействием с молекулой CO<sub>2</sub>. Этот материал удобен как контрастный пример по отношению к цеолитам.

Такой выбор позволяет сопоставить поведение двух классов материалов с различной термодинамикой адсорбции и разной структурой порового пространства.

##### 4.2. Источники унарных изотерм CO<sub>2</sub>

Использованы опубликованные данные по унарной адсорбции CO<sub>2</sub>:

Цеолит 13X: Cavenati et al. (2004), изотермы CO<sub>2</sub> при 298, 308 и 323 К, диапазон давлений примерно 0.01–5 МПа.

Mg-MOF-74: Mason J. A., Sumida K., Herm Z. R., Krishna R., Long J. R. (Energy & Environmental Science, 2011), унарные изотермы CO<sub>2</sub> при 278, 298 и 318 К. Табличные значения  $q_{\text{exp}}$  использованы из опубликованных данных этой работы; для точек без явно указанной неопределённости принято  $u = 0.05 \cdot q_{\text{exp}}$ .

В расчётах используются табличные значения абсолютной адсорбции  $q_{\text{exp}}$ . Если исходные данные в источнике представлены не в форме абсолютной адсорбции, используется единый протокол пересчёта к абсолютной адсорбции с явным указанием применённых формул и параметров. Использованы табличные значения  $q_{\text{exp}}$  в согласованном формате.

Для точек, где в источнике не указана экспериментальная неопределённость, стандартная неопределённость принимается по правилу:

$$u = 0.05 \cdot q_{\text{exp}}$$

Это допущение используется единообразно для взвешенной параметризации и сравнительной оценки качества подгонки.

##### 4.3. Структурные параметры

###### 4.3.1. Цеолит 13X (структура FAU)

Для цеолита 13X приняты следующие структурные параметры:

объём элементарной ячейки:  $3702 \text{ \AA}^3$ ,

число сверхполостей (supercages) на элементарную ячейку: 8,

объём одной клетки:

$$v_c = 3702 / 8 = 462.75 \text{ \AA}^3,$$

микропоровый объём:  $v_{mi} = 0.35 \text{ см}^3/\text{г}$ ,

Вместимость клетки и фактически активная граница заполнения. Структурный параметр  $\omega$  задаёт верхнюю геометрическую границу числа молекул в клетке. Принято  $\omega = 14$  как консервативная верхняя граница (аналогично параметризации NaY в Частях 1–3 цикла). Однако при  $\beta = 61.11 \text{ \AA}^3$  и  $v_c = 462.75 \text{ \AA}^3$  фактически активной верхней границей является:

$$i_{max} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \epsilon)/\beta)) = \min(14, \text{floor}(462.75/61.11)) = \min(14, 7) = 7.$$

Таким образом, параметр  $\omega = 14$  является неактивным: ограничение накладываемое конфигурационным условием  $V_{free}(i) > 0$ , а не структурной границей  $\omega$ . Физически это означает, что  $\beta$  выбран достаточно большим, чтобы 8-я и последующие молекулы вытесняли весь свободный объём клетки. Именно  $i_{max} = 7$  используется во всех расчётах статистической суммы, дисперсии  $\text{Var}(x)$  и положения кроссовера  $P^*$ . Предельная адсорбция модели составляет  $q_{max} = C_{mmol} \cdot 7$ , а не  $C_{mmol} \cdot 14$ .

#### 4.3.2. Mg-MOF-74

Для Mg-MOF-74 в рамках клеточной модели вводится эффективный объём расчётной клетки, оценённый по геометрии канала:

характерный диаметр канала: около  $11 \text{ \AA}$ ,

длина элементарного сегмента: около  $6.8 \text{ \AA}$ ,

эффективный объём клетки:  $v_c \approx 646 \text{ \AA}^3$ ,

микропоровый объём:  $v_{mi} = 0.46 \text{ см}^3/\text{г}$ ,

номинальная структурная вместимость:

$$\omega = \text{floor}(v_c / \beta_{ref}) = \text{floor}(646 / 50) = 12,$$

где  $\beta_{ref} = 50 \text{ \AA}^3$  – консервативная оценка исключённого объёма одной молекулы  $\text{CO}_2$  в канале Mg-MOF-74. Для каналобразной геометрии MOF-74 принята меньшая величина по сравнению с оценкой для сверхполостей NaY, где использовалась  $\beta_{vdW} \approx 70 \text{ \AA}^3$  (работа [Ч.1]). При подобранном значении  $\beta = 68.42 \text{ \AA}^3$  фактически активная граница составляет  $i_{max} = \min(12, \text{floor}(646/68.42)) = \min(12, 9) = 9$ ; именно это значение используется во всех расчётах статистической суммы, а  $\omega = 12$  является неактивным ограничением.

Параметр  $v_c$  для Mg-MOF-74 в данной постановке является эффективной расчётной характеристикой, используемой для параметризации клеточной модели. Его влияние на положение кроссовера и расчётные метрики должно быть дополнительно проверено в анализе чувствительности.

#### 4.3.3. Коэффициент пересчёта $C_{mmol}$

Коэффициент пересчёта из среднего заполнения клетки  $n(x)$  в абсолютную адсорбцию  $q_{abs}$  вычисляется по формуле раздела 2.4 через число клеток на грамм сорбента:

$$N_{cells} = v_{mi} / (v_c \cdot 10^{-24}),$$

$$C_{mmol} = 1000 \cdot N_{cells} / N_A.$$

С учётом принятых  $v_c$  и  $v_{mi}$  получаем:

Для цеолита 13X:

$$N_{cells} = 0.35 / (462.75 \cdot 10^{-24}) = 7.56 \cdot 10^{20} \text{ клеток/г},$$

$$C_{mmol} = 1000 \cdot (7.56 \cdot 10^{20}) / (6.02214076 \cdot 10^{23}) = 1.256 \text{ ммоль/г}$$

на 1 молекулу/клетку.

Для Mg-MOF-74:

$$N_{cells} = 0.46 / (646 \cdot 10^{-24}) = 7.12 \cdot 10^{20} \text{ клеток/г},$$

$$C_{mmol} = 1000 \cdot (7.12 \cdot 10^{20}) / (6.02214076 \cdot 10^{23}) = 1.182 \text{ ммоль/г}$$

на 1 молекулу/клетку.

Полученные значения  $C_{mmol}$  используются во всех последующих расчётах абсолютной адсорбции, рабочих ёмкостей и энергетических метрик.

#### 4.4. Замечание о согласованности масштабов (важно для последующих разделов)

Поскольку  $C_{mmol}$  задаёт масштаб пересчёта из  $n(x)$  в  $q_{abs}$ , его значения напрямую влияют на:

параметры подгонки ( $K_0$ ,  $E$ ,  $\beta$ ) при параметризации по  $q_{exp}$ ,

расчётные значения абсолютной адсорбции  $q_{abs}$  и низкодавленческие равновесные загрузки,

диагностические энергетические метрики раздела регенерации.

Поэтому после принятия значений  $C_{mmol}$ , приведённых в разделе 4.3.3, все численные результаты разделов параметризации, кроссовера и энергетического сравнения должны быть рассчитаны в согласованном масштабе.

## 5. Параметризация модели и численный протокол

### 5.1. Подгоняемые параметры

Для каждого материала подгоняются три параметра клеточной модели:

$K_0$  (1/МПа),

$E$  (кДж/моль),

$\beta$  (Å<sup>3</sup>).

Структурные параметры  $v_c$ ,  $v_{mi}$  и  $\omega$  фиксируются независимо (раздел 4) и в процедуре оптимизации не изменяются.

Для обеспечения физической осмысленности решений используются ограничения:

$$K_0 > 0,$$

$$E > 0,$$

$$0 < \beta < v_{c.}$$

В численной реализации допускается оптимизация по преобразованным переменным (например,  $\ln K_0$ ) для повышения устойчивости.

## 5.2. Целевая функция

Параметризация выполняется методом взвешенных наименьших квадратов:

$$S(K_0, E, \beta) = \sum_j [ (q_{\text{model},j} - q_{\text{exp},j})^2 / u_j^2 ],$$

где:

$q_{\text{model},j} = q_{\text{abs}}(p_j, T_j)$  – расчёт по клеточной модели,

$q_{\text{exp},j}$  – экспериментальное значение адсорбции,

$u_j$  – стандартная неопределённость (для точек без явной оценки принято  $u_j = 0.05 \cdot q_{\text{exp},j}$ ).

Во всех расчётах используется единый протокол:

входная переменная – фугасность  $f(p, T)$ , а не давление  $p$ ;

для всех сравниваемых моделей (клеточная, Лэнгмюр, Тот, Сипс) используется один и тот же набор точек ( $T, p, q_{\text{exp}}, u$ );

весовая функция одинакова для всех моделей:  $S = \sum_j [ (q_{\text{model},j} - q_{\text{exp},j})^2 / u_j^2 ]$ .

## 5.3. Алгоритм оптимизации и оценка неопределённостей

Минимизация выполняется в два этапа:

1. глобальный поиск (дифференциальная эволюция),
2. локальное уточнение (least-squares / trust-region).

Оценка неопределённостей параметров проводится двумя способами:

локальная ковариационная оценка (по матрице Якоби/Гессе в оптимуме),

бутстреп-анализ (1000 стратифицированных псевдовыборок по температурам).

В бутстреп-процедуре ресэмплинг выполняется отдельно внутри каждой температурной серии, чтобы сохранялась структура набора данных по изотермам.

95%-ные интервалы, приводимые в таблицах, даны по бутстреп-оценке; ковариационные оценки использовались как внутренняя проверка согласованности.

#### 5.4. Численный расчёт кроссовера

Все значения  $P^*$  в работе рассчитаны для чистого  $\text{CO}_2$  при трёх температурах: 273 К, 298 К и 313 К. Это принципиально важно, поскольку в реальных потоках присутствуют примеси:  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  в дымовых газах и воздухе,  $\text{CH}_4$  при очистке природного газа, а  $\text{H}_2\text{O}$  – почти во всех промышленных условиях. Кроме состава смеси, на практическую применимость критерия влияют температурный режим, тепловые эффекты адсорбции и десорбции, конструкция слоя и допустимые перепады давления, а также режим работы оборудования. Поэтому значения  $P^*$ , полученные по сухому  $\text{CO}_2$  при 273–313 К, следует рассматривать как термодинамический ориентир первого уровня для выбора класса регенерации и рабочего диапазона давлений. Для окончательного выбора материала и режима необходима полная модель процесса с учётом смеси, влаги, кинетики и тепла.

#### 5.5. Численная проверка тождества флуктуация–отклик

Для контроля корректности численной реализации дополнительно проверяется тождество

$$d n / d(\ln x) = \text{Var}(x).$$

Производная  $d n / d(\ln x)$  вычисляется центральной разностной схемой на неравномерной сетке  $\ln x$ , полученной из логарифмической сетки давлений после пересчёта через фугасность.

### 6. Результаты: унарная параметризация, кроссовер и проверка тождества отклика

#### 6.1. Параметры модели и качество описания унарных изотерм

Таблица 1. Параметры клеточной модели для  $\text{CO}_2$  и качество подгонки (95% бутстреп-интервалы)

Адсорбент	$K_0, 1/\text{МПа}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\beta, \text{Å}^3$	MAE, ммоль/г	RMSE, ммоль/г
Цеолит 13X	0.0577 (0.0176–0.1061)	16.47 (14.89–19.57)	61.11 (59.55–62.86)	0.115 0.172	
Mg-MOF-74	0.00900 (0.00243–0.01912)	25.37 (23.50–28.47)	68.42 (67.11–69.69)	0.165 0.217	

Ошибки MAE и RMSE рассчитаны по всем экспериментальным точкам, использованным в параметризации.

Для каждого материала использовано  $N = 27$  точек (3 изотермы по 9 точек), число подгоняемых параметров  $k = 3$ , число степеней свободы  $N - k = 24$ .

Для клеточной модели получены:

цеолит 13X:  $\text{mean}(z^2) = 0.630$ ,  $S_{\text{min}} = 17.01$ ,  $\text{chi2}_{\text{red}} = S_{\text{min}}/(N-k) = 0.709$ ;

Mg-MOF-74:  $\text{mean}(z^2) = 0.519$ ,  $S_{\text{min}} = 14.013$ ,  $\text{chi2}_{\text{red}} = S_{\text{min}}/(N-k) = 0.584$ .

Значения  $\text{chi2}_{\text{red}}$  ниже 1 для обоих материалов указывают не на «сверхточность» модели, а прежде всего на то, что принятые неопределённости  $u = 0.05 \cdot q_{\text{exp}}$  являются условным рабочим правилом и, вероятно, завышены относительно фактического рассеяния данных. Поэтому нормированные метрики  $z$  и  $\text{chi2}_{\text{red}}$  в этой части имеют ограниченный метрологический смысл: они полезны для диагностики

структуры остатков, но не должны интерпретироваться как строгая статистическая проверка по независимо аттестованным экспериментальным неопределённостям. Для основного сравнения качества подгонки здесь следует опираться прежде всего на MAE, RMSE и структуру систематических отклонений.

Здесь  $z_j = (q_{\text{model},j} - q_{\text{exp},j})/u_j$ .

Параметр E в данной постановке является эффективным параметром сродства в температурной зависимости K(T) и интерпретируется как параметр модели. Его значения устойчивы по бутстрефу и обеспечивают корректное воспроизведение температурного сдвига изотерм.

## 6.2. Сравнение с феноменологическими изотермами на одном и том же наборе данных

Для проверки сопоставимости результатов все модели подгонялись по одному и тому же набору экспериментальных точек, с одинаковыми весами  $u_j$  и с одинаковым учётом фугасности  $f(p,T)$ .

Использованные феноменологические модели:

1. Лэнгмюр:  $q = q_s \cdot b(T) \cdot f / (1 + b(T) \cdot f)$
2. Тот:  $q = q_s \cdot b(T) \cdot f / [1 + (b(T) \cdot f)^t]^{1/t}$
3. Сипс:  $q = q_s \cdot (b(T) \cdot f)^m / [1 + (b(T) \cdot f)^m]$

Для всех феноменологических моделей использована единая температурная форма параметра сродства:

$$b(T) = b_0 \cdot \exp(E_b / (R \cdot T)).$$

Ограничения при подгонке:

$$q_s > 0,$$

$$b_0 > 0,$$

$$E_b > 0,$$

$$t > 0 \text{ (модель Тота),}$$

$$m > 0 \text{ (модель Сипса).}$$

Для каждой модели рассчитывались:

MAE,

RMSE,

$\text{mean}(z^2)$ ,

$\text{max}|z|$ ,

MAE в низкодавленческой области ( $p \leq 0.05$  МПа), критичной для DAC.

Таблица 1а. Сравнение качества описания унарных изотерм CO<sub>2</sub> (единый протокол подгонки)

Материал	Модель	MAE, ммоль/г	RMSE, ммоль/г	mean(z^2)	max z	MAE (p <= 0.05 МПа), ммоль/г
Цеолит 13X	Клеточная	0.115	0.172	0.630	1.868	0.0116
Цеолит 13X	Лэнгмюр	0.205	0.326	1.729	3.077	0.0125
Цеолит 13X	Тот	0.132	0.191	0.895	1.935	0.0143
Цеолит 13X	Сипс	0.156	0.237	1.196	2.314	0.0151
Mg-MOF-74	Клеточная	0.165	0.217	0.519	1.604	0.0766
Mg-MOF-74	Лэнгмюр	0.439	0.571	3.314	3.282	0.2066
Mg-MOF-74	Тот	0.068	0.104	0.103	0.638	0.0311
Mg-MOF-74	Сипс	0.112	0.153	0.228	1.005	0.0530

По таблице 1а видно, что клеточная модель обеспечивает качество аппроксимации, сопоставимое со стандартными феноменологическими моделями, а для цеолита 13X даёт лучшие интегральные метрики и лучшую точность в низкодавленческой области. Для Mg-MOF-74 по чисто феноменологическим фит-метрикам лучшей является модель Тота. При этом клеточная модель сохраняет ключевое преимущество: она задаёт внутренние статистические характеристики Var(x) и P\*, которые используются далее как термодинамические ориентиры выбора режима регенерации.

### 6.3. Положение кроссовера и характеристики пика дисперсии

Для обоих материалов при 298 К построены зависимости Var(p). В обоих случаях наблюдается отчётливый максимум, что соответствует точке кроссовера P\*.

Таблица 2. Параметры кроссовера при 298 К

Адсорбент	P*, МПа	Var_max	P_left, МПа	P_right, МПа	ΔP, МПа
Цеолит 13X	0.1618	1.076	0.103	0.264	0.161
Mg-MOF-74	0.0347	1.352	0.0251	0.0451	0.0200

P\_left и P\_right – давления, при которых Var(p) = 0.5·Var\_max по левую и правую сторону от максимума; ΔP = P\_right - P\_left – ширина пика на полувысоте в координатах давления. Var\_max характеризует выраженность термодинамической отзывчивости материала: большее Var\_max соответствует более резкому кроссоверу. Ширина пика ΔP задаёт диапазон давлений, в котором сохраняется высокая чувствительность к изменению внешних условий. Для Mg-MOF-74 кроссовер более острый (Var\_max = 1.352) и более узкий (ΔP = 0.020 МПа), что означает более критичную зависимость режима регенерации от выбора давления. Для цеолита 13X пик шире (ΔP = 0.161 МПа), что допускает бó льшую гибкость в выборе рабочего диапазона. Значения рассчитаны по протоколу раздела 5.4 с параболической интерполяцией в окрестности максимума Var(p).

Полученные значения показывают, что материалы относятся к разным классам по отношению к атмосферному давлению:

для цеолита 13X получено P\* > P\_atm, что указывает на кроссовер выше атмосферного давления и термодинамическую неестественность глубокой вакуумной регенерации в данной постановке;

для Mg-MOF-74 получено P\* < P\_atm, что указывает на субатмосферную область максимального отклика и делает мягкий вакуум / VPSA-форсировку физически осмысленной.

Таким образом, уже на уровне равновесной статистической модели параметр  $P^*$  выполняет функцию классификатора предпочтительного режима регенерации.

#### 6.4. Численная проверка тождества отклика (количественная форма)

Для численной проверки тождества флуктуация–отклик  $d n / d(\ln x) = \text{Var}(x)$  использовалась центральная разностная схема по сетке  $\ln x$ :

$$[d n / d(\ln x)]_j \approx (n_{\{j+1\}} - n_{\{j-1\}}) / (\ln x_{\{j+1\}} - \ln x_{\{j-1\}}).$$

Для каждой точки рассчитывались:

$$\Delta_{\text{abs},j} = | [d n / d(\ln x)]_j - \text{Var}_j |,$$

$$\Delta_{\text{rel},j} = \Delta_{\text{abs},j} / \max(\text{Var}_j, 1e-12).$$

В качестве итоговых метрик использовались:

mean  $\Delta_{\text{abs}}$ ,

max  $\Delta_{\text{abs}}$ ,

max  $\Delta_{\text{rel}}$  в центральной области пика ( $\text{Var} > 0.1 \cdot \text{Var}_{\text{max}}$ ).

Таблица 2а. Метрики численной проверки тождества  $d n / d(\ln x) = \text{Var}(x)$

Материал    mean  $\Delta_{\text{abs}}$     max  $\Delta_{\text{abs}}$     max  $\Delta_{\text{rel}}$  (в области пика)

Цеолит 13X    1.87e-6    5.77e-6    1.46e-5

Mg-MOF-74    2.51e-6    7.34e-6    1.46e-5

Полученные расхождения находятся на уровне численной погрешности схемы конечных разностей и подтверждают корректность реализации статистической суммы, вероятностей микросостояний и вычисления производных.

#### 6.5. Анализ чувствительности и устойчивости положения кроссовера

Поскольку  $P^*$  является ключевым прикладным параметром работы, выполнена дополнительная проверка устойчивости его положения к неопределённостям модели и исходных величин.

Рассматривались:

1. неопределённости параметров  $K_0$ ,  $E$ ,  $\beta$  (бутстреп),
2. вариации структурного объёма клетки  $v_c$  на  $\pm 5\%$  при фиксированном  $\omega$ ,
3. вариации микропорового объёма  $v_{mi}$  на  $\pm 5\%$ .

Важно:  $v_{mi}$  влияет на масштаб  $q_{\text{abs}}$  и энергетические метрики через коэффициент пересчёта  $C_{\text{mmol}}$ , но не входит в выражения для  $n(x)$ ,  $\text{Var}(x)$  и  $P^*$ . Поэтому  $P^*$  по построению не зависит от  $v_{mi}$ .

Таблица 2б. Устойчивость положения кроссовера  $P^*$  (298 К)

Материал     $P^*$  (базовое), МПа     $P^*$  (бутстреп 2.5–97.5%), МПа     $P^*$  при  $v_c -5\%$ , МПа     $P^*$

при  $v_c \pm 5\%$ , МПа     $P^*$  при  $v_{mi} \pm 5\%$  Класс режима сохраняется

Цеолит 13X		0.1618	0.151 – 0.171	0.156	0.170	без изменения	Да
Mg-MOF-74		0.0347	0.0332 – 0.0384	0.0331	0.0362	без изменения	Да

Результаты показывают, что положение кроссовера воспроизводимо в рамках использованного расчётного протокола: разброс  $P^*$  по бутстрепу мал по сравнению с типичным инженерным диапазоном выбора давления регенерации; изменение  $v_c$  на  $\pm 5\%$  приводит к умеренному сдвигу  $P^*$ , но не меняет качественную классификацию режима для рассмотренных опорных материалов;  $v_{mi}$  не влияет на  $P^*$  по определению модели. Вместе с тем при расширении анализа на более широкий набор материалов (работа [Ч.6] этого цикла) установлено, что при вариации параметров  $K_0$ ,  $E$  и  $\beta$  на  $\pm 10\%$  положение  $P^*$  может изменяться существенно, а для пограничных материалов возможен переход в соседний класс. Поэтому значение  $P^*$  трактуется как воспроизводимая центральная оценка при фиксированном протоколе, а не как абсолютно жёсткая константа материала.

В разделе вариация  $v_c$  выполнялась при фиксированном  $\omega$  для выделения непрерывного геометрического вклада в сдвиг  $P^*$ . Дополнительно проверен дискретный сценарий с пересчётом  $\omega$  по правилу  $\omega = \text{floor}(v_c / 50 \text{ \AA}^3)$ . Для цеолита 13X при  $v_c = 462.75 \text{ \AA}^3$  получаем  $\omega = 9$ ; при этом  $i_{\text{max}} = \min(\omega, \text{floor}(v_c/\beta))$  остаётся равным 7, поэтому  $P^*$  не изменяется в пределах численной точности (сохраняется  $P^* = 0.1618$  МПа, надатмосферный режим). Для Mg-MOF-74 при  $v_c = 646 \text{ \AA}^3$  получаем  $\omega = 12$ , что совпадает с базовым значением, поэтому  $P^*$  также не изменяется ( $P^* = 0.0347$  МПа, субатмосферный режим). Таким образом, в рассмотренных опорных материалах дискретная чувствительность по  $\omega$  не влияет на выводы по  $P^*$  и классификации режима.

7. Регенерация в условиях прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха: термодинамический ориентир и рабочие метрики

7.1. Условия прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха и постановка прикладного расчёта

Рассматривается изотермический режим при  $T = 298 \text{ K}$ .

Для воздуха принимается:

общее давление  $P_{\text{total}} = 0.1 \text{ МПа}$ ,

мольная доля  $\text{CO}_2$ :  $y_{\text{CO}_2} = 0.0004$  (400 ppm),

парциальное давление  $\text{CO}_2$  на стадии адсорбции:

$$p_{\text{CO}_2, \text{ad}} = y_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{total}} = 0.00004 \text{ МПа.}$$

Важное методическое замечание.

Для DAC нельзя корректно определять рабочую ёмкость как разность двух унарных равновесных загрузок  $\text{CO}_2$  вида

$$\Delta n = q_{\text{CO}_2}(p_{\text{CO}_2, \text{ad}}) - q_{\text{CO}_2}(P_{\text{des}}),$$

поскольку:

на стадии адсорбции система является бинарной ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ),

на стадии десорбции состав газа в порах меняется по ходу цикла,  
величина  $p_{CO_2}$  на стадии десорбции не равна автоматически ни  $P_{des}$ , ни  $p_{CO_2,ad}$ .

Поэтому в работе разделяются две задачи:

1. термодинамический выбор диапазона регенерации по параметру  $P^*$  (раздел 6),
2. цикл-специфическая рабочая ёмкость  $\Delta N_{сус}$ , которая должна рассчитываться по бинарной (или многокомпонентной) модели при заданной архитектуре цикла.

Именно в таком виде кроссовер используется корректно: как материал-зависимый ориентир до полной процессной оптимизации.

## 7.2. Физический смысл использования $P^*$ в расчёте регенерации

Точка кроссовера  $P^*$  не является автоматически точным минимумом полной энергозатраты реального цикла. Это термодинамический ориентир максимального отклика материала, который определяется свойствами адсорбента и не зависит от конкретной конструкции установки.

Итоговый инженерный оптимум может смещаться относительно  $P^*$  из-за:

КПД вакуумного насоса,  
кинетических ограничений,  
тепловых эффектов,  
продувки и гидродинамики,  
требований к чистоте и степени извлечения  $CO_2$ .

Поэтому ниже  $P^*$  используется как структурный критерий выбора диапазона регенерации, а не как замена полной процессной оптимизации.

## 7.3. Энергетическая метрика уровня 1: минимальная обратимая работа эвакуации свободного газа из микропорового объёма

Для количественного сравнения режимов вводится диагностическая метрика уровня 1, учитывающая только минимальную обратимую работу эвакуации газа из свободного микропорового объёма. Рассматривается фиксированный свободный объём

$$V_{free} = v_{mi} \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г},$$

где  $\nu_{mi}$  задан в см<sup>3</sup>/г.

Количество газа, находящегося в свободном объёме пор при конечном давлении  $P_{des}$ , равно

$$N_{free}(P_{des}) = V_{free} \cdot P_{des} / (R_{gas} \cdot T).$$

Здесь:

$P_{des}$  — конечное давление десорбции, Па;

$R_{\text{gas}} = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К});$

T – температура, К.

Однако итоговая диагностическая работа уровня 1 должна определяться не как произведение  $R_{\text{gas}}T \ln(P_{\text{atm}}/P_{\text{des}})$  на  $N_{\text{free}}(P_{\text{des}})$ , а как интегральная минимальная обратимая работа эвакуации газа из фиксированного объёма  $V_{\text{free}}$  при изотермическом обратимом вакуумировании от  $P_{\text{atm}}$  до  $P_{\text{des}}$ :

$$W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}(P_{\text{des}}) = V_{\text{free}} * [P_{\text{atm}} - P_{\text{des}} * (1 + \ln(P_{\text{atm}} / P_{\text{des}}))],$$

если  $P_{\text{des}} < P_{\text{atm}}$ .

При  $P_{\text{des}} \geq P_{\text{atm}}$  принимается

$$W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}(P_{\text{des}}) = 0.$$

Эта величина является только диагностической нижней оценкой вклада свободного газа в вакуумную стадию. Она не включает:

изменение адсорбированной фазы;

тепловые эффекты;

гидродинамику и продувку;

КПД вакуумного насоса;

динамику реального цикла.

Пояснение о статусе метрики: величина  $W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}$  вводится как диагностический показатель первого уровня для относительного сравнения режимов регенерации. Она не является полной минимальной обратимой работой цикла и тем более не является прямой инженерной оценкой удельной энергии. Полную энергетику цикла определяют также изменение адсорбированной фазы, тепловые эффекты, кинетика, архитектура процесса и характеристики оборудования.

Поэтому  $W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}$  не является полной удельной энергией регенерации и используется только как термодинамически корректная метрика первого уровня.

#### 7.4. Связь с полной удельной энергией цикла

Полная удельная энергия на моль извлечённого  $\text{CO}_2$  может быть определена только после задания реальной рабочей ёмкости цикла:

$$W_{\text{spec}}(P_{\text{des}}) = W_{\text{cycle,g}}(P_{\text{des}}) / \Delta N_{\text{cyc}}(P_{\text{des}}),$$

где:

$W_{\text{cycle,g}}(P_{\text{des}})$  – полная энергия цикла на грамм сорбента (вакуум, переключения, продувка, вспомогательные затраты),

$\Delta N_{\text{cyc}}(P_{\text{des}})$  – рабочая ёмкость цикла по  $\text{CO}_2$ , рассчитанная по бинарной/многокомпонентной модели.

Рассчитывается только  $W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}$  как диагностическая составляющая, а не

полная  $W_{\text{спес}}$ .

### 7.5. Сравнение режимов: глубокий вакуум и кроссовер-ориентированный режим

Сравниваются два режима:

1. глубокий вакуум:  $P_{\text{des}} = 0.001$  МПа;
2. режим, ориентированный на кроссовер:  $P_{\text{des}} = P^*$  (из раздела 6).

В данной работе используются значения из раздела 6:

- цеолит 13X:  $P^* = 0.1618$  МПа;
- Mg-MOF-74:  $P^* = 0.0347$  МПа.

Таблица 3. Сравнение режимов регенерации по диагностической вакуумной метрике уровня 1 (298 К)

Параметр	Цеолит 13X (0.001)	Цеолит 13X ( $P^*=0.1618$ )	Mg-MOF-74 (0.001)	Mg-MOF-74 ( $P^*=0.0347$ )	
$P_{\text{des}}$ , МПа	0.001	0.1618	0.001	0.0347	
$N_{\text{free}}$ , мкмоль/г	0.141	23.00	0.186	6.44	
$R_{\text{gas}} \cdot T \cdot \ln(P_{\text{atm}}/P_{\text{des}})$ , кДж/моль		11.41	0 (вакуум не нужен)	11.41	2.62
$W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}$ , Дж/г	0.00161	0	0.00212	0.0169	
Интерпретация режима	глубокий VSA	вакуумная регенерация	нецелесообразна		
	глубокий VSA	мягкий вакуум / VPSA			

Комментарии к таблице 3:

1. Для цеолита 13X получено  $P^* > P_{\text{atm}}$ . Это означает, что кроссовер-ориентированный режим выводит материал из естественной вакуумной области. В рамках метрики уровня 1 вакуумная работа равна нулю, но это не означает нулевую полную энергию цикла.
2. Для Mg-MOF-74 получено  $P^* < P_{\text{atm}}$ , то есть материал термодинамически относится к субатмосферной области регенерации. При этом метрика уровня 1 описывает только вакуумную нагрузку на свободный газ и не является полной энергией цикла.
3. Поскольку  $\Delta N_{\text{сус}}(P_{\text{des}})$  в DAC зависит от бинарной динамики  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и состава газа на стадии десорбции, окончательное сравнение  $W_{\text{спес}}$  должно выполняться на следующем уровне детальной модели процесса. Таблица 3 используется как термодинамически согласованный диагностический блок.

Столбец для цеолита 13X при  $P^* > P_{\text{atm}}$  не следует трактовать как реализуемый вакуумный режим; он приведён только для демонстрации того, что вакуумная регенерация для этого материала не является естественным термодинамическим выбором.

### 7.6. Интерпретация результата и классификация материалов по $P^*$

Параметр  $P^*$  позволяет классифицировать материалы по типу предпочтительного режима регенерации:

1. субатмосферный кроссовер:  $P^*$  заметно ниже атмосферного давления. Материал естественным образом подходит для VSA/VPSA-регенерации.

2. околоатмосферный кроссовер:  $P^*$  вблизи атмосферного давления  
Предпочтительны мягкий вакуум, регенерация в околоатмосферном диапазоне или комбинированные режимы.

3. надатмосферный кроссовер:  $P^*$  выше атмосферного давления  
Глубокий вакуум термодинамически неестественен; материал тяготеет к режиму со сбросом давления и к регенерации по давлению.

В данной работе: цеолит 13X относится к классу кроссовера выше атмосферного давления ( $P^* = 0.1618$  МПа),

Mg-MOF-74 относится к субатмосферному классу ( $P^* = 0.0347$  МПа).

Таким образом,  $P^*$  выступает как термодинамический маркер материала, который позволяет заранее определить направление инженерного поиска режима регенерации ещё до полной процессной оптимизации.

8. Бинарная  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -задача в сухом DAC-пределе: постановка и границы вывода

8.1. Постановка

Для режима прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха при  $T = 298$  К,  $P_{\text{total}} = 0.1$  МПа и  $y_{\text{CO}_2} = 0.0004$  парциальное давление  $\text{CO}_2$  равно

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{total}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа} = 0.040 \text{ кПа}.$$

Для цеолита 13X и Mg-MOF-74 при этом давлении реализуется предельно низкодавленческий режим. По унарным параметрам, полученным в данной работе, равновесная сухая загрузка составляет:

для Zeolite 13X:  $q_{400\text{ppm}} = 0.00194$  ммоль/г,  
для Mg-MOF-74:  $q_{400\text{ppm}} = 0.01063$  ммоль/г.

Эти величины задают правильный порядок равновесного захвата  $\text{CO}_2$  в сухом DAC-пределе.

8.2. Соответствие доступной литературы области DAC

Доступная бинарная литература по системе  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  на цеолите 13X относится главным образом к температурам и концентрационным условиям, характерным не для атмосферного воздуха, а для более концентрированных потоков. Поэтому такие данные не могут рассматриваться как прямая экспериментальная проверка сухого DAC-предела при  $T = 298$  К,  $y_{\text{CO}_2} = 0.0004$  и  $P_{\text{total}} = 0.1$  МПа.

Числовая оценка это показывает напрямую. Для Zeolite 13X в данной работе получено:

$$K_{\text{H}}(298 \text{ К}) = 48.5 \text{ ммоль}/(\text{г} \cdot \text{МПа}).$$

Если взять величину  $q = 0.79$  ммоль/г, то ей соответствовало бы

$$p_{\text{CO}_2} = q / K_{\text{H}} = 0.79 / 48.5 = 0.0163 \text{ МПа} = 16.3 \text{ кПа},$$

то есть давление, примерно в 408 раз большее, чем в DAC-режиме.

Если же сравнение вести при 313 К, то сначала нужно перейти к этой температуре. Для Zeolite 13X это даёт

$K_H(313\text{ K}) \approx 35.2 \text{ ммоль}/(\text{г}\cdot\text{МПа})$ ,

и тогда  $q = 0.79 \text{ ммоль}/\text{г}$  соответствует

$p_{\text{CO}_2} = 0.79 / 35.2 = 0.0224 \text{ МПа} = 22.4 \text{ кПа}$ ,

то есть примерно в 560 раз выше DAC-режима.

Таким образом, числа такого порядка относятся не к области 400 ppm, а к существенно более высоким парциальным давлениям  $\text{CO}_2$ .

### 8.3. Статус результата

Следовательно, в работе не делается утверждение о прямой экспериментальной бинарной верификации клеточной модели в режиме 400 ppm. Корректный результат состоит в другом: работа устанавливает унарный термодинамический критерий  $P^*$  и показывает его связь с низкодавленческим пределом захвата  $\text{CO}_2$ ; многокомпонентная DAC-проверка требует отдельного специализированного исследования.

### 8.4. Вывод по разделу

Для условий  $T = 298 \text{ K}$ ,  $y_{\text{CO}_2} = 0.0004$  и  $P_{\text{total}} = 0.1 \text{ МПа}$  данная работа не содержит прямой бинарной экспериментальной валидации ни для цеолита 13X, ни для Mg-MOF-74. Поэтому раздел о бинарной смеси в этой статье имеет постановочный и методический статус.

## 9. Обсуждение

### 9.1. Что именно показано этой работой

Работа демонстрирует не просто аппроксимацию  $q(p,T)$ , а полноценный прикладной потенциал клеточной статистической модели в задачах  $\text{CO}_2$ -адсорбции.

В рамках выполненного исследования показаны следующие возможности модели:

1. Параметризация унарных изотерм  $\text{CO}_2$  с физически интерпретируемыми параметрами  $K_0$ ,  $E$  и  $\beta$  при обязательном учёте фугасности.
2. Вычисление внутренней термодинамической характеристики материала – точки кроссовера  $P^*$  (максимума дисперсии заполнения).
3. Использование  $P^*$  как термодинамического ориентира для выбора диапазона регенерации до построения детальной процессной модели.
4. Постановка бинарной задачи  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  в режиме прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха как отдельного следующего этапа, не закрываемого в рамках данной унарной постановки.

Тем самым клеточная модель выступает не только как функция для фита унарной изотермы, но и как инструмент предварительного проектирования процесса.

### 9.2. Почему кроссовер важен именно для выбора режима

Распространённый инженерный подход к регенерации исходит из принципа «чем глубже вакуум, тем лучше десорбция». В узком смысле увеличения разности загрузок такой подход понятен, однако он не учитывает ряд принципиальных факторов:

нелинейность отклика материала на изменение внешних условий;  
убывающую отдачу по изменению загрузки при дальнейшем углублении вакуума;  
различие материалов по естественной области максимальной чувствительности;  
то, что одинаковая глубина вакуума может быть термодинамически оправданной для одного материала и неестественной для другого.

Кроссовер  $P^*$  даёт физически осмысленный ориентир:

в окрестности  $P^*$  отклик заполнения максимален;  
именно здесь материал наиболее чувствителен к изменению давления;  
эта область является естественной стартовой зоной для выбора режима регенерации.

Иными словами, кроссовер не заменяет подробную процессную оптимизацию, но делает её физически направленной и существенно сокращает пространство инженерного перебора.

### 9.3. Интерпретация случаев $P^* < P_{atm}$ и $P^* > P_{atm}$

Ключевым результатом работы является не только само численное значение  $P^*$ , но и его положение относительно атмосферного давления  $P_{atm}$ .

Если  $P^* < P_{atm}$ :

материал естественно тяготеет к субатмосферной регенерации (VSA/VPSA);  
вакуумная стадия термодинамически осмысленна;  
практический поиск режима следует вести в области мягкого или умеренного вакуума, а не автоматически в области глубокого вакуума.

Если  $P^* \approx P_{atm}$ :

предпочтительны регенерация в околоатмосферном диапазоне, мягкий вакуум или комбинированные режимы;  
чувствительность материала максимальна вблизи атмосферной области, и агрессивная вакуумизация может давать малую дополнительную отдачу.

Если  $P^* > P_{atm}$ :

глубокий вакуум термодинамически не является естественным выбором;  
материал тяготеет к режиму со сбросом давления и к регенерации по давлению;  
инженерная постановка смещается от вопроса «насколько глубокий вакуум нужен» к вопросу «какой тип цикла вообще подходит данному материалу».

В данной работе это различие проявляется явно:

для цеолита 13X получено  $P^* = 0.1618 \text{ МПа} > P_{\text{atm}}$ ;

для Mg-MOF-74 получено  $P^* = 0.0347 \text{ МПа} < P_{\text{atm}}$ .

Следовательно, критерий  $P^*$  выполняет более сильную функцию, чем выбор глубины вакуума: он классифицирует материалы по типу предпочтительного режима регенерации.

#### 9.4. Ограничения работы

Работа является прикладной демонстрацией принципа и использует ряд упрощающих предположений. Эти ограничения не отменяют основного результата, но определяют границы применимости данной работы и направление дальнейшего развития.

##### 1. Изотермичность

В работе не учитываются тепловые эффекты, включая:

нагрев/охлаждение слоя;

тепловые волны в цикле;

влияние теплоты адсорбции на динамику регенерации.

Поэтому текущие выводы относятся к равновесной термодинамической структуре материала, а не к полной нестационарной термогидродинамике процесса.

##### 2. Отсутствие кинетики

Рассматриваются равновесные характеристики без учёта:

сопротивлений внешнему и внутрипоровому массопереносу;

времени цикла;

распределения концентраций по длине слоя.

Следовательно,  $P^*$  выступает как термодинамический ориентир, а не как прямой заменитель кинетически оптимального давления регенерации.

##### 3. Энергетический блок раздела 7 носит диагностический характер

В разделе 7 рассчитана диагностическая вакуумная нагрузка на свободный газ в порах (метрика уровня 1). Эта величина полезна для первичного сравнения режимов, но не является полной удельной энергией цикла на моль извлечённого  $\text{CO}_2$ .

Для расчёта полной  $W_{\text{spec}}$  необходимо дополнительно задать:

архитектуру цикла;

состав газа на стадии десорбции;

рабочую ёмкость  $\Delta N_{\text{сус}}$  по бинарной/многокомпонентной модели;

КПД оборудования и реальные режимы работы узлов.

#### 4. Ограниченный корпус материалов

В текущей версии подробно рассмотрены два материала: цеолит 13X и Mg-MOF-74. Этого достаточно для демонстрации принципа, но недостаточно для окончательной универсальной карты материалов.

Для расширенной верификации критерия  $P^*$  необходим корпус из нескольких классов адсорбентов:

цеолиты;

MOF;

углеродные сорбенты;

аминсодержащие материалы.

#### 5. Прямая бинарная DAC-верификация не является предметом данной работы

Раздел 8 не содержит прямой экспериментальной проверки для режима  $T = 298 \text{ K}$ ,  $y_{\text{CO}_2} = 0.0004$  и  $P_{\text{total}} = 0.1 \text{ МПа}$  ни для цеолита 13X, ни для Mg-MOF-74. Доступная литература по бинарной адсорбции относится к другим температурным и концентрационным условиям. Поэтому полученный результат ограничен унарным равновесным уровнем и постановкой следующего этапа.

Полная бинарная или многокомпонентная верификация по нескольким материалам остаётся необходимым следующим шагом.

#### 6. Корреляция параметров $K_0$ , $E$ и $\beta$

При параметризации унарных изотерм параметры  $K_0$ ,  $E$  и  $\beta$  могут быть статистически коррелированы, что приводит к более широким доверительным интервалам для отдельных параметров по сравнению с интервалами для производных целевых характеристик.

Это не обесценивает результат, поскольку прикладной параметр  $P^*$  определяется не отдельным параметром модели, а их совместной комбинацией. Устойчивость  $P^*$  подтверждена бутстреп-анализом и анализом чувствительности, поэтому именно  $P^*$  следует рассматривать как основную воспроизводимую термодинамическую характеристику материала в контексте данной работы.

Несмотря на указанные ограничения, главный результат сохраняется:  $P^*$  является новой измеримой и вычисляемой характеристикой материала, пригодной для ранжирования адсорбентов и выбора класса режима регенерации.

#### 9.5. Практический смысл для разработки $\text{CO}_2$ -процессов

Даже в данной постановке результат имеет прямую практическую ценность для разработки  $\text{CO}_2$ -процессов.

По унарным изотермам (с учётом фугасности) можно:

вычислить  $P^*$ ;

заранее определить класс предпочтительного режима регенерации;

быстро отсеивать материалы, для которых глубокий вакуум термодинамически неестественен;

задавать узкий диапазон инженерного поиска вокруг кроссовера вместо полного перебора по давлению;

использовать  $P^*$  как материал-зависимый термодинамический маркер при массовом скрининге адсорбентов.

## Заключение

В работе показано, что термодинамический кроссовер – максимум дисперсии заполнения в клеточной статистической модели – может служить практическим ориентиром для выбора диапазона регенерации в адсорбционных циклах улавливания  $\text{CO}_2$ .

На основе клеточной модели с конечной вместимостью клетки и конфигурационным ограничением свободного объёма:

выполнена параметризация двух репрезентативных адсорбентов (цеолит 13X и Mg-MOF-74) по унарным изотермам  $\text{CO}_2$  с учётом фугасности;

показано, что клеточная модель даёт качество описания унарных данных, сопоставимое с феноменологическими изотермами, при этом сохраняет принципиальное преимущество – возможность вычисления внутренних статистических характеристик (дисперсии заполнения и точки кроссовера);

рассчитаны давления кроссовера при 298 К: 0.1618 МПа (цеолит 13X) и 0.0347 МПа (Mg-MOF-74);

выполнена количественная численная проверка тождества флуктуация–отклик  $d n / d(\ln x) = \text{Var}(x)$ , подтвердившая корректность статистической реализации модели;

показано, что параметр  $P^*$  устойчив к вариациям параметров модели и структурных величин и может использоваться как воспроизводимая термодинамическая характеристика материала.

В прикладной части работы показано, что параметр  $P^*$  позволяет заранее классифицировать материалы по типу предпочтительного режима регенерации:

$P^* < P_{\text{atm}}$  – материал тяготеет к субатмосферной регенерации (VSA/VPSA);

$P^* \approx P_{\text{atm}}$  – предпочтительны мягкий вакуум, регенерация в околоатмосферном диапазоне или комбинированные режимы;

$P^* > P_{\text{atm}}$  – глубокий вакуум термодинамически неестественен, и материал тяготеет к режиму со сбросом давления и к регенерации по давлению.

В данной работе это различие проявляется явно:

для цеолита 13X получено  $P^* = 0.1618 \text{ МПа} > P_{\text{atm}}$ ;

для Mg-MOF-74 получено  $P^* = 0.0347 \text{ МПа} < P_{\text{atm}}$ .

Таким образом, критерий кроссовера не просто задаёт «глубину вакуума», а выполняет более сильную функцию – классифицирует материалы по типу предпочтительного цикла ещё до детальной процессной оптимизации.

Отдельно установлена граница полученного результата по бинарной задаче CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Для режима прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха при 400 ppm данная работа не содержит прямой экспериментальной верификации ни для цеолита 13X, ни для Mg-MOF-74. Корректный результат состоит в другом: клеточная модель задаёт унарный термодинамический критерий P\*, который позволяет заранее классифицировать материалы по типу регенерации и по термодинамической удалённости от области сильного прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха. Многокомпонентная проверка этого критерия в реальном DAC-режиме требует отдельной специализированной части.

Главный прикладной вывод работы состоит в том, что клеточная статистическая модель является не только моделью изотермы, но и инструментом проектирования. Параметр P\* может использоваться как термодинамический маркер материала для предварительного ранжирования адсорбентов и выбора диапазона регенерации в задачах DAC и других CO<sub>2</sub>-процессах.

Следующий этап развития работы – переход к процессно-ориентированной постановке:

расчёт рабочей ёмкости DeltaN<sub>сус</sub> по бинарной/многокомпонентной модели;

учёт тепловых и кинетических эффектов;

введение реалистичной энергомодели оборудования;

проверка смещения инженерного оптимума относительно термодинамического ориентира P\*.

Систематическое применение критерия P\* к десяти материалам, классификация по режиму регенерации и анализ предельного случая прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха выполнены в Части 6.

Приложение А. Основные формулы клеточной модели (для воспроизводимости)

А.1. Вес состояния

$$w_i(x) = (x^i / i!) \cdot (1 - i \cdot \beta / v_c)^i, \text{ при } i \cdot \beta < v_c; \text{ иначе } w_i = 0.$$

А.2. Максимально допустимое заполнение

$$i_{\max} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \epsilon) / \beta))$$

А.3. Статистическая сумма

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

А.4. Вероятность состояния

$$P_i(x) = w_i(x) / Z(x)$$

А.5. Среднее заполнение

$$n(x) = \sum_{i=0..i_{\max}} i \cdot P_i(x)$$

А.6. Дисперсия заполнения

$$\text{Var}(x) = \sum_{i=0..i_{\max}} i^2 \cdot P_i(x) - n(x)^2$$

А.7. Активность

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

А.8. Температурная зависимость сродства

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

А.9. Пересчёт в абсолютную адсорбцию

$$N_{\text{cells}} = v_{\text{mi}} / (v_{\text{c}} \cdot 10^{-24})$$

$$C_{\text{mmol}} = 1000 \cdot N_{\text{cells}} / N_{\text{A}}$$

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

A.10. Тождество флуктуация–отклик  
 $d n / d(\ln x) = \text{Var}(x)$

A.11. Диагностическая вакуумная метрика первого уровня  
 Рассматривается минимальная обратимая изотермическая работа эвакуации свободного газа из фиксированного свободного объёма  $V_{\text{free}}$  при снижении давления от  $P_{\text{atm}}$  до  $P_{\text{des}}$ . Тогда  
 $W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}(P_{\text{des}}) = V_{\text{free}} * [P_{\text{atm}} - P_{\text{des}} * (1 + \ln(P_{\text{atm}} / P_{\text{des}}))]$ , если  $P_{\text{des}} < P_{\text{atm}}$ ,

и

$W_{\text{evac\_min\_L1\_g}}(P_{\text{des}}) = 0$ , если  $P_{\text{des}} \geq P_{\text{atm}}$ .

Эта величина является только диагностической нижней оценкой вклада свободного газа в вакуумную стадию. Она не включает изменение адсорбированной фазы, тепловые эффекты, гидродинамику, продувку, КПД вакуумного насоса и динамику реального цикла.

A.12. Полная удельная энергия цикла (процессно-ориентированная постановка)

$$W_{\text{spec}}(P_{\text{des}}) = W_{\text{cycle, g}}(P_{\text{des}}) / \Delta N_{\text{cyc}}(P_{\text{des}}),$$

где  $\Delta N_{\text{cyc}}(P_{\text{des}})$  – рабочая ёмкость цикла по  $\text{CO}_2$ , рассчитанная по бинарной/многокомпонентной модели с учётом архитектуры цикла.

Приложение В. Использованные табличные данные для унарной параметризации

Таблица В1.  $\text{CO}_2$  на цеолите 13X (Cavenati et al.)

T, K | p, МПа |  $q_{\text{exp}}$ , ммоль/г | u, ммоль/г

298	0.0101	0.42	0.021
298	0.0200	0.78	0.039
298	0.0501	1.65	0.083
298	0.0999	2.51	0.126
298	0.199	3.38	0.169
298	0.499	4.42	0.221
298	0.999	5.31	0.266
298	1.999	6.12	0.306
298	3.001	6.58	0.329
308	0.0102	0.36	0.018
308	0.0203	0.68	0.034
308	0.0504	1.45	0.073
308	0.100	2.23	0.112
308	0.200	3.06	0.153
308	0.500	4.07	0.204
308	1.000	4.94	0.247
308	2.000	5.74	0.287
308	3.000	6.21	0.311
323	0.0104	0.28	0.014
323	0.0205	0.54	0.027
323	0.0507	1.17	0.059
323	0.101	1.85	0.093
323	0.202	2.60	0.130
323	0.504	3.55	0.178
323	1.005	4.39	0.220
323	2.003	5.16	0.258
323	3.002	5.62	0.281

Таблица В2. CO<sub>2</sub> на Mg-MOF-74 (Mason et al., Energy & Environmental Science, 2011)

T, K | p, МПа | q<sub>exp</sub>, ммоль/г | u, ммоль/г

278	0.010	2.85	0.143
278	0.020	3.92	0.196
278	0.050	5.21	0.261
278	0.100	6.18	0.309
278	0.200	6.95	0.348
278	0.500	7.84	0.392
278	1.000	8.42	0.421
278	2.000	8.91	0.446
278	3.000	9.12	0.456
298	0.010	1.84	0.092
298	0.020	2.76	0.138
298	0.050	4.02	0.201
298	0.100	5.11	0.256
298	0.200	6.02	0.301
298	0.500	7.08	0.354
298	1.000	7.73	0.387
298	2.000	8.25	0.413
298	3.000	8.48	0.424
318	0.010	1.21	0.061
318	0.020	1.93	0.097
318	0.050	3.05	0.153
318	0.100	4.08	0.204
318	0.200	5.02	0.251
318	0.500	6.18	0.309
318	1.000	6.91	0.346
318	2.000	7.49	0.375
318	3.000	7.75	0.388

Примечание: для точек без опубликованных неопределённостей принято  $u = 0.05 \cdot q_{exp}$ .

Приложение С. Контрольный PR-расчёт для Zeolite 13X при T = 298.15 K и p = 0.50 МПа

Ниже приводится полный контрольный расчёт по цепочке «PR-фугасность → активность  $x$  → статистическая сумма клетки → абсолютная адсорбция». Цель приложения — сделать вычислительный протокол полностью проверяемым на одной реальной точке.

Исходные параметры CO<sub>2</sub> для уравнения Пенга–Робинсона: T<sub>c</sub> = 304.128 K, P<sub>c</sub> = 7.377 МПа,  $\omega_{ac} = 0.224$ , R<sub>gas</sub> = 0.0083145 МПа·л/(моль·K).

Параметры клеточной модели для Zeolite 13X: K<sub>0</sub> = 0.05770 МПа<sup>-1</sup>, E = 16.47 кДж/моль,  $\beta = 61.11 \text{ \AA}^3$ ,  $v_c = 462.75 \text{ \AA}^3$ ,  $v_{mi} = 0.350 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $\omega = 14$ ,  $i_{max} = 7$ , R = 0.008314462618 кДж/(моль·K).

1. Параметры уравнения Пенга–Робинсона

$$k = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega_{ac} - 0.26992 \cdot \omega_{ac}^2 = 0.706562734080.$$

$$\alpha(T) = [1 + k \cdot (1 - \sqrt{T/T_c})]^2 = 1.01400596495.$$

$$a_{PR} = 0.45724 \cdot R_{gas}^2 \cdot T_c^2 / P_c = 0.396323221889. \quad b_{PR} = 0.07780 \cdot R_{gas} \cdot T_c / P_c = 0.0266681173264.$$

$$a(T) = a_{PR} \cdot \alpha(T) = 0.401874111043.$$

$$A = a(T) \cdot p / (R_{gas} \cdot T^2) = 0.0326977697476. \quad B = b_{PR} \cdot p / (R_{gas} \cdot T) = 0.00537887448402.$$

2. Кубическое уравнение для коэффициента сжимаемости

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0,$$

то есть

$$Z^3 - 0.994621125516 \cdot Z^2 + 0.0218532239074 \cdot Z - 0.000146789285504 = 0.$$

$$\text{Газовый корень: } Z = 0.972300607934.$$

3. Коэффициент фугасности и фугасность

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln(Z - B) - [A / (2\sqrt{2} \cdot B)] \cdot \ln[(Z + (1 + \sqrt{2})B) / (Z + (1 - \sqrt{2})B)] = -0.0275066056771.$$

$$\varphi = \exp(\ln \varphi) = 0.972868256079.$$

$$f = \varphi \cdot p = 0.486434128039 \text{ МПа.}$$

4. Коэффициент сродства и активность

$$K(298.15 \text{ K}) = K_0 \cdot \exp(E / (R \cdot T)) = 44.3195126375 \text{ МПа}^{-1}.$$

$$x = K(T) \cdot f = 21.5585234850.$$

5. Статистическая сумма клетки

$$\text{Используется } w_i = (x^i / i!) \cdot (1 - i\beta / v_c)^i, \quad i = 0 \dots 7.$$

Численные значения:

$$\begin{aligned} i = 0: w_0 = 1.000000000000, \quad P_0 = 0.000872757477 \quad i = 1: w_1 = 18.711540513238, \quad P_1 = 0.016330636892 \\ i = 2: w_2 = 125.842092993975, \quad P_2 = 0.109829627600 \quad i = 3: w_3 = 367.653726344076, \quad P_3 = 0.320872538666 \\ i = 4: w_4 = 445.834446414418, \quad P_4 = 0.389105346676 \quad i = 5: w_5 = 175.567607808951, \quad P_5 = 0.153227942459 \\ i = 6: w_6 = 11.178207804650, \quad P_6 = 0.009755864443 \quad i = 7: w_7 = 0.006056423006, \quad P_7 = 0.000005285788 \end{aligned}$$

$$\text{Статистическая сумма: } Z_{stat} = \sum_i w_i = 1145.79367830231.$$

$$\text{Среднее заполнение: } n = \sum_i i \cdot P_i = 3.579740794261.$$

6. Переход к абсолютной адсорбции

$$C_{mmol} = 1000 \cdot [v_{mi} / (v_c \cdot 10^{-24})] \cdot (1 / N_A) = 1.255945269607 \text{ ммоль/г.}$$

Следовательно,  $q_{\text{model}} = C_{\text{mmol}} \cdot n = 4.49595851697$  ммоль/г.

#### 7. Дисперсия заполнения и проверка тождества отклика

$$\text{Var}(i) = \sum_i i^2 \cdot P_i - n^2 = 0.936812073041.$$

Численная проверка производной по логарифму активности симметричной конечной разностью при относительном шаге  $\pm 10^{-5}$  даёт:

$$dn/d(\ln x) \approx 0.936812073044.$$

Совпадение с  $\text{Var}(i)$  до 9-го знака подтверждает корректность расчёта:  $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$ .

Таким образом, для Zeolite 13X при  $T = 298.15$  К и  $p = 0.50$  МПа полный протокол даёт:  $\varphi = 0.972868256079$ ,  $f = 0.486434128039$  МПа,  $x = 21.5585234850$ ,  $n = 3.579740794261$ ,  $q_{\text{model}} = 4.49595851697$  ммоль/г.

#### Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Mulgundmath, V. P.; Tezel, F. H.; Saatcioglu, T.; Golden, T. C. Adsorption and Separation of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  by 13X Zeolite. *Can. J. Chem. Eng.* 2012, 90 (3), 730–738. DOI: 10.1002/cjce.20592.
4. Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1976, 15 (1), 59–64. DOI: 10.1021/i160057a011.
5. Bahamon, D.; Díaz-Márquez, A.; Gamallo, P.; Vega, L. F. Energetic Evaluation of Swing Adsorption Processes for  $\text{CO}_2$  Capture in Selected MOFs and Zeolites: Effect of Impurities. *Chem. Eng. J.* 2018, 342, 458–473. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.094.
6. Wilkins, N. S.; Sawada, J. A.; Rajendran, A. Measurement of Competitive  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  Adsorption on Zeolite 13X for Post-Combustion  $\text{CO}_2$  Capture. *Adsorption* 2020, 26 (5), 765–779. DOI: 10.1007/s10450-020-00199-3.

© 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