

Клеточная модель адсорбции в микропорах. Часть 6: Критерий  $P^*$  для десяти  $\text{CO}_2$ -сорбентов – классификация и рабочие ёмкости

#### Аннотация

В Части 5 критерий давления кроссовера  $P^*$  введён и проверен на двух материалах. Здесь он систематически применён к десяти  $\text{CO}_2$ -сорбентам: цеолитам (13X, 5A, NaY), металл-органическим каркасам (Mg-MOF-74, HKUST-1, UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, SIFSIX-3-Ni) и активированным углям (Norit R1 Extra, Maxsorb).

Показано, что безразмерная активность кроссовера  $x^* = \text{argmax Var}(x)$  является структурной характеристикой клетки и не зависит от температуры. Точной аналитической величиной служит кроссоверная фугасность  $f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/(RT))$ ; для давления  $P^*(T)$  необходимо различать режим  $\phi = 1$  и PR-протокол. Все параметризации выполнены по единому протоколу с фугасностью Пенга–Робинсона (кроме NaY, для которого сохранён режим  $\phi = 1$ ). Данные разделены на три уровня надёжности: А (табличные с неопределённостями), В (классификационные), С (ориентировочные). Для NaY стандартная модель даёт рабочую оценку  $P^*(298 \text{ K}) = 13.8 \text{ кПа}$ , однако в нормированной шкале в области малых давлений сохраняются систематические отклонения.

Материалы разделены на четыре класса: I ( $P^* > 101 \text{ кПа}$ ), II (50–101 кПа), III (10–50 кПа), IV ( $P^* < 10 \text{ кПа}$ ). Для каждого материала рассчитаны рабочие ёмкости в четырёх сценариях: сброс давления ( $p_{\text{ads}} = 0.15$ ,  $p_{\text{des}} = 0.10 \text{ МПа}$ ), вакуумная регенерация ( $p_{\text{des}} = 0.01 \text{ МПа}$ ), нагревная регенерация ( $T_{\text{des}} = 393 \text{ K}$ ) и прямой захват из воздуха ( $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}$ ). Введён критерий эффективности вакуумной регенерации  $\eta_{\text{вак}} = \Delta N / \ln(p_{\text{ads}}/p_{\text{des}})$ ; максимальное значение – HKUST-1 ( $\Delta N_{\text{вак}} = 7.54 \text{ ммоль/г}$ ,  $\eta_{\text{вак}} = 2.785$ ). Введена температура нагревного кроссовера  $T^*$  – температура, при которой  $P^*(T^*) = 101.3 \text{ кПа}$ ; для материалов классов II–III  $T^* = 313\text{--}376 \text{ K}$ . Анализ чувствительности: неопределённость  $E$  в  $\pm 2 \text{ кДж/моль}$  универсально даёт изменение  $P^*$  от  $-55\%$  до  $+124\%$ .

В линейном режиме прямого захвата из воздуха условие  $q_{400\text{ppm}} > 0.5 \text{ ммоль/г}$  требует  $K_{\text{H}} > 12500 \text{ ммоль/(г·МПа)}$ , что совместимо только с  $P^*(298 \text{ K}) < 1 \text{ кПа}$ . Из десяти материалов только Zeolite 5A даёт высокую равновесную загрузку при 400 ppm, однако его  $T^* = 663 \text{ K}$ .

Место в цикле: работа систематизирует и расширяет результаты работы [Ч.5], применяя критерий кроссовера  $P^*$  к десяти адсорбентам  $\text{CO}_2$  и развивая его в трёх направлениях – аналитическая формула  $P^*(T)$ , рабочая ёмкость цикла и предельный случай прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха. Теоретический фундамент изложен в работах [Ч.1]–[Ч.3], расширение на смеси – в работе [Ч.4].

#### 1. Введение

В Части 5 критерий давления кроссовера  $P^*$  введён и проверен на двух контрастных материалах – цеолите 13X и Mg-MOF-74. Возникают три вопроса. Первый: является ли безразмерная активность кроссовера  $x^*$  действительно структурной константой клетки, не зависящей от температуры? Второй: как критерий работает на широком наборе материалов с разной химией и геометрией пор? Третий: где проходит термодинамическая граница между материалами, пригодными для вакуумной регенерации, и материалами, требующими глубокого вакуума или нагрева?

Работа отвечает на эти вопросы. Критерий  $P^*$  систематически применён к десяти  $\text{CO}_2$ -сорбентам и развит в трёх направлениях: аналитическая формула  $P^*(T)$ , рабочая ёмкость цикла в практических сценариях и предельный случай прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха.

## 2. Теоретическая основа и критерий выбора режима

### 2.1. Краткая постановка клеточной модели

Адсорбент представляется ансамблем одинаковых независимых клеток объёма  $v_c$ . Состояние клетки задаётся числом молекул  $i$ . Для унарной адсорбции  $\text{CO}_2$  статистический вес состояния имеет вид:

$$w_i(x) = (x^i / i!) \cdot (1 - i\beta / v_c)^i, \text{ при } i = 0, 1, \dots, i_{\max},$$

где  $\beta$  – эффективный исключённый конфигурационный объём на одну молекулу,  $i_{\max}$  определяется условиями  $i \leq \omega$  и  $i\beta < v_c$ .

Статистическая сумма клетки:  $Z(x) = \sum_i w_i(x)$ .

Среднее заполнение:  $n(x) = \sum_i i \cdot w_i(x) / Z(x)$ .

Дисперсия заполнения:  $\text{Var}(x) = \sum_i i^2 \cdot w_i(x) / Z(x) - n(x)^2$ .

Эта постановка, включая доказанные предельные режимы, метрологическую проверку и расширение на смеси, подробно изложена в предыдущих работах цикла.

### 2.2. Активность, фугасность и температурная зависимость

Внешние условия входят в модель через безразмерную активность:

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

где  $f(p, T)$  – фугасность  $\text{CO}_2$  в МПа,  $K(T)$  имеет размерность 1/МПа. Температурная зависимость коэффициента сродства:

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

где  $K_0$  и  $E$  – параметры, определяемые по унарным изотермам,  $R$  – газовая постоянная. Параметр  $E = -\Delta H_{\text{ads}} > 0$  для экзотермической адсорбции: при  $E > 0$  рост температуры уменьшает  $K(T)$ . Контрольный тест: должно выполняться  $K(298 \text{ K}) > K(333 \text{ K})$ .

Использование фугасности вместо давления не меняет математическую структуру модели и тождества отклика; меняется только точность связи с реальными термодинамическими условиями.

### 2.3. Точка кроссовера, кроссоверная фугасность $f^*(T)$ и давление $P^*(T)$

Для конечной статистической суммы выполняется точное тождество флуктуация–отклик: производная среднего заполнения по  $\ln x$  равна дисперсии заполнения.

Точка кроссовера определяется как положение максимума дисперсии:

$$x^* = \text{argmax Var}(x).$$

Поскольку статистические веса  $w_i(x)$  зависят только от  $x$ ,  $\beta$ ,  $v_c$ ,  $\omega$  (и  $\gamma$  в обобщённой модели), величина  $x^*$  в рамках принятой клеточной модели является структурной характеристикой клетки и не зависит от температуры.

Поэтому первичной аналитической величиной при изменении температуры является не давление, а кроссоверная фугасность:

$$f^*(T) = x^*/K(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/(R \cdot T)).$$

Это выражение является точным для всех унарных параметризаций работы, поскольку оно относится к связи между  $x^*$  и фугасностью. Для давления кроссовера необходимо различать два режима.

1. Режим  $\phi = 1$ . Если активность задаётся как  $x = K(T) \cdot p$ , то  $P^*(T) = f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$ . В настоящем корпусе так трактуется строка NaY.

2. PR-протокол. Если активность задаётся как  $x = K(T) \cdot \phi(p, T) \cdot p$ , то давление кроссовера определяется численно из условия  $x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*$ . В этом случае аналитическая формула относится к  $f^*(T)$ , а не непосредственно к  $P^*(T)$ .

В диапазоне DAC, где давления малы и  $\phi \approx 1$ , различие между  $f^*$  и  $P^*$  практически исчезает. Однако при давлениях порядка 0.1–0.3 МПа и выше это различие уже ненулевое и должно быть зафиксировано формально.

Контрольный расчёт для Zeolite 13X при 298.15 К даёт:  $x^* = 7.18928447308$ ,  $K(298.15 \text{ К}) = 44.3195126375 \text{ МПа}^{-1}$ ,  $f^*(298.15 \text{ К}) = 0.162214881104 \text{ МПа}$ .

В приближении  $\phi = 1$  это даёт  $P^*_{\phi=1} = 0.162214881104 \text{ МПа}$ .

При учёте PR-фугасности решение уравнения  $x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*$  даёт  $P^*_{PR} = 0.163675285183 \text{ МПа}$ ,

то есть сдвиг составляет +0.900289831% относительно  $\phi = 1$ . Следовательно, при 298 К поправка мала, но не нулевая; поэтому аналитическую формулу без оговорок корректно записывать для  $f^*(T)$ , а для  $P^*(T)$  — только в режиме  $\phi = 1$ .

Из этого следуют два важных вывода. Во-первых, зависимость  $\ln f^*(T)$  от  $1/T$  линейна, а её наклон определяется только энергией адсорбции  $E$ . Во-вторых, чем больше  $E$ , тем сильнее нагрев смещает кроссоверную шкалу по фугасности и, при прочих равных, по давлению.

### 2.3.1. Температура нагревного кроссовера $T^*$

Температура нагревного кроссовера  $T^*$  определяется как температура, при которой точка кроссовера пересекает атмосферное давление:

$$P^*(T^*) = 0.101325 \text{ МПа}.$$

Подставляя аналитическое выражение для  $P^*(T)$ , получаем:

$$T^* = E / [R \cdot \ln(x^* / (K_0 \cdot 0.101325))].$$

Величина  $T^*$  существует только при условии  $x^*/K_0 > 0.101325 \text{ МПа}$ , то есть когда предельное высокотемпературное значение  $P^*(T)$  превышает атмосферное давление. Если это условие не выполняется, то в рамках модели точка кроссовера не достигает атмосферного давления ни при какой конечной температуре.

Физический смысл  $T^*$  следующий. Если  $T^* < 298 \text{ К}$ , то уже при комнатной температуре точка кроссовера находится выше атмосферного давления, и специальный нагрев для

выхода в эту область не требуется. Если  $T^* > 298 \text{ K}$ , то для смещения кроссовера к атмосферному давлению необходим нагрев. Чем выше  $T^*$ , тем более жёсткий температурный режим требуется для регенерации при атмосферном давлении.

#### 2.4. Структурная интерпретация $x^*$

Величина  $x^*$  определяется не только номинальной структурной вместимостью  $\omega$ , но прежде всего фактическим набором допустимых состояний клетки. Для стандартной модели естественной геометрической характеристикой является

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

то есть фактическое максимальное заполнение клетки с учётом ограничения свободного объёма.

Численный анализ десяти материалов показывает, что для стандартной клеточной модели  $x^*$  обычно ближе именно к  $i_{\max}$ , чем к номинальной вместимости  $\omega$ . Для девяти из десяти рассмотренных материалов отношение  $x^*/i_{\max}$  лежит в диапазоне 0.886–1.043. Это означает, что положение точки кроссовера в первую очередь контролируется тем, сколько состояний клетки реально остаётся допустимым после учёта исключённого объёма, а не только формальной величиной  $\omega$ .

Поэтому аппроксимацию

$$x^* \approx \omega \cdot (1 - \beta/v_c)$$

следует рассматривать лишь как грубый качественный ориентир. Она правильно отражает общий тренд —  $x^*$  растёт с увеличением доступного числа состояний и уменьшается с ростом доли исключённого объёма  $\beta/v_c$ , — но может существенно ошибаться, если геометрическое ограничение заметно уменьшает фактическое максимальное заполнение относительно  $\omega$ .

Более корректная качественная интерпретация для стандартной модели состоит в том, что  $x^*$  задаётся главным образом величиной  $i_{\max}$  и только затем модифицируется конечной долей исключённого объёма. Для обычных материалов это даёт естественное объяснение того, почему значения  $x^*$  для разных адсорбентов группируются около фактической границы заполнения клетки.

Исключение составляет SIFSIX-3-Ni, для которого  $i_{\max} = 2$ . В этом почти двухсостоящем режиме форма отклика и положение  $x^*$  становятся нетипичными по сравнению с остальными материалами. Поэтому для точного расчёта  $P^*$  и для материалов с малым числом допустимых состояний клетки необходимо прямое численное нахождение  $x^* = \text{argmax Var}(x)$ .

#### 2.5. Параметризация NaY (NIST RM 8850) и ограничение стандартной модели

Цеолит NaY (NIST RM 8850) является единственным из десяти рассмотренных материалов, для которого доступны табличные данные с указанными экспериментальными неопределённостями. Это делает его удобным эталонным объектом для проверки качества клеточной модели не только по абсолютным ошибкам, но и по нормированным остаткам.

NaY рассматривается в рамках стандартной клеточной модели. Используются параметры  $K_0 = 0.001323 \text{ MPa}^{-1}$ ,  $E = 33.675 \text{ кДж/моль}$ ,  $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$ , что даёт  $K(298 \text{ K}) = 1057.9 \text{ MPa}^{-1}$ ,  $x^* = 14.606$  и, следовательно,  $P^*(298 \text{ K}) = 13.8 \text{ кПа}$ . По этим параметрам NaY попадает в класс III.

По абсолютным метрикам подгонки стандартная модель описывает изотермы NaY

удовлетворительно: MAE = 0.037 ммоль/г, RMSE = 0.055 ммоль/г. Однако в нормированной шкале по заявленным неопределённостям в области малых давлений сохраняются систематические отклонения:  $\text{mean}(z^2) = 34.9$ ,  $\text{max}|z| \approx 19.9$ . На давлениях  $p \geq 0.25$  МПа согласие заметно лучше:  $\text{mean}(z^2) \approx 4.7$ ,  $\text{max}|z| \approx 5.0$ .

Следовательно, стандартная модель воспроизводит форму изотермы NaY в абсолютных единицах удовлетворительно, но не укладывается в малые заявленные неопределённости на всём диапазоне давлений.

Возможное обобщение свободно-объёмного множителя через дополнительный параметр  $\gamma$  физически мотивировано, однако его строгая идентификация требует отдельной полной верификации на одном и том же эталонном наборе данных. В текущую версию  $\gamma$  как доказанный расчётный параметр не включается.

## 2.6. Практический критерий выбора режима регенерации

Порядок предварительного выбора режима:

1. По унарной изотерме CO<sub>2</sub> рассчитать  $P^*(T)$  по формуле раздела 2.3.
2. Выбрать тип цикла так, чтобы рабочий интервал давлений пересекал область  $P \sim P^*$ .
3. Для материалов класса IV дополнительно вычислить  $T^*$  — температуру, при которой  $P^*(T^*) = 101.3$  кПа. Это минимальная температура TSA-десорбции при атмосферном давлении.
4. Провести детальный расчёт цикла с учётом кинетики, тепла, примесей и ограничений оборудования.

Если давление десорбции значительно ниже  $P^*$ , дальнейшее снижение давления даёт убывающий прирост рабочей ёмкости при возрастающих затратах на вакуумирование.  $P^*$  — физически обоснованный ориентир, не универсальный оптимум.

## 2.7. Численная процедура и устойчивость определения $P^*$

Для каждого материала строится функция  $\text{Var}(x)$  на логарифмической сетке активности  $10^{-6} \leq x \leq 10^4$  (10000 точек). Положение максимума:  $x^* = \text{argmax Var}(x)$ . После этого для каждой температуры  $T$  сначала определяется кроссоверная фугасность

$$f^*(T) = x^*/K(T).$$

Далее расчёт давления зависит от принятого входного протокола. Для NaY, где используется режим  $\phi = 1$ , давление кроссовера находится непосредственно как  $P^*(T) = f^*(T)$ . Для PR-подкорпуса давление определяется численно из уравнения

$$x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*.$$

Удвоение плотности сетки изменяет значения  $x^*$  и соответствующие значения  $P^*$  менее чем на 0.5%, что подтверждает численную устойчивость процедуры.

При использовании  $P^*$  необходимо контролировать: устойчивость к шагу сетки; выраженность максимума  $\text{Var}(x)$ ; чувствительность  $P^*$  к параметрам  $K_0$ ,  $E$ ,  $\beta$  (числа — в разделе 4.3). Для проектного расчёта рекомендуется оценивать диапазон  $P^*$  с учётом неопределённостей параметров, особенно  $E$ .

### 2.7.1. Численный протокол расчёта отклика, рабочего окна и оптимального давления десорбции

Помимо самой точки кроссовера  $P^*$  в работе использовались производные характеристики формы отклика. Для каждой параметризованной изотермы при

фиксированной температуре 298 К сначала рассчитывалась абсолютная загрузка  $q(p)$  на логарифмической сетке давлений. Далее функция отклика определялась как

$$R(p) = dq/d(\ln p).$$

В численной реализации  $R(p)$  вычислялась либо непосредственно через тождество  $dq/d(\ln x) = C_{\text{mmol}} \cdot \text{Var}(x)$ , либо эквивалентно конечными разностями по  $\ln p$  на той же логарифмической сетке; оба способа давали совпадающие результаты в пределах численной погрешности.

Для сопоставления материалов использовалась нормированная форма отклика  $R/R_{\text{max}}$  как функция приведённого давления  $p/P^*$ . Границы рабочего окна вокруг  $P^*$  определялись как точки, в которых нормированный отклик достигал заданного уровня 0.50, 0.80 или 0.90. Эти границы находились линейной интерполяцией по  $\ln p$  между соседними узлами сетки.

Для оценки убывающей отдачи при глубоком вакууме рассчитывался вклад функции отклика в соседних логарифмических интервалах давления относительно  $P^*$ :

$$I(a,b) = \int R(p) d(\ln p), \quad \text{при } p \text{ от } aP^* \text{ до } bP^*.$$

Сравнивались интервалы  $0.01P^* - 0.1P^*$  и  $0.1P^* - P^*$ , а также  $P^* - 10P^*$ . Именно отношение этих интегральных вкладов использовалось для количественной оценки полезности дальнейшего углубления вакуума.

Оптимальное давление десорбции  $p_{\text{des,opt}}$  в критерии эффективности вакуумной регенерации

$$\eta_{\text{вак}} = [q(p_{\text{ads}}) - q(p_{\text{des}})] / \ln(p_{\text{ads}}/p_{\text{des}})$$

находилось численно как максимум  $\eta_{\text{вак}}$  при фиксированном  $p_{\text{ads}} = 0.15$  МПа. Эквивалентно этот максимум удовлетворяет условию, что локальный отклик на нижней границе цикла сравнивается со средним откликом на всём интервале десорбции.

Такой протокол позволяет воспроизводимо получать не только само значение  $P^*$ , но и форму рабочего окна вокруг него, глубину области убывающей отдачи и естественный масштаб давления десорбции.

## 2.7.2. Пошаговый пример расчёта на реальном материале: НКУСТ-1 (CuBTC), 298 К

Чтобы показать, что критерий  $P^*$  является не эвристической вставкой и не отдельной подгонкой, а прямым вычислимым следствием клеточной статистической модели, приведём полный расчёт для одного реального материала — НКУСТ-1 (CuBTC) при 298 К.

Используются параметры из таблицы A1:

$$\begin{aligned} K_0 &= 0.02100 \text{ МПа}^{-1}, \\ E &= 22.30 \text{ кДж/моль}, \\ \beta &= 67.50 \text{ \AA}^3, \\ v_c &= 600.0 \text{ \AA}^3, \\ v_{\text{mi}} &= 0.870 \text{ см}^3/\text{г}, \\ \omega &= 12. \end{aligned}$$

По приложению A фактическое максимальное заполнение клетки равно

$$i_{\text{max}} = \min(\omega, \text{floor}(v_c/\beta)) = \min(12, \text{floor}(600.0/67.50)) = \min(12, 8) = 8.$$

Следовательно, в стандартной клеточной модели для НКУСТ-1 допустимы состояния  $i = 0, 1, \dots, 8$ .

Шаг 1. Расчёт коэффициента сродства  $K(298)$

Температурная зависимость задаётся формулой

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

где  $R = 0.008314462618$  кДж/(моль·К).

При  $T = 298$  К:

$$E/(R \cdot T) = 22.30 / (0.008314462618 \cdot 298) \approx 9.001,$$

$$\exp(9.001) \approx 8105,$$

следовательно

$$K(298) = 0.02100 \cdot \exp(22.30/(0.008314462618 \cdot 298)) \\ \approx 170.21 \text{ МПа}^{-1}.$$

Это совпадает с контрольным значением таблицы A2:

$$K(298) = 170.29 \text{ МПа}^{-1}.$$

Различие обусловлено только округлением промежуточных чисел.

Шаг 2. Проверка допустимых состояний клетки

Статистический вес состояния  $i$  задаётся выражением

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

если  $i\beta < v_c$ , и  $w_i = 0$  в противном случае.

Для НКУСТ-1 величина  $\beta/v_c$  равна

$$\beta/v_c = 67.50 / 600.0 = 0.1125.$$

Поэтому свободно-объёмный множитель для первых состояний имеет вид:

$$i = 0: (1 - 0)^0 = 1,$$

$$i = 1: (1 - 0.1125)^1 = 0.8875,$$

$$i = 2: (1 - 0.225)^2 = 0.775^2 = 0.600625,$$

$$i = 3: (1 - 0.3375)^3 = 0.6625^3 \approx 0.290776,$$

$$i = 4: (1 - 0.450)^4 = 0.55^4 = 0.091506,$$

...

$$i = 8: (1 - 0.900)^8 = 0.1^8 = 10^{-8}.$$

Отсюда видно, что модель не “вшивает” насыщение внешней формулой, а получает его автоматически: с ростом  $i$  свободный объём резко уменьшается, и старшие состояния подавляются самой статистикой клетки.

Шаг 3. Явная запись статистических весов

Для НКУСТ-1 веса состояний равны:

$$w_0 = 1,$$

$$w_1 = x \cdot 0.8875,$$

$$w_2 = (x^2 / 2!) \cdot 0.775^2 \\ = 0.3003125 x^2,$$

$$w_3 = (x^3 / 3!) \cdot 0.6625^3 \\ \approx 0.0484626 x^3,$$

$$w_4 = (x^4 / 4!) \cdot 0.55^4 \\ \approx 0.00381276 x^4,$$

$$w_5 = (x^5 / 5!) \cdot 0.4375^5 \\ \approx 1.3357 \cdot 10^{-4} x^5,$$

$$w_6 = (x^6 / 6!) \cdot 0.325^6 \\ \approx 1.6367 \cdot 10^{-6} x^6,$$

$$w_7 = (x^7 / 7!) \cdot 0.2125^7 \\ \approx 3.8822 \cdot 10^{-9} x^7,$$

$$w_8 = (x^8 / 8!) \cdot 0.1^8 \\ \approx 2.4802 \cdot 10^{-13} x^8.$$

Статистическая сумма клетки:

$$Z(x) = \sum_i w_i(x), \quad i = 0 \dots 8.$$

Среднее заполнение клетки:

$$n(x) = [\sum_i i \cdot w_i(x)] / Z(x).$$

Дисперсия заполнения:

$$\text{Var}(x) = [\sum_i i^2 \cdot w_i(x)] / Z(x) - n(x)^2.$$

После задания параметров  $K_0$ ,  $E$ ,  $\beta$ ,  $v_c$ ,  $v_{mi}$  и  $\omega$  вся дальнейшая задача полностью вычислима и не содержит свободных "ручных" поправок.

Шаг 4. Поиск точки кроссовера  $x^*$

Точка кроссовера определяется как положение максимума дисперсии:

$$x^* = \text{argmax Var}(x).$$

Поиск выполнялся на логарифмической сетке  $10^{-6} \leq x \leq 10^4$ , 10 000 точек. Для НКУСТ-1 получаем

$$x^* = 8.263,$$

что совпадает с контрольным значением таблицы A2.

Здесь важно подчеркнуть:  $x^*$  не задаётся заранее и не извлекается из давления напрямую. Сначала по параметрам клетки строится  $\text{Var}(x)$ , и только потом её максимум даёт  $x^*$ .

Шаг 5. Переход от  $x^*$  к давлению  $P^*$

При фиксированной температуре

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

В области, где для данной параметризации использовалось низкодавленческое приближение  $f \approx p$ , получаем

$$P^*(298 \text{ K}) = x^* / K(298).$$

Подстановка даёт

$$\begin{aligned} P^*(298 \text{ K}) &\approx 8.263 / 170.29 \\ &\approx 0.0485 \text{ МПа} \\ &= 48.5 \text{ кПа}. \end{aligned}$$

Это и есть табличное значение  $P^*(298 \text{ K})$  для НКУСТ-1 из таблицы А2.

Следовательно,  $P^*$  не подгоняется отдельно. Оно возникает автоматически после трёх шагов:

- (1) заданы параметры клетки,
- (2) найден максимум  $\text{Var}(x)$ ,
- (3) выполнен переход  $x^* \rightarrow P^*$  через  $K(T)$ .

Шаг 6. Пересчёт к абсолютной загрузке  $q(p)$

Число клеток на грамм адсорбента вычисляется как

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

Для НКУСТ-1:

$$\begin{aligned} N_{\text{cells}} &= 0.870 / (600.0 \cdot 10^{-24}) \\ &= 1.45 \cdot 10^{21} \text{ клеток/г}. \end{aligned}$$

Коэффициент пересчёта в ммоль/г:

$$\begin{aligned} C_{\text{mmol}} &= 1000 \cdot N_{\text{cells}} / N_{\text{A}} \\ &\approx 1000 \cdot 1.45 \cdot 10^{21} / 6.02214076 \cdot 10^{23} \\ &\approx 2.41 \text{ ммоль/(г-молекула в клетке)}. \end{aligned}$$

Следовательно, абсолютная загрузка равна

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

После этого из одной и той же клеточной модели получаем уже не только  $P^*$ , но и всю равновесную изотерму  $q(p)$ .

Шаг 7. Расчёт функции отклика

Функция отклика определяется как

$$R(p) = dq/d(\ln p).$$

В клеточной модели она может быть вычислена двумя эквивалентными способами.

Первый способ:

через конечные разности по  $\ln p$  на той же логарифмической сетке давления.

Второй способ:

непосредственно через тождество флуктуация–отклик,

$$dq/d(\ln x) = C_{\text{mmol}} \cdot \text{Var}(x).$$

При фиксированной температуре  $x$  пропорциональна  $p$ , поэтому

$$R(p) = C_{\text{mmol}} \cdot \text{Var}(x).$$

Тем самым максимум функции отклика совпадает с точкой кроссовера  $P^*$ . Это и есть строгая связь между статистической механикой клетки и инженерным выбором рабочего диапазона регенерации.

#### Шаг 8. Построение рабочего окна вокруг $P^*$

После расчёта  $R(p)$  строится нормированная функция  $R/R_{\text{max}}$  как функция приведённого давления  $p/P^*$ . По ней определяются давления, при которых отклик падает до 0.50, 0.80 и 0.90 от максимума.

Для материалов стандартного типа, к которым относится НКУСТ-1, получаются следующие практически универсальные интервалы:

уровень 50%: примерно  $0.13 P^* - 20 P^*$ ,  
уровень 80%: примерно  $0.31 P^* - 4.2 P^*$ ,  
уровень 90%: примерно  $0.44 P^* - 2.55 P^*$ .

Для НКУСТ-1 с  $P^*(298 \text{ K}) = 48.5 \text{ кПа}$  это даёт:

50% окно: примерно  $6.3 - 970 \text{ кПа}$ ,  
80% окно: примерно  $15 - 204 \text{ кПа}$ ,  
90% окно: примерно  $21 - 124 \text{ кПа}$ .

Это и объясняет, почему диапазон VSA/VPСА порядка  $10 - 150 \text{ кПа}$  оказывается для НКУСТ-1 термодинамически особенно удачным: он перекрывает почти всю область высоких откликов.

Для НКУСТ-1 прямой расчёт нормированного отклика даёт границы, близкие к указанным универсальным интервалам. Поэтому использование этих интервалов в данном примере не является внешней эвристикой, а согласуется с индивидуальным расчётом самого материала.

#### Шаг 9. Проверка убывающей отдачи при глубоком вакууме

Для количественной оценки полезности дальнейшего снижения давления рассчитывается интегральный вклад функции отклика в соседних логарифмических интервалах относительно  $P^*$ :

$$I(a,b) = \int R(p) d(\ln p), \quad \text{при } p \text{ от } aP^* \text{ до } bP^*.$$

Сравнение интервалов  $0.01P^* - 0.1P^*$  и  $0.1P^* - P^*$  показывает, что для материалов стандартного типа вклад более глубокой декады составляет лишь около четверти вклада предыдущей. Следовательно, после ухода ниже примерно  $0.1P^*$  начинается режим явной убывающей отдачи: следующая декада вакуума даёт лишь около четверти прироста предыдущей декады.

#### Шаг 10. Расчёт оптимального давления десорбции

При фиксированном давлении адсорбции  $p_{\text{ads}} = 0.15 \text{ МПа}$  оптимальное давление десорбции определяется как максимум критерия эффективности вакуумной регенерации

$$\eta_{\text{вак}} = [q(p_{\text{ads}}) - q(p_{\text{des}})] / \ln(p_{\text{ads}}/p_{\text{des}}).$$

Для материалов, у которых  $P^*$  находится внутри окна VSA/VP SA, максимум  $\eta_{\text{вак}}$  достигается обычно при

$$p_{\text{des,opt}} \approx 0.5-0.7 P^*.$$

Для HKUST-1 это соответствует давлению порядка 0.03 МПа, то есть около 30 кПа, что согласуется с его принадлежностью к классу III и с высоким значением  $\eta_{\text{вак}}$  в таблице рабочих ёмкостей.

Итог примера

Этот пример показывает, что весь расчёт является замкнутым и воспроизводимым:

1. из параметров  $K_0$ ,  $E$ ,  $\beta$ ,  $v_c$ ,  $v_{\text{mi}}$  и  $\omega$  строятся статистические веса;
2. из них вычисляются  $Z(x)$ ,  $p(x)$  и  $\text{Var}(x)$ ;
3. максимум  $\text{Var}(x)$  даёт  $x^*$ ;
4. через  $x^*/K(T)$  получается  $P^*$ ;
5. через коэффициент  $C_{\text{mmol}}$  получается абсолютная изотерма  $q(p)$ ;
6. из  $q(p)$  и  $R(p)$  определяются рабочее окно, область убывающей отдачи и естественный масштаб давления десорбции.

Следовательно, критерий  $P^*$  в работе не является эмпирической вставкой и не вводится отдельной подгонкой. Он является прямым вычислимым следствием одной и той же клеточной статистической модели, которая одновременно задаёт изотерму, отклик и рабочий диапазон регенерации.

### 3. Материалы и исходные данные

Для расчёта точки кроссовера отобраны десять материалов, широко изучаемых для улавливания  $\text{CO}_2$ .

Цеолиты: Zeolite 13X, Zeolite 5A, NaY (NIST RM 8850).

Металл-органические каркасы: Mg-MOF-74, HKUST-1 (CuBTC), UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, SIFSIX-3-Ni.

Активированные угли: Norit R1 Extra, Maxsorb.

Для каждого материала использованы опубликованные унарные изотермы  $\text{CO}_2$  на нескольких температурах. По этим данным выполнялась совместная температурная параметризация: коэффициент сродства  $K(T)$  через параметры  $K_0$  и  $E$ , конфигурационный параметр  $\beta$ . Структурные параметры  $v_c$ ,  $v_{\text{mi}}$  и  $\omega$  принимались по кристаллографическим данным, поровым характеристикам или оценивались по микропоровому объёму и характерному размеру пор.

Для NaY (NIST RM 8850) используется стандартная клеточная модель. Этот материал рассматривается как эталонный контрольный случай, позволяющий проверить не только абсолютные ошибки подгонки, но и нормированные отклонения по заявленным экспериментальным неопределённостям.

Поскольку исходные данные собраны из разных источников с различными экспериментальными протоколами, принят единый протокол обработки: использование фугасности  $\text{CO}_2$  по уравнению состояния Пенга–Робинсона; совместная подгонка  $K_0$ ,  $E$  и  $\beta$  по набору изотерм на нескольких температурах; определение  $x^* = \text{argmax Var}(x)$  на логарифмической сетке; расчёт кроссоверной фугасности  $f^*(T) = x^*/K(T)$ ; для NaY – прямой переход к  $P^*(T)$  в режиме  $\phi = 1$ , для PR-подкорпуса – численное восстановление давления из  $x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*$ ; расчёт метрик качества MAE, RMSE по полному набору точек. Для точек без указанной неопределённости принималось  $u = 0.05 \cdot q_{\text{exp}}$ .

Таблица 2. Объём экспериментальных данных при параметризации

Материал	Температуры изотерм, К	Число точек N	Примечание
Zeolite 13X	298 / 308 / 323	27	табличные данные
Mg-MOF-74	278 / 298 / 318	27	табличные данные
NaY (NIST RM 8850)	298 / 333 / 353 / 393	48	табличные данные с $U(q)$ ; эталонный контроль стандартной модели
HKUST-1 (CuBTC)	273 / 298 / 323	27	часть точек оцифрована из графиков
UiO-66	298 / 323 / 348	26	табличные/графические
UiO-66-NH <sub>2</sub>	273 / 298 / 318	24	основной набор + сверка по доп. литературе
Zeolite 5A	298 / 323 / 373	18	табличные/графические
SIFSIX-3-Ni	283 / 298 / 318	23	многостадийные изотермы; модель приближённая
Norit R1 Extra	298 / 318 / 338	24	табличные данные
Maxsorb	298 / 308 / 318	24	табличные данные

Примечание: для NaY используется полный эталонный набор RM 8850 (48 точек). Это позволяет оценивать качество модели не только по абсолютным метрикам, но и по нормированным остаткам.

Источники экспериментальных данных – без изменений относительно исходной версии (приведены в разделе 3 исходного текста).

Поскольку исходные экспериментальные данные для десяти материалов различаются по происхождению, формату и наличию заявленных неопределённостей, строки корпуса неравноценны по метрологическому статусу. Для корректной интерпретации результатов вводится явная градация надёжности на три уровня.

Уровень А (количественный). Материалы, для которых используются табличные данные из рецензируемых публикаций с явно указанными экспериментальными неопределённостями или с достаточным объёмом табличных точек для устойчивой параметризации. К этому уровню относятся: NaY (NIST RM 8850) – полный эталонный набор из 48 точек с расширенными неопределённостями  $U(q)$  при  $k = 2$ ; Zeolite 13X – 27 табличных точек при трёх температурах; Mg-MOF-74 – 27 табличных точек при трёх температурах; Norit R1 Extra – 24 табличные точки; Maxsorb – 24 табличные точки. Для материалов уровня А значения  $P^*(T)$ , рабочих ёмкостей и метрик качества могут интерпретироваться количественно.

Уровень В (классификационный). Материалы, для которых часть экспериментальных точек получена оцифровкой из графиков, объём данных достаточен для параметризации, но неопределённости назначены по единому правилу  $u = 0.05 \cdot q_{\text{exp}}$ . К этому уровню относятся: HKUST-1 (CuBTC) – 27 точек, часть оцифрована; UiO-66 – 26 точек, табличные/графические; UiO-66-NH<sub>2</sub> – 24 точки, с дополнительной сверкой по литературе; Zeolite 5A – 18 точек, табличные/графические. Для материалов уровня В значения  $P^*(T)$  и классификационное отнесение считаются надёжными, однако точные численные значения рабочих ёмкостей и метрик качества следует трактовать как ориентировочные оценки.

Уровень С (ориентировочный). Материалы с нестандартной формой изотерм, для которых одноклеточная модель является приближённой. К этому уровню относится SIFSIX-3-Ni – 23 точки, многостадийные изотермы. Значение  $P^*$  для этого материала следует рассматривать как ориентировочное; оно корректно отражает порядок величины и качественное положение на оси  $P^*$ , но не претендует на ту же численную точность, что для материалов уровней А и В.

Данная градация не влияет на общую классификацию материалов по классам I–IV и не меняет основных выводов работы, поскольку тренд по оси  $P^*$  – монотонная связь между давлением кроссовера, низкодавленческим захватом и жёсткостью регенерации – устойчиво воспроизводится на всех трёх уровнях. Градация фиксирует

различие в статусе конкретных численных строк и тем самым задаёт корректную рамку для интерпретации таблиц 1–3 и производных от них величин.

### 3.1. Перечень производных расчётных величин

Помимо основных характеристик  $P^*(T)$ ,  $x^*$  и  $q(p,T)$  в работе использовались следующие производные величины.

1. Нормированный отклик:

$$R_{\text{norm}} = R(p) / R_{\text{max}}, \text{ где } R(p) = dq/d(\ln p).$$

2. Границы рабочего окна вокруг точки кроссовера:

давления  $p_{0.5}$ ,  $p_{0.8}$  и  $p_{0.9}$ , при которых  $R_{\text{norm}}$  принимает значения 0.50, 0.80 и 0.90 соответственно.

3. Интегральный вклад логарифмического интервала давления:

$$I(a,b) = \int_{aP^*}^{bP^*} R(p) d(\ln p).$$

4. Оптимальное давление десорбции  $p_{\text{des,opt}}$ :

давление, максимизирующее критерий  $\eta_{\text{вак}}$  при фиксированном  $p_{\text{ads}}$ .

5. Энергетический запас устойчивости классификации:

$$\Delta E_{\text{кр}} = RT \cdot |\ln(P_{\text{гр}} / P^*)|.$$

Этот набор величин использовался для перехода от одной точки  $P^*$  к более полной инженерной характеристике материала: ширине рабочего окна, полезности дальнейшего вакуума и устойчивости классификационного отнесения.

## 4. Результаты

### 4.1. Точка кроссовера $P^*(T)$ и аналитическая температурная зависимость

Таблица 1. Точки кроссовера  $P^*(T)$ , структурная константа  $x^*$ , индекс регенерации  $I_{\text{reg}}$  и классификация

Материал	$P^*(273 \text{ K})$ , кПа	$P^*(298 \text{ K})$ , кПа	$P^*(313 \text{ K})$ , кПа	$x^*$	$I_{\text{reg}}$	Класс
Zeolite 13X	87.92	161.61	222.25	7.189	-0.467	I
NaY (NIST RM 8850)	3.98	13.81	26.49	14.606	+1.993	III
Maxsorb	67.88	123.54	169.00	17.936	-0.198	I
Norit R1 Extra	27.28	54.04	77.30	14.181	+0.629	II
UiO-66	25.86	63.02	100.45	10.039	+0.475	II
HKUST-1 (CuBTC)	21.26	48.47	74.62	8.255	+0.737	III
Mg-MOF-74	13.52	34.54	56.42	8.704	+1.076	III
UiO-66-NH <sub>2</sub>	3.75	10.28	17.44	11.607	+2.288	III
SIFSIX-3-Ni	0.158	0.643	1.342	4.422	+5.059	IV
Zeolite 5A	0.00113	0.00574	0.01344	12.437	+9.779	IV

Классы:

I –  $P^* > 101.3$  кПа

II – 50–101.3 кПа

III – 10–50 кПа

IV –  $P^* < 10$  кПа

$I_{\text{reg}} = \ln(101.325 / P^*)$ : отрицательный – кроссовер выше атмосферного давления; положительный – требуется вакуум; чем больше  $I_{\text{reg}}$ , тем глубже требуемый вакуум.

Для NaY значение  $P^*(298 \text{ K}) = 13.8$  кПа является рабочей классификационной оценкой в рамках стандартной модели. Примечание о качестве параметризации приведено в

## разделе 2.5.

Примечание о SIFSIX-3-Ni: изотермы имеют многостадийный характер; клеточная модель применяется как приближённая; значение  $P^*$  следует рассматривать как ориентировочное.

Для всех материалов точной аналитической формулой является выражение для кроссоверной фугасности  $f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/RT)$ . Для NaY в режиме  $\phi = 1$  это одновременно даёт и давление  $P^*(T)$ . Для остальных девяти материалов, параметризованных с использованием PR-фугасности, давление кроссовера восстанавливается численно из уравнения  $x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*$ . При 298 К соответствующая поправка мала, но формально отлична от нуля.

## 4.2. Рабочая ёмкость цикла

Точка кроссовера задаёт оптимальный диапазон давлений, но не определяет напрямую, сколько  $\text{CO}_2$  можно извлечь за цикл. Для количественного сравнения рассчитана рабочая ёмкость  $\Delta N = q(p_{\text{ads}}, T_{\text{ads}}) - q(p_{\text{des}}, T_{\text{des}})$  в четырёх практических сценариях при  $T_{\text{ads}} = 298 \text{ K}$ :

Регенерация со сбросом давления:  $p_{\text{ads}} = 0.15 \text{ МПа}$ ,  $p_{\text{des}} = 0.10 \text{ МПа}$ , температура постоянна.

Вакуумная регенерация:  $p_{\text{ads}} = 0.15 \text{ МПа}$ ,  $p_{\text{des}} = 0.01 \text{ МПа}$ , температура постоянна.

Нагревная регенерация:  $p = 0.15 \text{ МПа}$ ,  $T_{\text{ads}} = 298 \text{ K}$ ,  $T_{\text{des}} = 393 \text{ K}$ .

Прямой захват из воздуха: равновесная загрузка при  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}$  и  $T = 298 \text{ K}$ .

Введён критерий эффективности вакуумной регенерации:

$$\eta_{\text{вак}} = \Delta N_{\text{вак}} / \ln(p_{\text{ads}}/p_{\text{des}})$$

Он показывает, сколько миллимолей на грамм извлекается на единицу логарифмического перепада давления.

Таблица 3. Рабочая ёмкость  $\Delta N$  (ммоль/г) и эффективность вакуумной регенерации

Материал	$P^*(298 \text{ K})$ , кПа	$\Delta N_{\text{сброс}}$	$\Delta N_{\text{вак}}$	$\Delta N_{\text{нагрев}}$	$\eta_{\text{вак}}$	$q_{400\text{ppm}}$	Класс
Zeolite 13X	161.6	0.540	2.543	1.871	0.939	0.00194	I
NaY	13.8	0.389	3.464	4.278	1.279	0.02456	III
Maxsorb	123.5	1.183	5.999	4.235	2.215	0.00535	I
Norit R1 Extra	54.0	0.869	5.685	4.054	2.100	0.00980	II
UiO-66	63.0	0.569	3.559	3.222	1.314	0.00541	II
HKUST-1	48.5	1.118	7.541	6.311	2.785	0.01454	III
Mg-MOF-74	34.5	0.542	3.998	3.694	1.476	0.01063	III
UiO-66-NH <sub>2</sub>	10.3	0.312	2.875	2.816	1.062	0.02895	III
SIFSIX-3-Ni	0.643	0.015	0.384	0.904	0.142	0.40284	IV
Zeolite 5A	0.00574	0.066	0.381	0.765	0.141	5.69476	IV

Из таблицы следуют несколько важных выводов.

Первое. Наилучший баланс вакуумной регенерации действительно дают материалы класса III. Максимальное значение достигается для HKUST-1:  $\Delta N_{\text{вак}} = 7.541$  ммоль/г,  $\eta_{\text{вак}} = 2.785$ . Это связано с тем, что  $P^*$  для HKUST-1 лежит непосредственно внутри рабочего диапазона вакуумной регенерации.

Второе. Высокие рабочие ёмкости возможны и у части материалов классов I–II, но там эффективность вакуума определяется уже не только положением  $P^*$ , а и высокой общей ёмкостью материала. Именно поэтому Maxsorb и Norit R1 Extra также

показывают большие значения  $\Delta N_{\text{вак}}$ .

Третье. Для класса IV вакуумная регенерация малоэффективна, несмотря на очень сильное сродство к  $\text{CO}_2$ . И SIFSIX-3-Ni, и Zeolite 5A дают  $\Delta N_{\text{вак}}$  около 0.38 ммоль/г: изотерма уже находится в режиме, где дальнейшее снижение давления приносит мало десорбции.

Четвёртое. Для NaY в рамках стандартной модели получаем  $P^*(298 \text{ K}) = 13.8 \text{ кПа}$  и  $\Delta N_{\text{вак}} = 3.464 \text{ ммоль/г}$ . Это помещает NaY в класс III и делает его термодинамически согласованным с вакуумной регенерацией, хотя качество описания низкодавленческой области остаётся ограничением стандартной модели.

#### 4.2.1. Единая приведённая форма отклика и рабочее окно вокруг $P^*$

Для углубления физической интерпретации рабочей ёмкости была рассчитана функция отклика

$$R(p) = dq/d(\ln p)$$

для всех десяти материалов при 298 K. После перенормировки по максимуму отклика и по положению точки кроссовера, то есть при переходе к безразмерным переменным  $R/R_{\text{max}}$  и  $p/P^*$ , для девяти из десяти материалов кривые практически схлопываются в одну и ту же приведённую форму. Это означает, что для стандартной клеточной модели  $P^*$  является не просто одной характерной точкой, а центром почти универсального окна давления, внутри которого отклик материала остаётся высоким.

Таблица 4 даёт количественную форму этого результата. Для девяти материалов стандартного типа область, в которой отклик остаётся не ниже 50% максимума, лежит примерно от  $0.13 P^*$  до  $20 P^*$ . Более узкое, но практически особенно важное окно высоких откликов составляет около  $0.31\text{--}4.2 P^*$  для уровня 80% и  $0.44\text{--}2.55 P^*$  для уровня 90%. Исключение составляет SIFSIX-3-Ni, у которого фактическое число допустимых состояний клетки равно двум; в этом случае отклик заметно уже и менее универсален.

Таблица 4. Рабочее окно вокруг точки кроссовера по нормированному отклику

Уровень нормированного отклика $R/R_{\text{max}}$   Девять материалов стандартного типа   SIFSIX-3-Ni		
$\geq 0.50$	$0.127\text{--}21.6 P^*$	$0.105\text{--}9.55 P^*$
$\geq 0.80$	$0.307\text{--}4.25 P^*$	$0.263\text{--}3.80 P^*$
$\geq 0.90$	$0.439\text{--}2.57 P^*$	$0.390\text{--}2.56 P^*$

Таблицу 4 удобно читать так. Если для материала известно  $P^* = 40 \text{ кПа}$ , то область не ниже 80% максимального отклика лежит примерно от  $0.31 \cdot 40 \approx 12 \text{ кПа}$  до  $4.2 \cdot 40 \approx 168 \text{ кПа}$ . Это означает, что вакуумный цикл с диапазоном порядка  $10\text{--}150 \text{ кПа}$  действительно будет перекрывать почти всю область высоких откликов. Напротив, если  $P^* = 0.6 \text{ кПа}$ , то тот же технический диапазон  $10\text{--}150 \text{ кПа}$  находится уже далеко выше характерной области отклика, и чисто вакуумная регенерация становится термодинамически неестественной. В этом смысле приведённое окно вокруг  $P^*$  переводит абстрактный критерий кроссовера в непосредственно читаемый инженерный диапазон давлений.

Физический смысл таблицы прямой. Точка кроссовера  $P^*$  является центром широкой области давлений, в которой материал особенно чувствителен к изменению давления. Поэтому в инженерном выборе режима правильнее ориентироваться не на точное совпадение  $p_{\text{des}} = P^*$ , а на перекрытие рабочим диапазоном цикла всей области порядка  $0.3\text{--}4 P^*$ ; именно в ней сосредоточена основная часть полезного отклика.

#### 4.2.2. Режим убывающей отдачи при глубоком вакууме

Для количественной оценки полезности дальнейшего углубления вакуума был рассчитан вклад соседних логарифмических интервалов давления относительно точки кроссовера. Для девяти материалов стандартного типа вклад интервала  $0.01 P^* - 0.1 P^*$  составляет только 24.2–24.5% от вклада интервала  $0.1 P^* - P^*$ . Иными словами, после ухода ниже примерно  $0.1 P^*$  следующая декада вакуума даёт лишь около четверти выигрыша предыдущей декады по рабочей ёмкости.

Этот результат даёт удобное инженерное правило: область  $p < 0.1 P^*$  соответствует режиму явно убывающей отдачи, в котором дальнейшее снижение давления приводит к всё меньшему приросту десорбции при возрастающих затратах на вакуумирование. Поэтому слишком глубокий вакуум нельзя считать универсально полезным режимом; его применение должно быть специально оправдано только для материалов с очень низким  $P^*$ .

Дополнительно расчёт показывает, что декада выше точки кроссовера, то есть интервал  $P^* - 10 P^*$ , даёт примерно в 1.09 раза больший вклад, чем декада ниже точки кроссовера,  $0.1 P^* - P^*$ . Следовательно, эффективный рабочий диапазон должен перекрывать не только область ниже  $P^*$ , но и область немного выше неё. Это ещё раз объясняет, почему материалы классов II–III оказываются наиболее естественными для вакуумной регенерации: стандартное окно 0.01–0.15 МПа действительно перекрывает у них основную часть пика отклика.

В терминах критерия эффективности вакуумной регенерации максимум  $\eta_{\text{вак}}$  достигается не в произвольно глубоком вакууме, а при таком давлении десорбции, где локальный отклик на нижней границе цикла сравнивается со средним откликом на всём рабочем интервале. Для материалов, у которых  $P^*$  находится внутри окна VSA/VPSA, это обычно соответствует  $p_{\text{des}}$  порядка  $0.5-0.7 P^*$ . Тем самым  $P^*$  задаёт не только классификацию материала, но и естественный масштаб для выбора давления десорбции.

#### 4.3. Анализ чувствительности и устойчивость классификации

Аналитическая формула

$$f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/RT),$$

а для давления кроссовера:  $P^*(T) = f^*(T)$  при  $\phi = 1$ ,  $x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*$  при PR-протоколе.

Позволяет сразу разделить два разных вопроса: чувствительность самого значения  $P^*$  к параметрам модели и устойчивость классификации по классам I–IV. Для первого вопроса вывод остаётся тем же, что и в базовой версии работы. При 298 К неопределённость  $E$  в  $\pm 2$  кДж/моль изменяет  $P^*$  на  $-55.4\%$  /  $+124.2\%$  для всех материалов без исключения. Вариация  $K_0$  на  $\pm 20\%$  даёт существенно более слабый эффект:  $-16.7\%$  /  $+25.0\%$ . Влияние  $\beta$  для большинства материалов остаётся умеренным, в пределах примерно  $\pm 8-11\%$ , и лишь для SIFSIX-3-Ni из-за большого отношения  $\beta/v_c$  достигает  $+27\%$  /  $-14\%$ .

Однако для практической классификации более информативна не относительная чувствительность сама по себе, а энергетический запас до пересечения ближайшей границы класса. Для этого введём величину

$$\Delta E_{\text{кр}} = R T \cdot |\ln(P_{\text{гр}} / P^*)|,$$

где  $P_{\text{гр}}$  — ближайшая граница между классами по шкале  $P^*(298 \text{ K})$ . Эта величина показывает, насколько нужно изменить энергию адсорбции  $E$ , чтобы материал

пересёк ближайшую границу класса при фиксированных структурных параметрах клетки.

Таблица 5. Оптимальное давление десорбции и энергетический запас устойчивости классификации

Материал	P*(298 K), кПа	p_des,opt / P*	Ближайшая граница класса, кПа	ΔE_кр, кДж/моль
Zeolite 13X	161.737	0.93	101.325	1.159
Mg-MOF-74	34.564	0.53	50.0	0.915
NaY	13.818	0.39	10.0	0.801
HKUST-1	48.507	0.60	50.0	0.075
UiO-66	63.002	0.67	50.0	0.573
UiO-66-NH <sub>2</sub>	10.300	0.36	10.0	0.073
Zeolite 5A	0.00574	0.17	10.0	18.489
SIFSIX-3-Ni	0.6437	0.12	10.0	6.797
Norit R1 Extra	54.066	0.63	50.0	0.194
Maxsorb	123.475	0.91	101.325	0.490

Из таблицы следуют четыре практических вывода.

Во-первых, HKUST-1 и UiO-66-NH<sub>2</sub> являются действительно пограничными материалами: для смены класса достаточно изменения E всего на 0.075 и 0.073 кДж/моль соответственно. Следовательно, их классификацию при 298 K следует трактовать как термодинамически хрупкую.

Во-вторых, Norit R1 Extra и Maxsorb также находятся относительно близко к соседним классам, хотя и заметно устойчивее, чем HKUST-1 и UiO-66-NH<sub>2</sub>.

В-третьих, SIFSIX-3-Ni и особенно Zeolite 5A классифицированы крайне устойчиво. Их переход в соседний класс потребовал бы изменения E на многие килоджоули на моль, то есть на величину, существенно превышающую типичную параметрическую неопределённость данной модели.

В-четвёртых, столбец p\_des,opt / P\* даёт естественную шкалу для выбора давления десорбции внутри вакуумного режима. Для материалов, у которых P\* лежит внутри рабочего окна VSA/VPSA, оптимум по эффективности вакуума действительно сосредоточен в области порядка 0.5–0.7 P\*. Для класса I этот оптимум сдвигается вверх к околоатмосферной области, а для класса IV – в область очень глубокого вакуума.

Таким образом, для инженерного отбора недостаточно указывать только само значение P\*. Необходимо одновременно использовать и энергетический запас устойчивости ΔE\_кр, и отношение p\_des,opt / P\*, которое показывает, насколько естественен вакуумный режим для данного материала.

#### 4.4. Прямой захват CO<sub>2</sub> из воздуха: термодинамическое ограничение

Для воздуха принимается:

общее давление 0.1 МПа,

молярная доля CO<sub>2</sub> равна 0.0004,

следовательно парциальное давление CO<sub>2</sub>:

$$p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа.}$$

Для связи клеточной модели с абсолютной загрузкой вводится число клеток на грамм:

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

и коэффициент перевода в ммоль/г:

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

Абсолютная загрузка задаётся формулой:

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

В пределе малых давлений модель переходит в линейный закон Генри:

$$q \approx K_{\text{H}}(T) \cdot p,$$

где

$$K_{\text{H}}(T) = C_{\text{mmol}} \cdot (1 - \beta/v_{\text{c}}) \cdot K(T).$$

Это выражение справедливо только в линейном режиме, когда  $x = K(T) \cdot p$  много меньше единицы. Для материалов с очень высоким сродством при 400 ppm это условие нарушается, и  $q_{400\text{ppm}}$  надо считать по полной клеточной сумме, а не по линейному закону Генри.

Таблица 6. Прямой захват  $\text{CO}_2$  из воздуха при  $T = 298 \text{ K}$  и  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}$

Материал	$K_{\text{H}}(298)$ , ммоль/(г·МПа)	$q_{400\text{ppm}}$ , ммоль/г	$q_{\text{max}}$ , ммоль/г	$q/q_{\text{max}}$ , %	$x_{\text{DAC}}$	Режим
Zeolite 13X	48.5	0.00194	8.79	0.022	0.0018	линейный
NaY	617.0	0.02456	8.69	0.283	0.0423	линейный
Maxsorb	133.8	0.00535	19.37	0.028	0.0058	линейный
Norit R1 Extra	245.2	0.00980	15.94	0.061	0.0105	линейный
UiO-66	135.4	0.00541	10.28	0.053	0.0064	линейный
HKUST-1	363.9	0.01454	19.26	0.075	0.0068	линейный
Mg-MOF-74	266.4	0.01063	10.64	0.100	0.0101	линейный
UiO-66-NH <sub>2</sub>	728.6	0.02895	9.09	0.318	0.0452	линейный
SIFSIX-3-Ni	11449	0.40284	5.05	7.98	0.2749	нелинейный
Zeolite 5A	1423430	5.69476	9.90	57.53	86.71	насыщение

Здесь  $x_{\text{DAC}} = K(298 \text{ K}) \cdot p_{\text{CO}_2}$  — безразмерная активность при 400 ppm. При  $x_{\text{DAC}}$  много меньше единицы режим линейный и  $q_{400\text{ppm}}$  практически совпадает с оценкой  $q \approx K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2}$ . Для SIFSIX-3-Ni и особенно для Zeolite 5A линейная экстраполяция уже неприменима.

В линейном режиме условие  $q_{400\text{ppm}} > 0.5$  ммоль/г требует  $K_{\text{H}} > 12500$  ммоль/(г·МПа). Поскольку в клеточной модели одновременно выполняется соотношение  $K_{\text{H}} \cdot P^* = A$ , для прямого захвата из воздуха получаем

$$q_{400\text{ppm}} = K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2} = A \cdot p_{\text{CO}_2} / P^*.$$

Следовательно, достижение целевой загрузки  $q_{400\text{ppm}} \geq q_0$  требует выполнения неравенства

$$P^* \leq A \cdot p_{\text{CO}_2} / q_0.$$

При  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}$  это означает, что заметная загрузка при 400 ppm термодинамически совместима только с очень малым  $P^*$ , как правило субкилопаскального масштаба. Следовательно, значимый прямой захват  $\text{CO}_2$  из воздуха термодинамически несовместим с кроссовером в диапазоне десятков и

сотен килопаскалей уже в рамках сухого линейного предела модели.

Из десяти рассмотренных материалов только Zeolite 5A даёт действительно высокую равновесную загрузку при 400 ppm, но работает в режиме насыщения и требует крайне жёсткой регенерации. SIFSIX-3-Ni занимает промежуточное положение: заметная загрузка есть, но она всё ещё невелика, а регенерация требует глубокого вакуума или нагрева.

#### 4.5. Температурный кроссовер $T^*$ – критерий для TSA

Для материалов класса IV вакуумная регенерация при разумных давлениях не работает. Альтернатива – TSA: нагрев при постоянном давлении. Температура, при которой  $P^*(T)$  пересекает 101.3 кПа, определяет минимальную температуру десорбции при атмосферном давлении:

$$T^* = E / (R \cdot \ln(x^* / (K_0 \cdot 0.1013)))$$

Таблица 7. Температурный кроссовер  $T^*$  для нагревной регенерации

Материал	$P^*(298\text{ K})$ , кПа	$T^*$ , K	$\Delta T = T^* - 298\text{ K}$	Интерпретация
Zeolite 13X	161.6	278	-20	кроссовер выше атмосферного давления уже при 298 K
NaY	13.8	349	+51	умеренный нагрев
Maxsorb	123.5	289	-9	кроссовер выше атмосферного давления уже при 298 K
Norit R1 Extra	54.0	325	+27	мягкий нагрев
UiO-66	63.0	313	+15	мягкий нагрев
HKUST-1	48.5	325	+27	мягкий нагрев
Mg-MOF-74	34.5	333	+35	мягкий нагрев
UiO-66-NH <sub>2</sub>	10.3	376	+78	умеренный нагрев
SIFSIX-3-Ni	0.643	445	+147	жёсткий нагрев
Zeolite 5A	0.00574	663	+365	крайне жёсткий нагрев

Таблица даёт прямой инженерный ориентир. Для UiO-66 температура нагревного кроссовера составляет 313 K, то есть примерно 40°C. Для Mg-MOF-74  $T^* = 333\text{ K}$ , то есть около 60°C. Это делает оба материала привлекательными для регенерации за счёт низкопотенциального тепла. На противоположном конце шкалы находится Zeolite 5A:  $T^* = 663\text{ K}$ , что означает необходимость промышленного нагрева и резко снижает энергетическую привлекательность этого материала даже при высокой загрузке из воздуха.

#### 4.6. Влияние влажности на положение точки кроссовера

Реальные газовые потоки CO<sub>2</sub> – дымовые газы, атмосферный воздух, природный газ – содержат пары воды. Вода конкурентно адсорбируется в микропорах, вытесняет CO<sub>2</sub> из доступного объёма и для ряда материалов ухудшает структурную стабильность. Поэтому сухое  $P^*$  является необходимой, но не достаточной характеристикой материала.

Принята двухуровневая схема. Первый уровень – классификация по сухому  $P^*$ , рассчитанному по унарной изотерме CO<sub>2</sub> в едином протоколе. Второй уровень – инженерная поправка по влажности на основе опубликованных данных по совместной адсорбции CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Количественная межматериальная таблица «влажных  $P^*$ » в работу не вводится: для этого необходим воспроизводимый набор бинарных параметров CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и верификация хотя бы для ключевых материалов. Без такой базы псевдоточные значения  $P^*$  при заданной относительной влажности были бы методически слабее, чем интерпретация по реальным литературным данным.

Zeolite 13X. Влияние влаги подтверждено наиболее надёжно. По данным Wilkins et al. (2020), при относительной влажности около 74% загрузка CO<sub>2</sub> снижается примерно на 98% относительно сухого значения. Для этого материала сухое P\* = 161.8 кПа (класс I) нельзя напрямую переносить на влажные условия: вода фактически выключает рабочую ёмкость по CO<sub>2</sub>. Практический вывод: при использовании Zeolite 13X во влажных потоках обязательна предварительная осушка или регулярный цикл регенерации от воды.

Mg-MOF-74. Влияние влаги связано не только с конкурентной адсорбцией, но и со структурным риском. Вода занимает открытые металлические центры Mg, снижая CO<sub>2</sub>-ёмкость, и в длительных циклах ухудшает механическую и химическую стабильность каркаса. Сухое P\* = 34.5 кПа (класс III) следует рассматривать как верхнюю оценку по давлению регенерации во влажных условиях.

NKUST-1 (CuBTC). Материал термодинамически привлекателен по сухому P\* = 48.5 кПа, однако в литературе многократно отмечается деградация структуры во влажной среде. Без специальных мер по гидрофобизации или защите поверхности практическая применимость ограничена. Значение P\* следует трактовать как характеристику сухого материала.

UiO-66 и UiO-66-NH<sub>2</sub>. Оба материала обладают высокой водной устойчивостью по сравнению с предыдущими группами. Для UiO-66 в литературе показан слабый положительный эффект на захват CO<sub>2</sub> при малой загрузке воды, сменяющийся снижением ёмкости по CO<sub>2</sub> при дальнейшей гидратации. Сухое P\* сохраняет диагностическую ценность, но при средней и высокой относительной влажности требует отдельной бинарной коррекции.

Активированные угли (Norit R1, Maxsorb). Углеродные адсорбенты гидрофобнее цеолитов, и влажность не приводит к столь резкому подавлению CO<sub>2</sub>-ёмкости. Совместная сорбция воды может умеренно ухудшать рабочую ёмкость и повышать затраты на регенерацию, однако сухое P\* обычно остаётся хорошим ориентиром первого уровня.

SIFSIX-3-Ni. Высокое сродство к CO<sub>2</sub> в сухих условиях сочетается с негативным влиянием воды на эффективность улавливания. В коротких циклах возможно кинетическое разделение: CO<sub>2</sub> сорбируется быстрее H<sub>2</sub>O, что частично сохраняет сухую ёмкость. Для этого материала влажность должна анализироваться совместно как равновесный и кинетический фактор.

Таким образом, сухое P\* сохраняется как количественный термодинамический паспорт материала. Для гидрофильных цеолитов и материалов с ограниченной водной устойчивостью оно представляет верхнюю оценку давления регенерации; окончательный выбор режима для реального потока требует отдельного анализа бинарной системы CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и оценки долговременной устойчивости к циклическому воздействию влаги.

Чтобы влияние влажности было выражено не только качественно, удобно ввести коэффициент подавления низкодавленческого сродства к CO<sub>2</sub>:

$$g(T, RH) = K_{H, \text{влажн}}(T, RH) / K_{H, \text{сух}}(T),$$

где K<sub>H</sub> – коэффициент Генри по CO<sub>2</sub>, RH – относительная влажность.

Если влияние воды в первом приближении сводится к перенормировке низкодавленческого сродства,

$$K_{\text{влажн}}(T) = g(T, RH) \cdot K_{\text{сух}}(T),$$

а структурная точка x\* не смещается, то непосредственно следуют соотношения

$$K_{H, \text{влажн}} = g \cdot K_{H, \text{сух}},$$

Для линейного режима при фиксированном  $p_{\text{CO}_2}$  отсюда также следует

$$q_{\text{CO}_2, \text{влажн}} \approx g \cdot q_{\text{CO}_2, \text{сух}},$$

и, соответственно,

$$P^*_{\text{влажн}} \approx P^*_{\text{сух}} / g.$$

Это не строгая бинарная теория  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , а оценка первого уровня. Она допустима только тогда, когда имеются экспериментальные данные, позволяющие определить  $g$  для данного материала и данной влажности. Для Zeolite 13X при относительной влажности порядка 74% величина  $g$  составляет примерно 0.02, что соответствует смещению характерного масштаба  $P^*$  в область мегапаскалей и фактическому подавлению рабочей чувствительности по  $\text{CO}_2$ .

#### 4.7. Классификационная шкала

На основе рассчитанных значений  $P^*(298 \text{ K})$  вводится четырёхклассовая шкала выбора режима регенерации.

Класс I:  $P^* > 101.3 \text{ кПа}$ .

Кроссовер выше атмосферного давления. Для таких материалов наиболее естественны режимы со сбросом давления и другие схемы с изменением давления без глубокого вакуума. К этому классу относятся Zeolite 13X и Maxsorb. Для них  $T^*$  ниже комнатной температуры, поэтому нагрев для достижения области  $P^*$  не требуется.

Класс II:  $50 \text{ кПа} \leq P^* \leq 101.3 \text{ кПа}$ .

Это переходная околоатмосферная область. Для материалов этого класса наиболее естественны режимы умеренного вакуума. UiO-66 и Norit R1 Extra попадают именно сюда. У обоих умеренные значения  $T^*$ , достижимые низкопотенциальным теплом.

Класс III:  $10 \text{ кПа} \leq P^* < 50 \text{ кПа}$ .

Это оптимальная область для вакуумной регенерации. В эту группу входят HKUST-1, Mg-MOF-74, NaY и UiO-66-NH<sub>2</sub>. Именно здесь рабочий диапазон вакуумной регенерации перекрывает область  $P^*$  и потому даёт максимальные рабочие ёмкости. HKUST-1 показывает лучший результат по  $\Delta N_{\text{вак}}$  и  $\eta_{\text{вак}}$ .

Класс IV:  $P^* < 10 \text{ кПа}$ .

Это область глубокого вакуума. Для SIFSIX-3-Ni и Zeolite 5A точка кроссовера лежит ниже технически комфортного диапазона большинства вакуумных систем. Поэтому чисто вакуумная регенерация становится жёсткой, а для части материалов более естественным оказывается добавление нагрева. Zeolite 5A уникален по захвату атмосферного  $\text{CO}_2$ , но требует крайне жёсткой регенерации.

Шкала не задаёт единственного оптимального давления цикла. Она задаёт термодинамически обоснованный диапазон, внутри которого уже требуется уточнение по кинетике, тепловым эффектам, влаге, составу газа и ограничениям оборудования.

#### 4.8. Сопоставление с данными по энергозатратам

Независимая проверка инженерной интерпретации критерия  $P^*$  выполнена сопоставлением с литературными оценками энергозатрат. В работе Bahatón и соавт.

проведена систематическая оценка циклов адсорбции с изменением давления и температуры – вакуумных, сбросных, нагревных и комбинированных – для Mg-MOF-74, HKUST-1 и цеолита 13X с учётом примесей H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>.

Приведённые в той работе минимальные энергетические требования для нагревной регенерации при T<sub>des</sub> = 443 K составляют: 1.13 ГДж/т CO<sub>2</sub> для HKUST-1 при 1% H<sub>2</sub>O; 0.55 ГДж/т CO<sub>2</sub> для Mg-MOF-74 при 0.5% H<sub>2</sub>O; 0.58 ГДж/т CO<sub>2</sub> для Zeolite 13X при 0.02% H<sub>2</sub>O. Для комбинированных режимов нагрева и вакуума при выполнении CCS-спецификаций получены 0.36 ГДж/т CO<sub>2</sub> для Mg-MOF-74 и 0.46 ГДж/т CO<sub>2</sub> для Zeolite 13X.

Соответствие классификации по P\* этим оценкам прослеживается на трёх уровнях.

Mg-MOF-74, P\*(298 K) = 34.5 кПа, класс III.

Кроссовер лежит в области вакуумной регенерации, а T\* = 333 K означает, что для атмосферной десорбции нужен лишь мягкий нагрев. Это согласуется с низкими литературными энергозатратами. По смыслу критерий P\* здесь работает именно так, как и ожидается: материал одновременно хорошо отвечает на понижение давления и не требует экстремального нагрева.

Zeolite 13X, P\*(298 K) = 161.6 кПа, класс I.

Кроссовер выше атмосферного давления, поэтому глубокий вакуум для него не является естественным режимом. Низкие энергозатраты для Zeolite 13X достигаются не за счёт экстремального вакуума, а за счёт того, что материал хорошо работает в режимах со сбросом давления и в комбинированных схемах.

HKUST-1, P\*(298 K) = 48.5 кПа, класс III.

С точки зрения сухой термодинамики это один из лучших материалов для вакуумной регенерации: он даёт максимальную рабочую ёмкость и максимальную эффективность η<sub>вак</sub>. Однако по энергозатратам в присутствии воды он проигрывает Mg-MOF-74 и Zeolite 13X. Это не опровергает критерий P\*, а показывает его границу применимости: P\* является унарным равновесным критерием и не учитывает деградацию материала и паразитные тепловые затраты, связанные с водой.

Следовательно, критерий P\* корректно предсказывает термодинамически естественный диапазон регенерации и хорошо согласуется с порядком величин энергозатрат на уровне общей тенденции. При этом он не заменяет полную процессную модель, если в задаче существенны кинетика, тепловые эффекты и примеси.

## 5. Обсуждение

### 5.1. Значение точки кроссовера для инженерного выбора режима

Точка кроссовера P\* является вычислимым термодинамическим параметром, который связывает микроскопические характеристики адсорбента – структуру клетки, объём пор, энергию сродства – с макроскопическим выбором класса регенерации. Её принципиальное достоинство в том, что она рассчитывается строго из равновесных изотерм без привлечения кинетических моделей, тепловых балансов или архитектуры цикла.

Показано, что  $x^* = \operatorname{argmax} \operatorname{Var}(x)$  является структурной константой клетки, не зависящей от температуры. Это приводит к точной аналитической формуле для кроссоверной фугасности  $f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/RT)$ . Для NaY в режиме φ = 1 эта формула непосредственно задаёт давление P\*(T), тогда как для PR-подкорпуса давление кроссовера определяется численно из условия  $x^* = K(T) \cdot \varphi(P^*, T) \cdot P^*$ . Температурный тренд P\* полностью определяется энергией адсорбции E – наклон ln P\* по 1/T равен E/R независимо от геометрических параметров клетки.

Введённый новый критерий  $T^*$  – температура, при которой  $P^*(T)$  пересекает 101.3 кПа, – переводит классификацию из абстрактных «классов» в конкретное инженерное требование: минимальная температура десорбции при атмосферном давлении. Для материалов классов II–III это 313–376 К, что соответствует отработанному теплу. Для класса IV – свыше 440 К.

В совокупности  $P^*$ ,  $I_{reg}$  и  $T^*$  образуют три взаимосвязанных термодинамических параметра предварительного отбора:  $P^*$  задаёт режим (PSA/VSA/TSA),  $I_{reg}$  количественно ранжирует глубину требуемого вакуума внутри режима,  $T^*$  устанавливает нижний предел температуры TSA-десорбции.

## 5.2. Рабочая ёмкость и её связь с $P^*$

Точка кроссовера показывает, где изотерма наиболее чувствительна к изменению давления, но сама по себе не определяет, сколько  $CO_2$  извлекается за цикл. Это зависит от формы изотермы на всём рабочем интервале давлений. Таблица 3 заполняет этот пробел: рабочая ёмкость рассчитана для четырёх практических сценариев.

Связь между  $P^*$  и рабочей ёмкостью имеет строгую форму. Из клеточной модели следует тождество  $dn/d(\ln x) = Var(x)$ . Так как абсолютная загрузка равна  $q = C_{mmol} \cdot n(x)$ , получаем  $dq/d(\ln x) = C_{mmol} \cdot Var(x)$ . При фиксированной температуре  $x$  пропорциональна давлению, поэтому рабочая ёмкость между двумя давлениями равна интегралу отклика по логарифму давления. Следовательно, рабочая ёмкость максимизируется тогда, когда рабочий диапазон перекрывает область  $P^*$ .

Именно это и наблюдается на численных результатах. Лучший результат по вакуумной регенерации даёт HKUST-1:  $\Delta N_{vak} = 7.541$  ммоль/г,  $\eta_{vak} = 2.785$ . Высокие значения также показывают Maxsorb и Norit R1 Extra, однако именно для класса III вакуумная регенерация оказывается наиболее термодинамически естественной, поскольку  $P^*$  лежит непосредственно внутри рабочего диапазона.

Для класса I рабочий диапазон вакуумной регенерации лежит ниже  $P^*$ , поэтому материал работает уже на убывающей части отклика. Это объясняет, почему Zeolite 13X при высокой общей ёмкости уступает HKUST-1 по эффективности вакуумной регенерации.

Таким образом,  $P^*$  и  $\Delta N$  описывают разные, но взаимосвязанные аспекты материала.  $P^*$  задаёт естественный диапазон регенерации, а  $\Delta N$  показывает реальную производительность в выбранном диапазоне давлений. Только совместное использование обоих параметров даёт полноценный первичный отбор.

Дополнительный расчёт формы отклика показывает, что для девяти из десяти материалов стандартного типа область не ниже 80% максимального отклика лежит примерно в диапазоне  $0.31$ – $4.2 P^*$ , а область не ниже 90% – в диапазоне  $0.44$ – $2.55 P^*$ . Это означает, что  $P^*$  следует трактовать как центр широкого рабочего окна, а не как одну изолированную точку. Тот же расчёт показывает, что при давлениях ниже примерно  $0.1 P^*$  начинается режим убывающей отдачи: следующая декада вакуума даёт лишь около четверти прироста предыдущей декады. Следовательно, чрезмерное углубление вакуума без привязки к  $P^*$  физически неоправданно уже на уровне равновесной термодинамики.

## 5.3. Сопоставление с феноменологическими изотермами

Полезно сравнить критерий  $P^*$  не только с процессными метриками, но и с тем, что даёт стандартное феноменологическое описание изотермы. Для этого был выполнен

вспомогательный расчёт на клеточных кривых как на эталонной форме отклика. Цель сравнения состояла не в повторной подгонке исходных экспериментальных точек, а в проверке того, насколько феноменологические изотермы сохраняют положение и ширину области максимальной чувствительности.

Важно подчеркнуть, что данное сопоставление выполнялось не как повторная аппроксимация исходных экспериментальных точек для всех десяти материалов, а как сравнение на уровне формы отклика. Клеточная изотерма использовалась как эталонная кривая, из которой далее строились феноменологические аналоги. Для эквивалентного Лэнгмюра параметры выбирались из условий совпадения коэффициента Генри и предельной ёмкости. Для изотермы Тота рассматривались два случая: (i) фиксировались те же коэффициент Генри и предельная ёмкость, а параметр формы подбирался по наилучшему совпадению формы  $q(p)$ ; (ii) параметры формы подстраивались свободно по клеточной кривой, после чего отдельно контролировалось, насколько сохраняется правильное низкодавленческое сродство. Таким образом, сравнение было направлено именно на проверку устойчивости положения и ширины области максимальной чувствительности, а не только на аппроксимацию самой изотермы.

Для эквивалентной изотермы Лэнгмюра, у которой совпадают коэффициент Генри и предельная ёмкость, положение кроссовера по давлению оказывается сравнительно близким: для девяти материалов стандартного типа отношение  $P^*_{\text{клет}} / P^*_{\text{Лэнгмюр}}$  лежит в диапазоне 0.825–0.981. Однако ширина области отклика воспроизводится существенно хуже. Для Лэнгмюра ширина на полувысоте фиксирована и равна 1.531 декады по давлению, тогда как для клеточной модели она составляет 2.162–2.231 декады для девяти материалов стандартного типа. Следовательно, эквивалентный Лэнгмюр систематически сужает рабочее окно отклика примерно на 30%. Это означает, что даже при похожей форме  $q(p)$  он недооценивает диапазон давлений, в котором изменение давления действительно эффективно меняет загрузку.

Изотерма Тота ведёт себя сложнее. Если принудительно сохранить тот же коэффициент Генри и ту же предельную ёмкость, то Тот может описывать саму форму изотермы лучше, чем Лэнгмюр, но положение максимума отклика смещается намного сильнее: для девяти материалов стандартного типа отношение  $P^*_{\text{Тот}} / P^*_{\text{клет}}$  лежит в диапазоне 1.90–5.05. То есть хорошее воспроизведение  $q(p)$  само по себе ещё не гарантирует правильного воспроизведения области максимальной чувствительности.

Если же дать Тоту свободно подстраивать параметры формы для минимизации расхождения с клеточной кривой, ситуация улучшается по RMSE, но за счёт искажения низкодавленческого сродства: требуемый коэффициент Генри оказывается в 1.85–6.0 раза больше клеточного значения для девяти материалов стандартного типа. Иными словами, феноменологическая изотерма может приблизиться к форме клеточной кривой, только потеряв правильную термодинамику в области малых давлений.

Из этого сравнения следует общий вывод. Для задач, где важна только компактная аппроксимация  $q(p)$ , феноменологические изотермы могут быть вполне удобны. Но для задач, где требуется правильно определить область максимальной чувствительности материала к давлению и, следовательно, выбрать режим регенерации, клеточная статистическая модель даёт существенно более содержательный результат. Критерий  $P^*$  связан не просто с формой изотермы, а с внутренней статистикой заполнения клетки; именно поэтому он устойчиво выделяет рабочее окно регенерации, которое обычные феноменологические формы часто либо сужают, либо смещают.

#### 5.4. Границы применимости: кинетический лаг

$P^*$  рассчитывается в предположении термодинамического равновесия. В реальных аппаратах — особенно при коротких VSA/VPСА-циклах — внутридиффузионное сопротивление и конечная скорость массопереноса приводят к недостижению

равновесия внутри частицы на времени стадии. В этом случае эффективная область максимальной чувствительности загрузки по давлению сдвигается относительно равновесного  $P^*$ , а фактическая рабочая ёмкость оказывается ниже равновесной оценки из таблицы 3.

Степень кинетического отставания зависит от материала, размера частиц и длительности стадии. Для микропористых цеолитов с медленной внутрикристаллитной диффузией (Zeolite 5A, SIFSIX-3-Ni) этот эффект может быть существенным. Для активированных углей с более широкими порами – менее значимым. Поэтому равновесное  $P^*$  является термодинамическим ориентиром верхней оценки производительности, а окончательный выбор рабочего давления и длительностей стадий должен уточняться в динамической модели цикла.

#### 5.5. Ограничения текущей постановки

Все значения  $P^*$  рассчитаны для чистого  $\text{CO}_2$ . В реальных потоках присутствуют  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , следы  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , которые могут влиять на форму эффективной изотермы  $\text{CO}_2$  и смещать положение кроссовера. Компонентная смесь описана в работе 4 цикла через IAST-расширение, однако систематический пересчёт  $P^*$  для многокомпонентных потоков выходит за рамки настоящей работы.

Дополнительно на практическую применимость влияют: температурный режим через  $K(T)$  – в таблице 1 показан тренд  $P^*(T)$  для трёх температур; тепловые эффекты адсорбции, особенно значимые для материалов с высоким  $E$  (Zeolite 5A, SIFSIX-3-Ni); конструкция слоя и допустимые перепады давления; глубина технически достижимого вакуума.

Значение  $P^*$  следует рассматривать как термодинамический ориентир первого уровня. Окончательный выбор требует полной процессной оптимизации с учётом перечисленных факторов.

#### 5.6. Влияние гетерогенности пор

Базовая клеточная модель использует приближение одинаковых клеток. Для реальных материалов – особенно активированных углей и части MOF – это идеализация. Строгий учёт гетерогенности выполняется через представление материала как смеси подансамблей с различными параметрами и весами  $w_j$  (сумма  $w_j = 1$ ):

$$n_{\text{mix}}(x) = \sum_j w_j \cdot n_j(x)$$

$$\text{Var}_{\text{mix}}(x) = \sum_j w_j \cdot \text{Var}_j(x) + \sum_j w_j \cdot (n_j(x) - n_{\text{mix}}(x))^2$$

Второе слагаемое – вклад межансамблевой дисперсии – как правило, уширяет пик  $\text{Var}_{\text{mix}}(x)$  и может умеренно смещать  $x^*_{\text{mix}}$ . Физически это означает, что гетерогенный материал имеет более широкую область давлений, в которой изотерма чувствительна к изменению давления. Приближение однородности сохраняется как базовое для первичного скрининга; гетерогенность – естественное направление уточнения для углеродных адсорбентов с широким распределением пор.

#### 5.7. Анализ чувствительности: количественные итоги

Результаты раздела 4.3 позволяют сформулировать три практических правила.

Первое:  $E$  является управляющим параметром классификации. Неопределённость  $\Delta E = \pm 2$  кДж/моль изменяет кроссоверную фугасность  $f^*$  на  $-55\%/+124\%$  для всех десяти материалов – это универсальный результат, следующий из аналитической формулы

$f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/RT)$ . Для NaY в режиме  $\varphi = 1$  те же проценты непосредственно относятся к  $P^*$ . Для PR-подкорпуса при 298 K они с высокой точностью переносятся и на  $P^*$ , поскольку поправка  $\varphi$  остаётся малой. Поскольку  $E$  определяет наклон  $\ln f^*$  по  $1/T$  и, с высокой точностью, наклон  $\ln P^*$  по  $1/T$ , его погрешность линейно транслируется в логарифмическую неопределённость кроссоверной шкалы. Классификация устойчива только если  $P^*$  отстоит от ближайшей границы класса в 3–4 раза. UiO-66 (62.9 кПа, граница класса I/II при 101.3 кПа) и UiO-66-NH<sub>2</sub> (10.3 кПа, граница III/IV при 10 кПа) – пограничные материалы, для которых смена класса при реалистичной неопределённости  $E$  вполне возможна.

Второе:  $K_0$  вторичен. Вариация  $\pm 20\%$  изменяет  $P^*$  на  $-17\%/+25\%$  – в 5–7 раз меньше, чем  $E$  той же относительной неопределённости. Это прямо следует из формулы:  $K_0$  входит линейно,  $E$  – в показатель экспоненты.

Третье:  $\beta$  незначителен для большинства материалов, но критичен для SIFSIX-3-Ni. При  $\beta/v_c = 0.34$  вариация  $\beta$  на  $\pm 10\%$  изменяет  $P^*$  на  $+27\%/-14\%$  – аномально высокая чувствительность. Для всех остальных материалов ( $\beta/v_c = 0.05-0.13$ ) влияние  $\beta$  не превышает  $\pm 11\%$ .

## 5.8. Безразмерный индекс глубины регенерации $I_{reg}$

Классификация по классам I–IV дискретна. Для непрерывного ранжирования вводится индекс

$$I_{reg} = \ln(101.325 / P^*)$$

где  $P^*$  дано в кПа. Если  $I_{reg} < 0$ , кроссовер расположен выше атмосферного давления и материал тяготеет к режимам со сбросом давления без применения глубокого вакуума. Если  $I_{reg} > 0$ , требуется снижение давления ниже атмосферного; чем больше  $I_{reg}$ , тем глубже необходимый вакуум и тем жёстче требования к регенерационному оборудованию.

Значения при 298 K:

Материал	$P^*(298\text{ K})$ , кПа	$I_{reg}$
Zeolite 13X	161.6	-0.467
Maxsorb	123.5	-0.198
UiO-66	63.0	+0.475
Norit R1 Extra	54.0	+0.629
HKUST-1	48.5	+0.737
Mg-MOF-74	34.5	+1.076
NaY	13.8	+1.993
UiO-66-NH <sub>2</sub>	10.3	+2.288
SIFSIX-3-Ni	0.643	+5.059
Zeolite 5A	0.00574	+9.779

Индекс  $I_{reg}$  особенно полезен для сравнения материалов внутри одного класса и для выделения действительно экстремальных случаев. Разрыв между Zeolite 5A и SIFSIX-3-Ni показывает, что даже внутри класса IV глубина требуемого вакуума может различаться на многие порядки.

## 5.9. Возможное $\gamma$ -обобщение и его физический смысл

Отдельного комментария требует вопрос о возможном обобщении свободно-объёмного множителя через дополнительный параметр  $\gamma$ . В текущей версии  $\gamma$  не вводится как установленный расчётный параметр основной модели, поскольку для

его строгого включения требуется отдельная полная верификация на одном и том же эталонном наборе данных с указанными неопределённостями.

Тем не менее физический смысл такого обобщения ясен. При  $\gamma$ , отличном от единицы, модифицируется не энергетическая часть модели, а конфигурационный вклад статистической суммы, то есть способ, которым заполнение клетки зависит от доступного свободного объёма. В этом смысле  $\gamma$  можно интерпретировать как эффективный коэффициент конфигурационной корреляции: он учитывает, что реальные молекулы  $\text{CO}_2$  в микропоре ведут себя не как полностью независимые жёсткие частицы, а как система, в которой геометрические ограничения, квадрупольные взаимодействия и ориентационная упаковка могут менять энтропийный вклад при заполнении.

Такая интерпретация особенно естественна для низкодавленческой области, где для эталонных данных  $\text{NaY}$  наблюдается систематическая структура нормированных остатков. Следовательно,  $\gamma$ -обобщение следует рассматривать не как доказанный результат, а как физически мотивированное направление дальнейшего развития клеточной модели, ориентированное на более точное описание малых давлений без отказа от базового термодинамического критерия  $P^*$ .

## 6. Инженерные рекомендации

Критерий  $P^*$  — термодинамический индикатор первого уровня. Он показывает, в каком диапазоне давлений регенерация данного материала термодинамически естественна, и позволяет быстро отсеять сочетания «материал — цикл», заведомо несогласованные по рабочему диапазону. Он не заменяет расчёт цикла: кинетика, тепловые эффекты, влагостойкость, состав смеси и ограничения оборудования определяются на следующем этапе.

### 6.1. Прямой захват $\text{CO}_2$ из воздуха

Прямой захват  $\text{CO}_2$  из воздуха является предельным испытанием для любого сорбента: при 400 ppm парциальное давление  $\text{CO}_2$  составляет всего  $4 \cdot 10^{-5}$  МПа, и термодинамическая движущая сила крайне мала.

Количественный анализ показывает, что заметная загрузка при 400 ppm в линейном режиме возможна только для материалов с очень большим коэффициентом Генри и, следовательно, с очень малым  $P^*$ . Это делает критерий  $P^*$  для задач прямого захвата особенно жёстким.

Из десяти рассмотренных материалов только Zeolite 5A обеспечивает действительно высокую равновесную загрузку при 400 ppm:  $q_{400\text{ppm}} = 5.695$  ммоль/г, что соответствует 57.5% от предельной ёмкости. Однако этот же материал имеет  $P^*(298 \text{ K}) = 0.00574$  кПа и  $T^* = 663$  К. Это означает, что сильный захват  $\text{CO}_2$  из воздуха оплачивается исключительно жёсткой регенерацией.

SIFSIX-3-Ni занимает промежуточное положение:  $q_{400\text{ppm}} = 0.40284$  ммоль/г, то есть заметная загрузка есть, но она всё ещё невелика. При этом  $P^*(298 \text{ K}) = 0.643$  кПа и  $T^* = 445$  К, что также требует либо глубокого вакуума, либо значительного нагрева.

Все остальные материалы дают  $q_{400\text{ppm}}$  меньше 0.03 ммоль/г и потому практически непригодны для прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха без предварительного концентрирования потока.

Практический вывод однозначен: для прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха критерий  $P^*$  работает как жёсткий отсеивающий фильтр. Если  $P^*(298 \text{ K})$  лежит в диапазоне десятков и сотен килопаскалей, материал может быть хорош для дымовых газов или

природного газа, но не для воздуха.

## 6.2. Улавливание CO<sub>2</sub> из дымовых газов

Для посткомбустийных потоков парциальное давление CO<sub>2</sub> составляет 10–15 кПа. В этой области максимально эффективны материалы, у которых P\* попадает в диапазон рабочих давлений VSA: классы II и III. Mg-MOF-74, HKUST-1, UiO-66-NH<sub>2</sub> (класс III) и UiO-66, Norit R1 (класс II) термодинамически согласованы с VSA/VPSA в диапазоне 0.01–0.15 МПа и дают ΔN = 3–6 ммоль/г.

Материалы класса I (Zeolite 13X и Maxsorb) адсорбируют CO<sub>2</sub> из дымовых газов, но при вакуумной регенерации работают ниже своего P\*. Для них естественнее режимы со сбросом давления или умеренным снижением давления, а не глубокий вакуум.

Влажность обязательно учитывается на втором уровне: для Zeolite 13X и Mg-MOF-74 сухое P\* следует рассматривать как верхнюю оценку.

## 6.3. Очистка природного газа

Для высоконапорных потоков природного газа регенерация обычно реализуется снижением давления без глубокого вакуума. Наиболее естественны здесь материалы класса I с P\* выше атмосферного давления: Zeolite 13X и Maxsorb. Для них давление регенерации остаётся в области, где изотерма ещё сохраняет высокую чувствительность. Материалы класса III при таких режимах уже часто работают вблизи насыщения и потому менее естественны для этой задачи.

Для материалов класса III давление регенерации при очистке природного газа было бы значительно выше P\*, что соответствует области насыщения изотермы – рабочая ёмкость мала. Zeolite 5A – исключение: высокая селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> делает его применимым в природном газе, несмотря на низкое P\*, однако регенерация здесь реализуется нагревом, а не только снижением давления.

Дополнительно необходимо проверять селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, влияние тяжёлых углеводородов и механическую устойчивость в циклическом режиме.

## 6.4. Порядок применения критерия P\* в проектной практике

1. По унарной изотерме CO<sub>2</sub> при рабочей температуре сначала рассчитать кроссоверную фугасность  $f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/RT)$ . Для NaY в режиме φ = 1 положить  $P^*(T) = f^*(T)$ . Для PR-подкорпуса определить давление кроссовера численно из уравнения  $x^* = K(T) \cdot \varphi(P^*, T) \cdot P^*$  и затем определить класс материала.

2. Сопоставить P\* не только с одной точкой давления десорбции, а со всем технически достижимым диапазоном давлений установки. Для стандартной клеточной модели область особенно высокого отклика обычно лежит примерно в диапазоне 0.3–4 P\*, а область не ниже половины максимума – примерно в диапазоне 0.13–20 P\*.

3. При проектировании вакуумной регенерации ориентироваться на давление десорбции порядка 0.5–0.7 P\*, если P\* находится внутри рабочего окна VSA/VPSA. Давления существенно ниже 0.1 P\* рассматривать только при наличии отдельного процессного обоснования, поскольку в этой области начинается режим явной убывающей отдачи.

4. Для материалов класса IV дополнительно рассчитать T\* – минимальную температуру нагревной регенерации при атмосферном давлении. Если T\* слишком велико, рассматривать комбинированный режим с нагревом и вакуумом.

5. Оценить рабочую ёмкость в выбранном диапазоне давлений и критерий эффективности вакуумной регенерации  $\eta_{\text{вак}}$  для сравнения материалов.

6. Для материалов вблизи границ классов учитывать не только относительную чувствительность  $P^*$  к  $E$ , но и энергетический запас устойчивости классификации  $\Delta E_{\text{кр}}$ . Материалы с малым  $\Delta E_{\text{кр}}$  следует трактовать как пограничные.

7. После первичного отбора по  $P^*$ ,  $T^*$ ,  $\eta_{\text{вак}}$  и  $\Delta E_{\text{кр}}$  провести процессную проверку второго уровня: кинетика, тепловые эффекты, влажность потока, состав смеси, устойчивость материала и требования к чистоте продукта.

#### 6.4.1. Краткая инженерная интерпретация

Критерий  $P^*$  удобно читать как шкалу естественного режима регенерации.

Если  $P^*$  лежит внутри диапазона 0.01–0.15 МПа, материал термодинамически согласован с режимами VSA/VPСА. Именно здесь стандартное окно вакуумной регенерации перекрывает основную часть области высокого отклика.

Если  $P^*$  заметно выше 0.15 МПа, материал естественнее работает в режимах со сбросом давления или в околоатмосферной области, а глубокий вакуум для него не является термодинамически естественным.

Если  $P^*$  заметно ниже 0.01 МПа, чисто вакуумная регенерация становится жёсткой и малоэффективной; в этом случае следует рассматривать либо комбинированный режим вакуума и нагрева, либо TSA-подход.

Для стандартной клеточной модели полезно помнить три численных ориентира вокруг  $P^*$ :

область особенно высокого отклика: примерно 0.3–4  $P^*$ ;

область не ниже половины максимального отклика: примерно 0.13–20  $P^*$ ;

область явной убывающей отдачи при вакууме: ниже примерно 0.1  $P^*$ .

Поэтому при первичном выборе режима вопрос следует формулировать не как «насколько глубокий вакуум можно технически создать», а как «насколько рабочий диапазон установки перекрывает область вокруг  $P^*$ ». Именно это делает критерий  $P^*$  удобным термодинамическим фильтром первого уровня.

## 7. Заключение

В работе систематически рассчитаны точки кроссовера  $P^*$  для десяти адсорбентов  $\text{CO}_2$  и показано, что этот параметр может использоваться как термодинамический критерий предварительного выбора режима регенерации. Точка кроссовера является прямым следствием тождества флуктуация–отклик конечной клеточной статистической модели и имеет чёткий физический смысл: это область максимальной чувствительности равновесного заполнения к изменению давления.

Центральный аналитический результат состоит в том, что из независимости  $x^*$  от температуры следует точная формула для кроссоверной фугасности  $f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/RT)$ . Эта формула верифицирована численно для всех десяти материалов до машинной точности. Для NaY в режиме  $\varphi = 1$  она непосредственно задаёт давление  $P^*(T)$ , тогда как для PR-подкорпуса давление кроссовера восстанавливается численно из условия  $x^* = K(T) \cdot \varphi(P^*, T) \cdot P^*$ . Температурный тренд кроссоверной шкалы полностью определяется энергией адсорбции  $E$ . На этой основе введён критерий  $T^*$  — температура, при которой  $P^*(T)$  пересекает атмосферное давление. Для материалов классов II–III  $T^*$  лежит в диапазоне 313–376 К, тогда как

для класса IV достигает 445–663 К.

Численный анализ показал, что для стандартной клеточной модели  $P^*$  следует трактовать не как одну изолированную точку, а как центр широкого рабочего окна отклика. Для девяти из десяти материалов область не ниже 50% максимального отклика лежит примерно от  $0.13 P^*$  до  $20 P^*$ , область не ниже 80% максимума – от  $0.31 P^*$  до  $4.2 P^*$ , а область не ниже 90% максимума – от  $0.44 P^*$  до  $2.55 P^*$ . Исключение составляет SIFSIX-3-Ni, у которого из-за малого числа допустимых состояний клетки форма отклика становится нетипичной.

Для всех десяти материалов рассчитаны рабочие ёмкости в четырёх практических сценариях. Показано, что наилучший баланс вакуумной регенерации дают материалы класса III, а максимальный результат демонстрирует HKUST-1:  $\Delta N_{\text{вак}} = 7.541$  ммоль/г,  $\eta_{\text{вак}} = 2.785$ . Строго показано, что рабочая ёмкость связана с интегралом от отклика материала по логарифму давления, а потому максимизируется тогда, когда рабочий диапазон перекрывает область  $P^*$ . Дополнительно показано, что при давлениях ниже примерно  $0.1 P^*$  начинается режим убывающей отдачи: следующая декада вакуума даёт лишь около четверти прироста предыдущей декады.

Проведён количественный анализ чувствительности и устойчивости классификации. Неопределённость  $E$  в  $\pm 2$  кДж/моль изменяет  $P^*$  на  $-55.4\%$  /  $+124.2\%$  для всех материалов, что делает энергию адсорбции главным параметром неопределённости. Введена величина  $\Delta E_{\text{кр}}$  – энергетический запас до пересечения ближайшей границы класса. Показано, что HKUST-1 и UiO-66-NH<sub>2</sub> являются пограничными материалами с очень малым запасом устойчивости, тогда как SIFSIX-3-Ni и особенно Zeolite 5A классифицированы крайне устойчиво.

Вспомогательное сравнение с феноменологическими изотермами показывает, что эквивалентный Лэнгмюр при совпадающих коэффициенте Генри и предельной ёмкости даёт близкое положение кроссовера, но систематически сужает рабочее окно отклика примерно на 30%. Изотерма Тота может лучше воспроизводить форму  $q(p)$ , но при фиксированных низкодавленческом сродстве и насыщении существенно смещает положение кроссовера, а при свободной подстройке формы требует нереалистического увеличения коэффициента Генри. Следовательно, критерий  $P^*$  связан не просто с аппроксимацией изотермы, а с внутренней статистикой заполнения клетки.

Отдельно рассмотрен предельный случай прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха. Показано, что заметная загрузка при 400 rрт термодинамически совместима только с очень малым  $P^*$ , как правило порядка ниже 1 кПа. Из десяти материалов только Zeolite 5A даёт действительно высокую равновесную загрузку, но это достигается ценой крайне жёсткой регенерации:  $P^*(298 \text{ K}) = 0.00574$  кПа и  $T^* = 663$  К. SIFSIX-3-Ni даёт промежуточный результат. Все остальные материалы практически непригодны для прямого захвата воздуха без предварительного концентрирования CO<sub>2</sub>.

Для NaY стандартная клеточная модель даёт рабочую классификационную оценку  $P^*(298 \text{ K}) = 13.8$  кПа, соответствующую классу III. При этом по эталонным данным RM 8850 сохраняются систематические отклонения в низкодавленческой области в нормированной шкале. Для NaY далее используется рабочая классификационная оценка  $P^*(298 \text{ K}) = 13.8$  кПа.

Точка кроссовера  $P^*$  вместе с аналитической формулой для кроссоверной фугасности  $f^*(T)$ , правилом восстановления давления  $P^*(T)$ , критерием  $T^*$ , рабочим окном отклика, величиной  $\Delta E_{\text{кр}}$  и расчётом рабочих ёмкостей образует самосогласованный термодинамический инструментальный предварительного отбора адсорбентов CO<sub>2</sub>, связывающий микроскопические параметры модели с выбором класса и режима регенерации.

В Части 7 критерий  $P^*$  рассматривается как термодинамический фильтр пригодности

материалов для прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха.

#### Приложение А. Параметры клеточной модели и контрольные расчёты

В приложении приведены параметры клеточной статистической модели, метрики качества температурной параметризации по унарным изотермам CO<sub>2</sub> и контрольные безразмерные показатели на основе значений P\*(298 K).

Параметризация выполнена по опубликованным унарным равновесным изотермам CO<sub>2</sub>. Для NaY используется стандартный режим  $\phi = 1$ , то есть  $x = K(T) \cdot p$ . Для остальных девяти материалов используется фугасностный PR-протокол  $x = K(T) \cdot \phi(p, T) \cdot p$ . Совместная подгонка по нескольким температурам обеспечивала устойчивость параметров  $K_0$ ,  $E$ ,  $\beta$  и физическую согласованность модели. При этом аналитическая температурная формула в строгом виде относится к кроссоверной фугасности  $f^*(T)$ , а давление  $P^*(T)$  для PR-подкорпуса восстанавливается численно. Для NaY приводится отдельная оговорка о качестве параметризации в низкодавленческой области, но строка NaY остаётся в рамках стандартной модели как рабочая классификационная оценка.

Таблица А1. Параметры клеточной модели для 10 материалов (унарная адсорбция CO<sub>2</sub>)

| Материал |  $K_0$  (МПа<sup>-1</sup>) |  $E$  (кДж/моль) |  $\beta$  (Å<sup>3</sup>) |  $\gamma$  |  $v_c$  (Å<sup>3</sup>) |  $v_{mi}$  (см<sup>3</sup>/г) |  $\omega$  |  $i_{max}$  | MAE (ммоль/г) | RMSE (ммоль/г) |

Zeolite 13X	0.05770	16.47	61.11	1	462.75	0.350	14	7	0.115	0.172
Mg-MOF-74	0.00900	25.37	68.42	1	646.0	0.460	12	9	0.165	0.217
NaY (NIST RM 8850)	0.001323	33.675	57.542	1	958.2	0.358	14	14	0.037	0.055
HKUST-1 (CuBTC)	0.02100	22.30	67.50	1	600.0	0.870	12	8	0.280	0.350
UiO-66	0.00950	24.10	72.30	1	800.0	0.450	16	11	0.090	0.110
UiO-66-NH<sub>2</sub>	0.01850	27.30	69.20	1	900.0	0.379	18	13	0.120	0.150
Zeolite 5A	0.04200	44.00	55.30	1	775.0	0.330	15	14	0.100	0.130
SIFSIX-3-Ni	0.00150	38.00	85.00	1	250.0	0.380	5	2	0.250	0.320
Norit R1 Extra	0.15000	18.50	62.00	1	1000.0	0.600	20	16	0.180	0.220
Maxsorb	0.21000	16.20	58.00	1	1200.0	0.700	24	20	0.150	0.190

$i_{max} = \min(\omega, \text{floor}(v_c/\beta))$  – фактическое максимальное заполнение клетки с учётом геометрического ограничения.

#### Примечания к таблице А1:

NaY: используется стандартная клеточная модель с параметрами  $K_0 = 0.001323$  МПа<sup>-1</sup>,  $E = 33.675$  кДж/моль,  $\beta = 57.542$  Å<sup>3</sup>. По абсолютным метрикам эта параметризация даёт хорошее описание эталонных данных RM 8850, однако в области малых давлений в нормированной шкале сохраняются систематические отклонения. Поэтому строка NaY в работе рассматривается как рабочая классификационная оценка, а не как окончательно закрытый эталон.

SIFSIX-3-Ni: изотермы имеют многостадийный (ступенчатый) характер; клеточная модель применяется как приближённая; метрики MAE=0.25, RMSE=0.32 отражают интегральную точность аппроксимации. Значение P\*(298 K) следует трактовать как ориентировочное.

HKUST-1, UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, Zeolite 5A: часть точек оцифрована из графиков; погрешность оцифровки  $\leq 2\%$  включена в оценку неопределённости. Для точек без указанной неопределённости принималось  $u = 0.05 \cdot q_{\text{exp}}$ .

Числовая устойчивость определения P\*: сетка активности  $10^{-6} \leq x \leq 10^4$ , 10 000 точек равномерно в логарифмическом масштабе. Удвоение плотности сетки изменяет P\*

менее чем на 0.5% для всех материалов.

Таблица А2. Контрольные показатели кроссовера при T = 298 К

Материал	P*(298 К), кПа	K(298), МПа <sup>-1</sup>	x*	I_reg	Класс
NaY	13.81	1057.86	14.606	+1.993	III
Zeolite 13X	161.77	44.48	7.196	-0.468	II
Maxsorb	123.45	145.19	17.923	-0.197	II
UiO-66	62.90	159.30	10.020	+0.477	II
Norit R1 Extra	54.10	262.40	14.195	+0.628	II
HKUST-1 (CuBTC)	48.52	170.29	8.263	+0.736	III
Mg-MOF-74	34.53	251.98	8.702	+1.076	III
UiO-66-NH <sub>2</sub>	10.28	1128.75	11.605	+2.288	III
SIFSIX-3-Ni	0.643	6872.66	4.424	+5.059	IV
Zeolite 5A	0.00574	2.168·10 <sup>6</sup>	12.435	+9.779	IV

$K(298) = K_0 \cdot \exp(E/(R \cdot 298))$ ,  $R = 0.008314$  кДж/(моль·К). Для NaY используется стандартная модель. Значение  $K(298)$  рассчитывается по параметрам  $K_0$  и  $E$  стандартной модели, а  $x^*$  определяется численным поиском  $\arg\max \text{Var}(x)$ . Полученное значение  $P^*(298 \text{ К}) = 13.8$  кПа является рабочей классификационной оценкой.

$x^* = \arg\max \text{Var}(x)$  — структурная константа клетки, не зависящая от T. Связь с кроссоверной фугасностью:  $x^* = K(T) \cdot f^*(T)$ . Для NaY при  $\varphi = 1$  выполняется  $x^* = K(T) \cdot P^*(T)$ . Аналитическая формула имеет вид  $f^*(T) = (x^*/K_0) \cdot \exp(-E/RT)$ . Для PR-подкорпуса давление кроссовера  $P^*(T)$  определяется численно из условия  $x^* = K(T) \cdot \varphi(P^*, T) \cdot P^*$ .

$I_{\text{reg}} = \ln(101.325/P^*)$ : отрицательный —  $P^*$  выше атмосферного давления; положительный — требуется вакуум.

Таблица А3. Структурная интерпретация  $x^*$

Материал	$x^*$	$i_{\text{max}}$	$\omega$	$\beta/v_c$	$x^*/i_{\text{max}}$	$x^*/\omega$	$\omega \cdot (1 - \beta/v_c)$
Zeolite 13X	7.196	7	14	0.1321	1.028	0.514	12.15
NaY	14.606	14	14	0.0601	1.043	1.043	13.16
Maxsorb	17.923	20	24	0.0483	0.896	0.747	22.84
Norit R1 Extra	14.195	16	20	0.0620	0.887	0.710	18.76
UiO-66	10.020	11	16	0.0904	0.911	0.626	14.55
HKUST-1	8.263	8	12	0.1125	1.033	0.689	10.65
Mg-MOF-74	8.702	9	12	0.1059	0.967	0.725	10.73
UiO-66-NH <sub>2</sub>	11.605	13	18	0.0769	0.893	0.645	16.62
SIFSIX-3-Ni	4.424	2	5	0.3400	2.212	0.885	3.30
Zeolite 5A	12.435	14	15	0.0714	0.888	0.829	13.93

Таблица А3 показывает, что для девяти из десяти материалов отношение  $x^*/i_{\text{max}}$  лежит в диапазоне 0.887–1.043, то есть  $x^*$  действительно группируется около фактического максимального заполнения клетки, а не около номинальной вместимости  $\omega$ . Это количественно подтверждает вывод раздела 2.4 о том, что структурно более естественной опорной величиной для интерпретации  $x^*$  является именно  $i_{\text{max}}$ . Исключение составляет SIFSIX-3-Ni, для которого  $i_{\text{max}} = 2$  и клетка находится в почти двухсостоящем режиме; поэтому поведение этого материала остаётся нетипичным.

## Приложение Б. Контроль качества стандартной модели для NaY (NIST RM 8850)

Для NaY используется стандартная клеточная модель с параметрами:

$K_0 = 0.001323 \text{ МПа}^{-1}$ ,  
 $E = 33.675 \text{ кДж/моль}$ ,  
 $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$ ,  
 $v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$ ,  
 $\omega = 14$ .

По полному эталонному набору RM 8850 стандартная модель даёт:

$MAE = 0.0365 \text{ ммоль/г}$   
 $RMSE = 0.0546 \text{ ммоль/г}$   
 $\text{mean}(z^2) = 34.884$   
 $\text{max}|z| = 19.915$

Это означает, что по абсолютным метрикам модель описывает изотерму удовлетворительно, но по нормированной шкале в области малых давлений сохраняются систематические отклонения.

Для поднабора точек при  $p \geq 0.25 \text{ МПа}$  получаем:

$\text{mean}(z^2) = 4.695$   
 $\text{max}|z| = 4.98$

Следовательно, основная проблема стандартной модели для NaY связана именно с низкодавленческой областью. Поэтому строка NaY в основной части работы используется как рабочая классификационная оценка, а не как окончательно закрытый метрологический эталон.

### 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. Wedler, C.; Ferre, A.; Azzan, H.; Danaci, D.; Petit, C.; Pini, R. Binary Adsorption Equilibria of Three CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> 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.
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. Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.* 1965, 11 (1), 121–127. DOI: 10.1002/aic.690110125.
6. Zarei Mohammadabad, M.; Moeinaddini, M.; Nowrouzi, M.; Rafiee, R.; Abbasi, A. Facile and Cost-Efficient Synthesis of Highly Efficient CO<sub>2</sub> Adsorbents: A Pathway Towards a Green Environment. *J. Porous Mater.* 2020, 27, 1659–1668. DOI: 10.1007/s10934-020-00945-6.
7. Cao, Y.; Zhao, Y.; Lv, Z.; Song, F.; Zhong, Q. Preparation and Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity of UiO-66/Graphene Oxide Composites. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 27, 102–107. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.12.021.
8. Luu, C. L.; Nguyen, T. T. V.; Nguyen, T.; Hoang, T. C. Synthesis, Characterization and Adsorption Ability of UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2015, 6 (2), 025004. DOI: 10.1088/2043-6262/6/2/025004.
9. Cao, Y.; Zhang, H.; Song, F.; Huang, T.; Ji, J.; Zhong, Q.; Chu, W.; Xu, Q. UiO-66-NH<sub>2</sub>/GO Composite: Synthesis, Characterization and CO<sub>2</sub> Adsorption Performance. *Materials* 2018, 11

- (4), 589. DOI: 10.3390/ma11040589.
10. Kazemi, A.; et al. Enhanced CO<sub>2</sub> Capture Potential of UiO-66-NH<sub>2</sub> Synthesized by Sonochemical Method: Experimental Findings and Performance Evaluation. *Sci. Rep.* 2023, 13, 19891. DOI: 10.1038/s41598-023-47221-6.
11. Khoramzadeh, E.; Mofarahi, M.; Lee, C.-H. Equilibrium Adsorption Study of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Synthesized Zeolites 13X, 4A, 5A, and Beta. *J. Chem. Eng. Data* 2019, 64 (12), 5648–5664. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00690.
12. Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U. High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and Their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. *Adsorption* 1999, 5, 159–167. DOI: 10.1023/A:1008927301512.
13. Saha, D.; Bao, Z.; Jia, F.; Deng, S. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and Maxsorb Activated Carbon: A Comparative Study. *J. Chem. Eng. Data* 2015, 60 (6), 1686–1695. DOI: 10.1021/je501154r.
14. Khraisheh, M.; Almomani, F.; Walker, G. Solid Sorbents as a Retrofit Technology for CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas Under High Pressure and Temperature Conditions. *Sci. Rep.* 2020, 10, 269. DOI: 10.1038/s41598-019-57151-x.
15. Bahamon, D.; Díaz-Márquez, A.; Gamallo, P.; Vega, L. F. Energetic Evaluation of Swing Adsorption Processes for CO<sub>2</sub> Capture in Selected MOFs and Zeolites: Effect of Impurities. *Chem. Eng. J.* 2018, 342, 458–473. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.094.
16. Wilkins, N. S.; Sawada, J. A.; Rajendran, A. Measurement of Competitive CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption on Zeolite 13X for Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. *Adsorption* 2020, 26 (5), 765–779. DOI: 10.1007/s10450-020-00199-3.
17. Jiao, Y.; Morelock, C. R.; Burtch, N. C.; et al. Tuning the Kinetic Water Stability and Adsorption Interactions of Mg-MOF-74 by Partial Substitution with Co or Ni. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 12408–12414. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03843.

© 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