

Клеточная модель адсорбции в микропорах. Часть 7:  $P^*$  как термодинамический фильтр для прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха

Аннотация

Прямой захват  $\text{CO}_2$  из воздуха – предельный режим для адсорбционного материала: при концентрации  $\sim 400$  ppm парциальное давление  $\text{CO}_2$  составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-5}$  МПа, и заметный равновесный захват возможен только при очень высоком сродстве. Но именно высокое сродство делает регенерацию трудной. В рамках клеточной модели этот конфликт выражается количественно через давление кроссовера  $P^*$ .

Низкодавленческий захват и положение кроссовера определяются одним и тем же коэффициентом сродства  $K(T)$ . Из этого следует: в линейном режиме равновесная загрузка при 400 ppm пропорциональна отношению  $p_{\text{CO}_2}/P^*$ . Условие  $q_{400\text{ppm}} > 0.5$  ммоль/г требует коэффициента Генри  $K_H > 12500$  ммоль/(г·МПа), что в рамках модели совместимо только с  $P^*(298\text{ K}) < 1$  кПа. Основная область полезного отклика лежит в интервале  $\sim 0.3\text{--}4 P^*$ ; ниже  $\sim 0.1 P^*$  начинается режим убывающей отдачи по вакууму.

Из десяти материалов корпуса [Ч.6] только Zeolite 5A даёт высокую равновесную загрузку при 400 ppm (линейная оценка  $\sim 56$  ммоль/г), но его температура нагревного кроссовера  $T^* = 663$  К. Материалы с  $P^*$  порядка десятков и сотен килопаскалей термодинамически далеки от области сильного захвата. Тем самым в сухом унарном равновесном пределе сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  термодинамически сопряжён с очень малым  $P^*$  и, следовательно, с высокой ценой десорбции.

Критерий  $P^*$  рассматривается как жёсткий фильтр первого уровня, отсекающий заведомо непригодные материалы до эксперимента. Учёт влаги, кинетики адсорбции/десорбции, конкуренции  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  в бинарном режиме и аппаратных ограничений – задачи следующего этапа.

## 1. Введение

Прямой захват  $\text{CO}_2$  из атмосферного воздуха представляет собой один из наиболее жёстких режимов для адсорбционного материала. При концентрации около 400 ppm парциальное давление  $\text{CO}_2$  составляет порядка  $4 \cdot 10^{-5}$  МПа, то есть относится к области, где захват определяется уже не общей ёмкостью адсорбента как таковой, а его способностью эффективно работать в предельно низкодавленческом режиме. Поэтому заметная равновесная загрузка при таких условиях возможна только при очень высоком сродстве к  $\text{CO}_2$  в начале изотермы. Одновременно именно это сильное сродство обычно делает последующую регенерацию более трудной. Тем самым задача DAC с самого начала содержит внутренний термодинамический конфликт: то, что помогает материалу захватывать  $\text{CO}_2$  из ультраразбавленного потока, как правило, ухудшает условия его десорбции.

В инженерной литературе этот конфликт обычно описывается через рабочую ёмкость, теплоту адсорбции, глубину вакуума, температуру регенерации и полную процессную оптимизацию. Такой подход необходим, однако сам по себе он не даёт единого вычислимого параметра, который связывал бы низкодавленческий захват и жёсткость регенерации в рамках одной и той же физической модели. Именно такой параметр возникает в клеточной статистической модели адсорбции, разработанной в предыдущих работах цикла.

В этой модели микропористый адсорбент представляется ансамблем независимых клеток конечной вместимости. Заполнение клетки описывается конечным набором дискретных состояний, а статистические веса учитывают как активность внешнего резервуара, так и конфигурационное ограничение свободного объёма. Для этого класса моделей тождество флуктуация–отклик  $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$  доказано в Частях 1 и

3. Максимум отклика совпадает с максимумом дисперсии. На этой основе в предыдущих работах была введена точка кроссовера  $P^*$  как вычисляемый термодинамический параметр, задающий границу между низкозаполненным режимом и областью наибольшей чувствительности материала к изменению внешних условий.

В работе [Ч.6] этот подход был систематически применён к десяти  $\text{CO}_2$ -сорбентам. Для всех материалов использовались единый протокол параметризации по унарным изотермам и единый поиск  $x^*$  как значения, при котором дисперсия заполнения максимальна. Было показано, что  $x^*$  является структурной характеристикой клетки и не зависит от температуры. При этом точной аналитической величиной является кроссоверная фугасность  $f^*(T)$ , тогда как для давления  $P^*(T)$  необходимо различать режим  $\varphi = 1$  и PR-протокол. В DAC-области, где  $\varphi \approx 1$ , различие между  $f^*$  и  $P^*$  практически мало, но формально должно быть зафиксировано. Для этих же материалов были рассчитаны загрузки при 400 ppm, температуры нагревного кроссовера  $T^*$  и предварительная классификация по режиму регенерации.

Наиболее важный результат предыдущего этапа уже был получен: в линейном режиме прямого захвата условие  $q_{400\text{ppm}} > 0.5$  ммоль/г требует  $K_H > 12500$  ммоль/(г·МПа). В рамках клеточной модели высокий коэффициент Генри и малое давление кроссовера определяются одним и тем же коэффициентом сродства, поэтому значимый равновесный захват  $\text{CO}_2$  из воздуха возможен только при переходе в область очень малого  $P^*$ , как правило ниже 1 кПа. Следовательно, в рамках рассматриваемой модели сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  не реализуется при кроссовере в диапазоне десятков и сотен килопаскалей. Однако в работе [Ч.6] этот вывод ещё выступал прежде всего как численный результат по корпусу материалов. Здесь он формулируется как прямое термодинамическое следствие клеточной модели.

В этом и состоит задача работы. Давление кроссовера  $P^*$  рассматривается здесь не только как параметр выбора режима десорбции, но и как термодинамический фильтр пригодности материала для DAC. Один и тот же параметр связывает захват  $\text{CO}_2$  при 400 ppm и жёсткость последующей регенерации. Настоящий анализ не заменяет полного расчёта цикла и не подменяет процессную модель. Его цель — ещё до детального учёта кинетики, влажности, тепловых эффектов и аппаратных ограничений выделить жёсткую термодинамическую границу между материалами, заведомо слабыми для DAC, и материалами, способными к заметному захвату лишь ценой крайне жёсткой регенерации. После установления связи  $q_{\text{DAC}} = A \cdot p_{\text{DAC}} / P^*$  этот вывод имеет статус прямого следствия модели, а не только обобщения по расчётному корпусу.

## 2. Теоретическая основа

Для унарной адсорбции  $\text{CO}_2$  статистический вес состояния записывается в виде

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

если состояние допустимо по геометрическому ограничению свободного объёма.

Физический смысл этого выражения следующий: множитель  $x^i / i!$  задаёт статистический вклад состояния с  $i$  молекулами, а множитель  $(1 - i \cdot \beta / v_c)^i$  описывает уменьшение доступного свободного объёма по мере заполнения клетки. Поэтому состояния с большими  $i$  подавляются не внешним ограничением, а внутренней геометрией клетки.

Фактическое число допустимых состояний определяется не только номинальной вместимостью клетки, но и этим геометрическим ограничением. Поэтому структура

состояний клетки и положение характерной точки  $x^*$  являются внутренними характеристиками модели, а не внешних условий. Статистическая сумма, среднее заполнение и дисперсия вычисляются по конечному множеству допустимых состояний. Такая постановка была подробно введена и проверена в предыдущих работах цикла и используется здесь без изменения.

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, а  $K(T)$  – коэффициент сродства размерности  $1/\text{МПа}$ . Температурная зависимость  $K(T)$  задаётся выражением  $K(T) = K_0 \cdot \exp(E/(R \cdot T))$ . В этой записи вся зависимость модели от давления и температуры сосредоточена в одной управляющей переменной  $x$ , тогда как структура допустимых состояний и форма статистических весов определяются параметрами клетки.

Для конечной статистической суммы выполняется точное тождество флуктуация–отклик

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

где  $\text{Var}(i)$  – дисперсия заполнения клетки. Поскольку дисперсия неотрицательна, функция среднего заполнения  $n(x)$  монотонно возрастает с ростом активности. Максимум отклика совпадает с максимумом дисперсии, поэтому точка кроссовера  $x^*$  определяется как положение максимума  $\text{Var}(i)$ . При заданной температуре первичной термодинамической величиной является кроссоверная фугасность

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

Так как  $x^*$  зависит только от структуры клетки и не зависит от температуры, для кроссоверной фугасности получается точная аналитическая формула

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

Для давления кроссовера необходимо различать два режима. При  $\varphi = 1$  выполняется  $P^*(T) = f^*(T)$ . При учёте PR-фугасности давление определяется численно из условия  $x^* = K(T) \cdot \varphi(P^*, T) \cdot P^*$ . В DAC-области, где давления малы и  $\varphi \approx 1$ , различие между  $f^*$  и  $P^*$  практически исчезает; именно в этом смысле в настоящей части значения  $P^*$  можно использовать как рабочую шкалу DAC-фильтра.

Для задачи прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха ключевое значение имеет то, что низкодавленческое поведение изотермы и положение точки кроссовера определяются одним и тем же коэффициентом сродства  $K(T)$ . Действительно, при  $x \ll 1$  среднее заполнение имеет линейное разложение

$$n(x) = s_1 \cdot x + O(x^2),$$

где коэффициент  $s_1$  определяется только структурой клетки. Тогда адсорбция в физических единицах имеет вид

$$q(p, T) = C \cdot n(x) = C \cdot s_1 \cdot K(T) \cdot p + O(p^2),$$

и потому коэффициент Генри равен

$$K_H(T) = C \cdot s_1 \cdot K(T).$$

Отсюда непосредственно следует связь

$$K_H(T) \cdot P^*(T) = C \cdot s_1 \cdot x^* = A,$$

где  $A$  является материалоспецифической константой клеточной модели, не зависящей от температуры. Следовательно, в рамках данной модели коэффициент

Генри и давление кроссовера не могут изменяться независимо: усиление низкодавленческого захвата всегда связано с уменьшением  $P^*$ .

В линейном сухом пределе прямого захвата из воздуха это соотношение сразу даёт

$$q_{\text{DAC}} = K_H \cdot p_{\text{DAC}} = A \cdot p_{\text{DAC}} / P^*.$$

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

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

При  $p_{\text{DAC}} = 4 \cdot 10^{-5}$  МПа это означает, что сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  уже на уровне сухого унарного предела термодинамически совместим только с областью очень малого  $P^*$ , как правило субкилопаскального масштаба. Тем самым сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  и мягкая регенерация оказываются несовместимыми уже в рамках самой клеточной модели, а не только как наблюдение по таблице.

Для последующего анализа важно, что это соотношение допускает прямую проверку на реальном корпусе материалов. Если линейный режим действительно выполняется при 400 ppm, то для каждого материала величина  $A = K_H \cdot P^*$  должна оставаться конечной и согласованной по масштабу, а сама загрузка при 400 ppm должна удовлетворять оценке

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

Именно эта проверка на реальных данных проводится далее в разделе 4 и превращает теоретическую связь между  $K_H$  и  $P^*$  в количественно подтверждённый критерий пригодности для прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха.

### 3. Расчётная база и качество данных

В работе используется единый корпус из десяти  $\text{CO}_2$ -сорбентов: Zeolite 13X, Zeolite 5A, NaY, Mg-MOF-74, HKUST-1, UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, SIFSIX-3-Ni, Norit R1 Extra и Maxsorb. Для всех материалов параметры клеточной модели определялись по опубликованным унарным равновесным изотермам  $\text{CO}_2$ . Во всех расчётах в качестве термодинамической движущей силы использовалась фугасность  $\text{CO}_2$ , вычисляемая по уравнению состояния Пенга–Робинсона. Температурная параметризация проводилась совместно по нескольким изотермам для каждого материала, что позволяло определять параметры  $K_0$ ,  $E$  и  $\beta$  в едином режиме и исключало отдельную подгонку по отдельным температурам. Такой подход обеспечивал как устойчивость параметров, так и их физическую согласованность при переносе по температуре.

Для NaY использованы данные Wedler et al. (2024); для остальных материалов, кроме специально оговорённых случаев внешней проверки, параметры взяты из работы [Ч.6]. Для материалов, для которых часть исходных точек была получена оцифровкой графиков, результаты работы имеют характер устойчивой структурной классификации, а не метрологически замкнутой параметризации с одинаковой точностью для всех строк корпуса.

Для каждого материала расчёт точки кроссовера выполнялся через построение функции дисперсии заполнения  $\text{Var}(i)$  на логарифмической сетке активности в диапазоне  $10^{-6} \leq x \leq 10^4$ . В базовом расчёте использовалось 10000 узлов, равномерно распределённых по логарифму активности. Положение точки кроссовера определялось как  $x^* = \text{argmax Var}(i)$ , после чего давление кроссовера вычислялось из аналитической связи  $P^*(T) = x^*/K(T)$ . Численная устойчивость процедуры проверялась удвоением плотности сетки; для всех материалов изменение  $P^*$  при этом не превышало 0.5%. Это позволяет считать найденные значения  $P^*$  численно устойчивыми относительно шага дискретизации.

Помимо устойчивости по сетке, для всех материалов выполнялись внутренние проверки согласованности модели. К ним относятся положительность статистической суммы, корректная нормировка вероятностей состояний, ограниченность среднего заполнения сверху фактическим максимальным числом допустимых состояний  $i_{\max}$ , монотонность функции  $p(x)$  по активности и совпадение численного отклика с дисперсией заполнения в соответствии с тождеством флуктуация–отклик. Эти проверки не являются внешними эвристическими тестами, а следуют из самой структуры конечной статистической суммы и потому рассматриваются как обязательная часть расчётного протокола до любого сопоставления с экспериментом.

Качество исходного корпуса не является полностью однородным, и это должно быть зафиксировано явно. Для NaY значение  $P^*(298\text{ K})$  используется как рабочая классификационная оценка в рамках стандартной модели, но не рассматривается как окончательно закрытый метрологический эталон. Причина состоит в том, что в низкодавленческой области для этого материала сохраняются систематические отклонения относительно эталонного набора RM 8850. Для SIFSIX-3-Ni клеточная модель применяется как приближённая, а значение  $P^*(298\text{ K})$  трактуется как ориентировочное вследствие многостадийного характера изотерм. Для HKUST-1, UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub> и Zeolite 5A часть исходных точек была получена оцифровкой графиков; поэтому соответствующие результаты следует интерпретировать прежде всего как устойчивую структурную классификацию по оси  $P^*$ , а не как параметры одинаковой метрологической точности с материалами, для которых использованы более полные табличные наборы данных.

Используемый корпус сочетает единый расчётный протокол с явной фиксацией уровней доверия к отдельным материалам. Это позволяет избежать ложного впечатления полной метрологической однородности и одновременно сохранить сопоставимость материалов внутри одной и той же модели.

#### 4. Результаты

##### 4.1. Сводная классификация материалов по критерию $P^*$

Для прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха при  $T = 298\text{ K}$  и  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5}\text{ МПа}$  в работе [Ч.6] уже были рассчитаны коэффициент Генри  $K_H(298)$ , равновесная загрузка  $q_{400\text{ppm}}$ , максимальная загрузка  $q_{\max}$ , активность  $x_{\text{DAC}}$  и режим работы материала при 400 ppm: линейный, нелинейный или насыщение. Линейный режим выполняется для Zeolite 13X, NaY, Maxsorb, Norit R1 Extra, UiO-66, HKUST-1, Mg-MOF-74 и UiO-66-NH<sub>2</sub>. Для SIFSIX-3-Ni режим при 400 ppm уже выходит за пределы строгой линейности. Для Zeolite 5A система фактически находится в режиме насыщения.

Для всех десяти материалов были сопоставлены значения  $P^*(298\text{ K})$ ,  $K_H(298)$ ,  $q_{400\text{ppm}}$ ,  $T^*$  и режим прямого захвата при 400 ppm. Такая сводка переводит корпус из набора отдельных параметров в единую DAC-карту по оси  $P^*$ . Уже на этом уровне проявляется главное: заметный равновесный прямой захват CO<sub>2</sub> возникает только при переходе давления кроссовера в субкилопаскальную область, тогда как материалы с  $P^*$  в диапазоне десятков и сотен килопаскалей дают лишь тысячные и сотые доли ммоль/г.

Таблица 1. Классификация материалов по давлению кроссовера и прямому захвату CO<sub>2</sub> при 298 K

Материал	$P^*(298\text{ K})$ , кПа	$K_H(298)$ , ммоль/(г·МПа)	$q_{400\text{ppm}}$ , ммоль/г	$T^*$ , K	Режим при 400 ppm	Вывод по DAC	Статус данных
----------	---------------------------	----------------------------	-------------------------------	-----------	-------------------	--------------	---------------

Zeolite 13X	161.77	48.50.00194	278	линейный	практически	непригоден	для сильного DAC
	A						

NaY	13.81	617.0	0.02456	349	линейный	слабый	прямой захват CO <sub>2</sub>	рабочая классификационная оценка	B
Maxsorb	123.45	133.8	0.00535	289	линейный	практически	непригоден для сильного DAC	A	
Norit R1 Extra	54.10	245.2	0.00980	325	линейный	слабый	прямой захват CO <sub>2</sub>	A	
UiO-66	62.90	135.4	0.00541	313	линейный	слабый	прямой захват CO <sub>2</sub>	C	
NKUST-1	48.52	363.9	0.01454	325	линейный	хороший	материал для VSA, но слабый для DAC	C	
Mg-MOF-74	34.53	266.4	0.01063	333	линейный	хороший	материал для VSA, но слабый для DAC	A	
UiO-66-NH <sub>2</sub>	10.28	728.6	0.02895	376	линейный	пограничный, но до сильного DAC не дотягивает	C		
SIFSIX-3-Ni	0.643	11449	0.40284	445	нелинейный	пограничный	DAC-материал с жёсткой регенерацией	B	
Zeolite 5A	0.00574	14234305.69476	663	насыщение	сильный	прямой захват CO <sub>2</sub>	ценной экстремально жёсткой регенерации	C	

Статус данных: A — хорошие табличные унарные данные и устойчивая параметризация; B — ограниченная точность исходных данных или осторожная классификационная оценка; C — частичная оцифровка графиков и ориентировочная классификационная строка.

Следует учитывать, что материалы в таблице опираются на исходные данные неодинакового качества. Поэтому численные значения  $P^*$ ,  $q_{400\text{ppm}}$  и производных критериев следует интерпретировать с разной степенью точности: для строк со статусом A — как количественные оценки, для строк со статусом B — как осторожные рабочие оценки, а для строк со статусом C — прежде всего как классификационные ориентиры первого уровня.

Таблица 1 сразу показывает общую структуру корпуса. Материалы с  $P^*$  в диапазоне десятков и сотен килопаскалей термодинамически удалены от области сильного прямого захвата CO<sub>2</sub> и дают  $q_{400\text{ppm}}$  на уровне тысячных и сотых долей ммоль/г. Материалы промежуточной области, такие как NKUST-1, Mg-MOF-74, UiO-66-NH<sub>2</sub> и, с оговоркой по точности низкодавленческой параметризации, NaY, действительно благоприятны с точки зрения вакуумной регенерации, однако этого недостаточно для сильного прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха. Наконец, заметный прямой захват CO<sub>2</sub> появляется только при переходе в область  $P^*$  ниже 1 кПа. В пределах рассматриваемого корпуса нет ни одного материала, который сочетал бы  $q_{400\text{ppm}}$  порядка 0.5 ммоль/г и выше с  $P^*$  больше 1 кПа. Уже одно это показывает основной результат работы: в рамках клеточной модели переход к сильному прямому захвату CO<sub>2</sub> сопровождается уходом в область всё более жёсткой регенерации.

Для линейного поднабора корпуса таблица 1 позволяет сделать ещё один важный вывод. При  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5}$  МПа величина  $q_{400\text{ppm}}$  практически совпадает с линейной оценкой  $K_H \cdot p_{\text{CO}_2}$ , то есть эти материалы действительно работают в пределе Генри. Для SIFSIX-3-Ni наблюдается уже заметное отклонение от линейной оценки, что соответствует переходу в нелинейный режим. Для Zeolite 5A линейная оценка становится физически неприменимой: материал при 400 ppm уже находится в режиме жёсткого насыщения, и поэтому столь большой формальный  $K_H$  не должен интерпретироваться как обычный линейный коэффициент захвата.

Карта материалов по оси  $P^*$  является не просто удобной сводкой, а прямым отображением того, насколько далеко атмосферный CO<sub>2</sub> находится от области максимального отклика данного материала. Чем больше  $P^*$ , тем глубже 400 ppm лежит в низкодавленческом хвосте изотермы; чем меньше  $P^*$ , тем ближе режим прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха к области интенсивного отклика, но тем жёстче последующая регенерация.

#### 4.1.1. Проверка линейного инварианта и положения режима прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха

Для того чтобы связь между низкодавленческим захватом и давлением кроссовера была показана не только формально, но и на реальных данных корпуса, введём три производные величины.

Первая величина – материалоспецифический масштаб

$$A = K_H(298) \cdot P^*(298 \text{ K}),$$

где P\* берётся в МПа, так что A имеет размерность ммоль/г.

Вторая величина – безразмерная координата режима прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха

$$\lambda_{\text{DAC}} = p_{\text{CO}_2} / P^*(298 \text{ K}),$$

где  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5}$  МПа соответствует 400 ppm. Эта величина показывает, насколько далеко атмосферный CO<sub>2</sub> находится от точки кроссовера.

Третья величина – коэффициент линейности режима прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха

$$\eta_{\text{DAC}} = q_{400\text{ppm}} / (K_H \cdot p_{\text{CO}_2}).$$

Если  $\eta_{\text{DAC}}$  близка к единице, материал при 400 ppm действительно работает в линейном пределе Генри. Если  $\eta_{\text{DAC}}$  заметно меньше единицы, линейная оценка уже начинает разрушаться из-за нелинейности или насыщения.

Для основного корпуса материалов получают следующие значения.

Таблица 1а. Проверка линейного инварианта и положения режима прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха при 298 К

Материал     $A = K_H \cdot P^*$ , ммоль/г     $\lambda_{\text{DAC}} = p_{\text{CO}_2} / P^*$      $\eta_{\text{DAC}} = q_{400\text{ppm}} / (K_H \cdot p_{\text{CO}_2})$     Интерпретация

Zeolite 13X	$7.852 \cdot 10^{-4}$	1.000	глубокий линейный хвост
NaY	$8.522 \cdot 10^{-3}$	0.995	линейный режим
Maxsorb 16.52	$3.24 \cdot 10^{-4}$	1.000	глубокий линейный хвост
Norit R1 Extra	13.27	$7.39 \cdot 10^{-4}$	0.999    линейный режим
UiO-66	$8.526 \cdot 10^{-4}$	0.999	линейный режим
HKUST-1	17.66	$8.24 \cdot 10^{-4}$	0.999    линейный режим
Mg-MOF-74	$9.201 \cdot 10^{-3}$	0.998	линейный режим
UiO-66-NH <sub>2</sub>	$7.493 \cdot 10^{-3}$	0.993	линейный режим, близкий к границе
SIFSIX-3-Ni	$7.366 \cdot 10^{-2}$	0.880	заметная нелинейность
Zeolite 5A	8.176	0.100	насыщение

Таблицу 1а следует читать как проверку работы критерия P\* в трёх независимых срезах. Величина  $\eta_{\text{DAC}}$  показывает, действительно ли материал при 400 ppm находится в линейном режиме. Величина A показывает, существует ли на линейном поднаборе внутренний масштаб, связывающий низкодавленческий захват и давление кроссовера. Величина  $\lambda_{\text{DAC}}$  показывает, насколько далеко атмосферный CO<sub>2</sub> расположен от области сильного отклика. Вместе эти три показателя позволяют отделить материалы, для которых линейная шкала работает количественно, от материалов, где она уже нарушается из-за нелинейности или насыщения. Тем самым таблица 1а служит не только иллюстрацией, но и прямой проверкой применимости

критерия  $P^*$  на основном корпусе.

Для наглядности приведём три характерных расчёта.

Для Zeolite 13X:  $P^*(298\text{ K}) = 161.77\text{ кПа} = 0.16177\text{ МПа}$ ,  
 $K_H = 48.5\text{ ммоль}/(\text{г}\cdot\text{МПа})$ ,

$A = 48.5 \cdot 0.16177 = 7.85\text{ ммоль}/\text{г}$ ,

$q_{\text{lin}} = K_H \cdot p_{\text{CO}_2} = 48.5 \cdot 4 \cdot 10^{-5} = 0.00194\text{ ммоль}/\text{г}$ .

Это совпадает с табличным значением  $q_{400\text{ppm}} = 0.00194\text{ ммоль}/\text{г}$ , что подтверждает строгую линейность режима при 400 ppm.

Для SIFSIX-3-Ni:  $K_H = 11449\text{ ммоль}/(\text{г}\cdot\text{МПа})$ ,

$q_{\text{lin}} = 11449 \cdot 4 \cdot 10^{-5} = 0.45796\text{ ммоль}/\text{г}$ ,

тогда как табличное значение составляет  $q_{400\text{ppm}} = 0.40284\text{ ммоль}/\text{г}$ .

Следовательно,  $\eta_{\text{DAC}} = 0.40284 / 0.45796 = 0.88$ , то есть линейная оценка уже начинает систематически завышать реальный захват, что соответствует переходу в нелинейный режим.

Для Zeolite 5A:  $K_H = 1423430\text{ ммоль}/(\text{г}\cdot\text{МПа})$ ,

$q_{\text{lin}} = 1423430 \cdot 4 \cdot 10^{-5} = 56.94\text{ ммоль}/\text{г}$ ,

тогда как реальное значение составляет  $q_{400\text{ppm}} = 5.69476\text{ ммоль}/\text{г}$ .

Следовательно,  $\eta_{\text{DAC}} \approx 0.10$ , что показывает полную неприменимость линейной оценки вследствие насыщения.

#### 4.2. Пороговые значения $P^*$ для заданной DAC-загрузки

В линейном режиме прямого захвата уже установлено, что условие  $q_{400\text{ppm}} > 0.5\text{ ммоль}/\text{г}$  требует  $K_H > 12500\text{ ммоль}/(\text{г}\cdot\text{МПа})$  и, следовательно, соответствует области очень малого  $P^*$ . Для превращения этого вывода в количественный критерий линейный поднабор корпуса был пересчитан через произведение  $K_H \cdot P^*$ . При переводе  $P^*$  из кПа в МПа это произведение имеет размерность ммоль/г и для восьми линейных материалов лежит в диапазоне 7.49–17.66 ммоль/г. Величина  $K_H \cdot P^*$  тем самым выступает как материалоспецифический низкодавленческий масштаб, связывающий коэффициент Генри и положение кроссовера в рамках одной и той же клеточной модели.

Пороговая шкала по  $P^*$  строится непосредственно из соотношения

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

где  $A = K_H \cdot P^*$  для линейного поднабора корпуса лежит в диапазоне 7.49–17.66 ммоль/г, а  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5}\text{ МПа}$ . Следовательно,

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

Например, для целевой загрузки  $q_{400\text{ppm}} = 0.5\text{ ммоль}/\text{г}$  получаем:

нижняя граница

$$P^*_{\text{min}} = 7.49 \cdot 4 \cdot 10^{-5} / 0.5 = 5.99 \cdot 10^{-4}\text{ МПа} = 0.60\text{ кПа},$$

верхняя граница

$$P^*_{\text{max}} = 17.66 \cdot 4 \cdot 10^{-5} / 0.5 = 1.41 \cdot 10^{-3}\text{ МПа} = 1.41\text{ кПа}.$$

Аналогично для  $q_{400\text{ppm}} = 1.0\text{ ммоль}/\text{г}$  получаем диапазон 0.30–0.71 кПа, а для  $q_{400\text{ppm}} = 0.1\text{ ммоль}/\text{г}$  — 3.00–7.06 кПа. Тем самым таблица 2 не является эмпирической подгонкой, а непосредственно следует из линейного инварианта  $K_H \cdot P^* = A$  на основном корпусе материалов.

При  $p_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-5}$  МПа это даёт прямую пороговую шкалу  $P^*$  для разных целевых DAC-загрузок.

Таблица 2. Требуемый диапазон  $P^*$  для целевой DAC-загрузки в линейном режиме

Целевая $q_{400\text{ppm}}$ , ммоль/г	Требуемый диапазон $P^*$ , кПа	Физическая интерпретация
0.01	29.96–70.63	область очень слабого DAC
0.05	5.99–14.13	верхняя граница слабого DAC
0.10	3.00–7.06	умеренный DAC требует уже низкокилопаскального $P^*$
0.50	0.60–1.41	заметный DAC требует субкилопаскального $P^*$
1.00	0.30–0.71	сильный DAC требует глубокой вакуумной области
2.00	0.15–0.35	очень сильный DAC совместим только с крайне малым $P^*$
5.00	0.060–0.141	предельный DAC, близкий к экстремальному режиму регенерации

Практический смысл таблицы 2 прямой. Если целевая DAC-загрузка ниже десятых долей ммоль/г, допустимы материалы с  $P^*$  выше 1 кПа, однако такие материалы представляют лишь ограниченный интерес для реального прямого захвата из воздуха. Если требуется загрузка порядка 0.5 ммоль/г и выше, материал неизбежно должен находиться в субкилопаскальной области  $P^*$ . Для ещё более высоких загрузок требуется дальнейшее уменьшение  $P^*$ , а это автоматически усиливает жёсткость вакуумной или нагревной регенерации.

Таким образом, переход от слабого к заметному прямому захвату  $\text{CO}_2$  не является плавным в термодинамическом смысле. При переходе к загрузкам порядка 0.5 ммоль/г и выше материал уже должен находиться в субкилопаскальной области  $P^*$ . Это означает, что сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  начинается именно там, где регенерация выходит за пределы мягкого вакуумного режима. Следовательно, в пределах рассматриваемой клеточной модели и линейного режима порог по  $P^*$  выступает не как вторичный удобный показатель, а как жёсткий термодинамический критерий разделения слабых и сильных DAC-материалов.

Важно отдельно подчеркнуть, что таблица 2 построена только по линейному поднабору корпуса. Поэтому она задаёт пороговую шкалу первого уровня для линейного режима и не должна механически переноситься на материалы, которые при 400 ppm уже вошли в нелинейную область или в режим насыщения. В текущем корпусе это прежде всего SIFSIX-3-Ni и Zeolite 5A. Для них связь между  $q_{400\text{ppm}}$  и  $P^*$  требует уже не линейной оценки по  $K_H$ , а прямого расчёта по полной изотерме.

#### 4.3. Показательные материалы

Zeolite 13X служит показателем материала, хорошо работающего во многих задачах улавливания  $\text{CO}_2$ , но слабого именно для DAC. Его  $P^*(298 \text{ K})$  велико, а  $q_{400\text{ppm}}$  остаётся на уровне тысячных долей ммоль/г. Это показывает, что высокая общая ёмкость, высокая технологическая распространённость и пригодность для других режимов разделения не означают пригодности материала для прямого захвата из воздуха. В терминах настоящей работы Zeolite 13X задаёт верхнюю область  $P^*$ , где термодинамический прямой захват  $\text{CO}_2$  практически исчезает.

SIFSIX-3-Ni представляет собой пограничный случай. Его  $P^*(298 \text{ K})$  уже уходит в субкилопаскальную область, а DAC-загрузка становится заметной. Однако этот выигрывает сопровождается высокой температурной ценой регенерации:  $T^* = 445 \text{ K}$ . Кроме того, для этого материала изотермы имеют многостадийный характер, а само значение  $P^*(298 \text{ K})$  следует трактовать как ориентировочное. Тем не менее переход к заметному прямому захвату  $\text{CO}_2$  именно в области субкилопаскального  $P^*$  хорошо согласуется с общей логикой работы. Этот материал показывает, где начинается переход от слабого DAC к области реального интереса, но ещё без достижения действительно высоких загрузок.

Zeolite 5A является предельным материалом корпуса. Он даёт максимально высокую равновесную DAC-загрузку, однако достигает её ценой экстремально малого  $P^*$ (298 К) и крайне высокого  $T^* = 663$  К. При 400 ppm этот материал уже находится в режиме насыщения, поэтому его нельзя использовать как обычную линейную опорную точку для построения пороговой шкалы. Тем не менее именно он наиболее наглядно подтверждает центральный вывод работы: сильный прямой захват  $CO_2$  и мягкая регенерация в рамках клеточной модели не реализуются одновременно. Внутри корпуса Zeolite 5A представляет собой предельную реализацию DAC-компромисса: выигрыш по захвату совпадает с максимально жёсткой ценой по режиму регенерации.

#### 4.4. Итог по разделу результатов

Полученные результаты позволяют сформулировать основной вывод раздела в компактной форме. Материалы с высоким  $P^*$  оказываются термодинамически удалёнными от области сильного прямого захвата  $CO_2$  из воздуха. Переход к заметному DAC начинается только при  $P^*$  порядка 1 кПа и ниже. Дальнейший рост DAC-загрузки требует ещё более сильного уменьшения  $P^*$ , что автоматически смещает рабочее окно десорбции в область глубокого вакуума и высоких температур. Сам корпус материалов уже демонстрирует, что в рамках клеточной модели сильный прямой захват  $CO_2$  достигается только ценой жёсткой регенерации.

### 5. Проверка согласованности и внешнее сопоставление с литературными данными

#### 5.1. Постановка проверки

Для того чтобы вывод о DAC-компромиссе нельзя было свести к внутреннему совпадению внутри одного расчётного корпуса, проверка в работе проводится по трём независимым линиям.

Первая линия — внутренняя математическая согласованность клеточной модели. Здесь проверяется, что критерий  $P^*$  не является артефактом численной процедуры, а вытекает из точного тождества флуктуация–отклик, корректно определяется как положение максимума дисперсии заполнения и устойчиво воспроизводится при изменении вычислительных параметров.

Вторая линия — согласованность на основном корпусе материалов. Здесь проверяется, воспроизводится ли одна и та же закономерность на всём наборе из десяти сорбентов: возникает ли заметный прямой захват  $CO_2$  только при переходе в область очень малого  $P^*$  и сопровождается ли это смещением рабочего окна регенерации в область глубокого вакуума или высоких температур.

Третья линия — внешнее сопоставление с независимыми литературными данными. Здесь результаты клеточной модели сопоставляются с опубликованными бинарными, влажными и циклическими данными по реальным материалам. Эта часть проверки принципиальна, поскольку она показывает, что связь сильного прямого захвата  $CO_2$  с очень малым  $P^*$  не является частным эффектом одного расчётного корпуса, а находит внешнюю поддержку в литературе для материалов, представляющих слабую, промежуточную и сильную области DAC-карты.

Тем самым задача настоящей главы состоит не в повторении уже полученных выводов, а в проверке того, что DAC-компромисс воспроизводится одновременно на уровне модели, основного корпуса и независимых литературных данных.

#### 5.2. Внутренняя проверка модели

Внутренняя проверка вывода о DAC-компромиссе опирается на три элемента.

Первый элемент – точное тождество флуктуация–отклик  $dn / d(\ln x) = \text{Var}(i)$ , где  $\text{Var}(i)$  – дисперсия заполнения клетки. Из него непосредственно следует монотонность функции среднего заполнения  $n(x)$  по активности. Поэтому определение точки кроссовера через максимум дисперсии не является внешней эвристикой, а вытекает из самой структуры конечной статистической суммы.

Второй элемент – аналитическая формула температурной зависимости кроссоверной фугасности. Поскольку  $x^*$  определяется только структурой клетки и не зависит от температуры, выполняется соотношение  $f^*(T) = (x^* / K_0) \cdot \exp(-E/RT)$ . Для NaY в режиме  $\phi = 1$  это одновременно даёт и давление  $P^*(T)$ , тогда как для PR-подкорпуса давление определяется численно из условия  $x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*$ . Тем самым критерий  $P^*$  задаётся не произвольным правилом, а строго встроено в саму модель.

Третий элемент – численная устойчивость определения  $P^*$ . Положение точки кроссовера рассчитывалось на логарифмической сетке активности, а затем проверялось при её сгущении. Для всех материалов изменение  $P^*$  при удвоении плотности сетки не превышало 0.5%. Следовательно, критерий кроссовера устойчив по отношению к шагу дискретизации и не зависит от частного выбора вычислительной сетки.

Тем самым внутренняя часть проверки показывает, что критерий  $P^*$  является математически корректным, вычислительно устойчивым и не сводится к случайностям численной процедуры. Это создаёт необходимую основу для дальнейшего сопоставления с реальными материалами.

### 5.3. Проверка на основном корпусе материалов

Основной корпус из десяти материалов уже сам по себе воспроизводит устойчивую DAC-картину.

Материалы с  $P^*$  в диапазоне десятков и сотен килопаскалей дают  $q_{400\text{ppm}}$  на уровне тысячных и сотых долей ммоль/г. Это относится к Zeolite 13X, Maxsorb, Norit R1 Extra, UiO-66 и другим материалам, которые могут быть полезны для иных задач улавливания  $\text{CO}_2$ , но не переходят в область сильного DAC.

Материалы промежуточной области, такие как HKUST-1, Mg-MOF-74, UiO-66-NH<sub>2</sub> и, с оговоркой по точности низкодавленческой параметризации, NaY, показывают более высокий отклик и попадают в область, благоприятную для вакуумной регенерации. Однако даже в этом случае равновесная загрузка при 400 ppm остаётся недостаточной для сильного DAC. Это означает, что хорошая вакуумная регенерация сама по себе ещё не делает материал сильным сорбентом для прямого захвата из воздуха.

Заметный прямой захват  $\text{CO}_2$  возникает только при переходе к субкилопаскальной области  $P^*$ . Именно сюда попадает SIFSIX-3-Ni, а предельный случай внутри рассматриваемого корпуса реализуется у Zeolite 5A, где экстремально малый  $P^*$  сопровождается уже очень высокой DAC-загрузкой.

Основной корпус показывает не просто различие между отдельными материалами, а общую закономерность: по мере уменьшения  $P^*$  сначала возрастает равновесный захват  $\text{CO}_2$  при 400 ppm, но одновременно материал неизбежно уходит в область всё более жёсткой регенерации.

Эта картина дополнительно согласуется с ранее рассчитанными рабочими окнами вокруг точки кроссовера. Было показано, что основная часть полезного отклика сосредоточена примерно в диапазоне 0.3–4  $P^*$ , а при давлениях ниже 0.1  $P^*$  начинается режим убывающей отдачи. Следовательно, уменьшение  $P^*$  ради усиления прямого захвата  $\text{CO}_2$  автоматически смещает полезное окно регенерации в область

глубокого вакуума. Внутри корпуса нет ни одного материала, который сочетал бы  $q_{400\text{ppm}}$  порядка 0.5 ммоль/г и выше с  $P^*$  больше 1 кПа. Это уже само по себе представляет сильное подтверждение DAC-компромисса.

#### 5.4. Внешнее сопоставление: слабая DAC-область на примере Zeolite 13X

Для Zeolite 13X внешняя литература подтверждает именно тот статус, который следует из DAC-карты настоящей работы: материал важен для задач разделения  $\text{CO}_2$  при более высоких концентрациях, но не относится к числу сильных сорбентов для прямого захвата из воздуха. По расчётам настоящей работы Zeolite 13X имеет высокое давление кроссовера  $P^*(298\text{ K}) = 161.77$  кПа и очень малую сухую равновесную загрузку при 400 ppm,  $q_{400\text{ppm}} = 0.00194$  ммоль/г, то есть лежит в слабой DAC-области.

Независимые данные по влажному прямому захвату на Zeolite 13X усиливают этот вывод. Для этого материала сообщалось до 98% снижения конкурентной  $\text{CO}_2$ -загрузки при относительной влажности около 74.4%, а циклические данные во влажном режиме также показывают существенное ухудшение работы по сравнению с сухими условиями. Следовательно, даже сухая классификация Zeolite 13X как слабого DAC-материала является скорее оптимистичной, чем пессимистичной: в присутствии воды его практическая пригодность для прямого захвата  $\text{CO}_2$  дополнительно ухудшается.

Следует отдельно подчеркнуть, что работа Mulgundmath et al. [4] относится к бинарной задаче  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  в области, близкой к дымовым газам, то есть при концентрациях порядка 10%  $\text{CO}_2$  в  $\text{N}_2$ , а не к DAC-пределу 400 ppm. Поэтому этот источник можно использовать как независимую иллюстрацию переноса унарной логики на бинарную задачу вне основного корпуса, но не как прямую DAC-валидацию.

Таким образом, Zeolite 13X играет в этой главе роль внешней проверки слабой DAC-области: и сухая унарная классификация, и независимые данные по влажному режиму согласованно указывают, что 13X остаётся важным сорбентом для других задач улавливания  $\text{CO}_2$ , но не относится к числу сильных материалов для прямого захвата из воздуха.

#### 5.5. Внешнее сопоставление: сильная DAC-область на примере SIFSIX-3-Ni

По расчётам клеточной модели SIFSIX-3-Ni попадает в область очень малого  $P^*$  и заметного прямого захвата  $\text{CO}_2$ . Независимая литература подтверждает именно такой статус материала: SIFSIX-3-Ni действительно рассматривается как физический сорбент, перспективный для прямого захвата  $\text{CO}_2$  из атмосферного воздуха.

Это важно не только как подтверждение отдельной точки, но и как подтверждение самой логики DAC-карты. Материал, который по расчётам модели должен лежать в сильной DAC-области, действительно оказывается в независимой литературе кандидатом для прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха. Тем самым область очень малого  $P^*$  получает внешнюю физическую интерпретацию и перестаёт быть чисто модельной конструкцией.

Одновременно литература по семейству SIFSIX/TIFSIX показывает и вторую сторону вопроса: сильный низкодавленческий захват у таких ультрамикropористых каркасов сопровождается чувствительностью к влаге и деградационными эффектами при жёстких режимах эксплуатации. Следовательно, сама сильная DAC-область не означает лёгкой практической реализации. Напротив, именно в ней наиболее резко проявляются требования к регенерации, водостойкости и долговечности материала.

Таким образом, семейство SIFSIX подтверждает общий вывод работы с двух сторон: сухой прямой захват  $\text{CO}_2$  действительно силен, но практическая реализация остаётся

трудной и требует дополнительных ограничений, выходящих за рамки сухого равновесного критерия  $P^*$ .

#### 5.6. Внешнее сопоставление: промежуточная DAC-область на примере HKUST-1

Для проверки промежуточной области DAC-карты необходим материал, который не является ни заведомо слабым, ни экстремально сильным. Для этой роли подходит HKUST-1.

По расчётам клеточной модели HKUST-1 находится в области умеренного  $P^*$ : материал остаётся хорошим кандидатом для вакуумной регенерации, но не переходит в область сильного DAC. Независимая литература по DAC на металлоорганических каркасах подтверждает именно такое положение: HKUST-1 рассматривается как материал, недостаточно сильный для захвата при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , соответствующем воздуху, поскольку не обеспечивает достаточного числа высокоаффинных центров в режиме 400 ppm.

Это особенно важно для интерпретации результатов работы. HKUST-1 показывает, что промежуточная область не является просто «недотянутой сильной областью». Это самостоятельный режим материалов, которые могут быть хороши для вакуумной регенерации и для процессов при более высоких концентрациях  $\text{CO}_2$ , но не становятся сильными DAC-сорбентами. Тем самым промежуточная часть DAC-карты также получает внешнее подтверждение.

#### 5.7. Mg-MOF-74 и практические ограничения

Для Mg-MOF-74 внешняя картина особенно полезна тем, что показывает не только сорбционный потенциал, но и практические ограничения.

В литературе Mg-MOF-74 известен как материал с сильным взаимодействием с  $\text{CO}_2$ , однако в области следовых концентраций он не демонстрирует преимуществ материалов типа SIFSIX-3-Ni. Кроме того, независимые данные по влажной сорбции подтверждают, что на открытых металлических центрах Mg-MOF-74 вода жёстко конкурирует с  $\text{CO}_2$ . Чем сильнее чувствительность материала к  $\text{H}_2\text{O}$ , тем сильнее ухудшается его поведение в условиях влажного прямого захвата.

Дополнительный уровень проверки даёт этилендиамин-модифицированный Mg-MOF-74. Показано, что такой материал может достигать загрузки до 1.8 ммоль/г при 400 ppm во влажных условиях, однако количество адсорбированной воды при этом в несколько раз превышает загрузку по  $\text{CO}_2$ , а циклическая ёмкость быстро снижается. Авторы прямо указывают, что высокая сорбция воды, замедленная кинетика при низких температурах и потеря циклической стабильности могут серьёзно ограничивать практическую применимость такого материала для DAC.

Этот результат важен для настоящей работы. Он показывает, что даже если материал выглядит сильным по равновесной сорбции, это ещё не означает его готовности к реальному DAC. Влага, устойчивость и кинетика могут сделать практическую реализацию существенно более жёсткой, чем это следует из одного только сухого критерия  $P^*$ . Следовательно, давление кроссовера следует понимать как термодинамический фильтр первого уровня, а не как окончательный вывод о процессной пригодности материала.

#### 5.8. Что поддерживается внешними данными

Собранная внешняя цепочка позволяет сделать уже не обзорный, а содержательный вывод.

Во-первых, слабая DAC-область действительно поддерживается внешними данными. Zeolite 13X оказывается слабым DAC-материалом не только по расчётному  $P^*$ , но и по независимым данным для влажного режима и циклической работы.

Во-вторых, сильная DAC-область также получает внешнюю поддержку. SIFSIX-3-Ni и родственные ему ультрамикропористые материалы действительно относятся к числу сильных физических DAC-сорбентов. Это означает, что область очень малого  $P^*$  в настоящей DAC-карте не является искусственной конструкцией.

В-третьих, промежуточная область тоже подтверждается по структуре. HKUST-1 и материалы типа Mg-MOF-74 могут быть интересны как сорбенты для вакуумной регенерации, но без дополнительных модификаций, и особенно без решения проблемы влаги, они не переходят в область действительно сильного DAC.

Следовательно, внешняя литература поддерживает не только отдельные точки, но и саму структуру DAC-карты: слабая, промежуточная и сильная области действительно существуют и соответствуют различным классам материалов.

### 5.8.1. Сводка внешнего сопоставления DAC-карты

Для удобства сопоставления все три области DAC-карты можно свести в одну итоговую схему.

Таблица 4. Что именно поддерживается внешними данными

Область DAC-карты | Представительный материал | Что показывает клеточная модель | Что показывает внешняя литература | Итог

Слабая | Zeolite 13X | высокое  $P^*$ , исчезающе малая  $q_{400ppm}$  | во влажном режиме  $CO_2$ -захват резко ухудшается | слабая DAC-область реальна

Промежуточная | HKUST-1 | умеренное  $P^*$ , хорош для вакуумной регенерации, но слаб для DAC | недостаточная сила захвата при 400 ppm | промежуточная область самостоятельна

Сильная | SIFSIX-3-Ni | очень малое  $P^*$ , заметный прямой захват  $CO_2$  | материал действительно рассматривается как DAC-кандидат | сильная область реальна

Практические ограничения | Mg-MOF-74 | высокий сорбционный потенциал не гарантирует пригодность для прямого захвата  $CO_2$  | влага, кинетика и деградация ограничивают применение | сухой критерий  $P^*$  – фильтр первого уровня

Таблица 4 показывает, что внешняя литература согласуется не только с отдельными строками корпуса, но и с самой структурой DAC-карты. Слабая, промежуточная и сильная области соответствуют различным физическим типам материалов и различным практическим ограничениям. Это не заменяет прямой многокомпонентной и динамической валидации, но показывает, что критерий  $P^*$  выделяет содержательную термодинамическую иерархию DAC-сорбентов.

### 5.9. Независимая параметризация на примере Zeolite 13X

Для дополнительной проверки устойчивости критерия  $P^*$  за пределами основного корпуса была выполнена независимая параметризация клеточной модели по унарным изотермам  $CO_2$  на Zeolite 13X, взятым из внешнего источника, не использованного при построении основной DAC-карты. Цель этой вставки состоит не в повторении уже полученного результата, а в проверке того, что независимая унарная параметризация приводит к тому же положению материала на оси  $P^*$  и к тому же качественному выводу о его DAC-пригодности.

Независимая параметризация Zeolite 13X была выполнена по унарным изотермам CO<sub>2</sub> из работы Cavenati et al. с совместной температурной подгонкой в рамках той же клеточной модели. Для этого независимого набора данных получены параметры:

$$K_0 = 0.0577 \text{ 1/МПа},$$
$$E = 16.47 \text{ кДж/моль},$$
$$\beta = 61.11 \text{ \AA}^3.$$

Для этих параметров при 298 К получено давление кроссовера

$$P^*(298 \text{ К}) = 0.1618 \text{ МПа},$$

что соответствует 163 кПа и практически совпадает по масштабу с основным корпусом настоящей работы, где для Zeolite 13X получено  $P^*(298 \text{ К}) = 161.77 \text{ кПа}$ .

Качество подгонки для независимого набора также остаётся удовлетворительным:

$$\text{mean}(z^2) = 0.630,$$
$$\text{chi2}_{\text{red}} = 0.709.$$

Поскольку в линейном режиме Zeolite 13X остаётся глубоко в пределе Генри, согласованная оценка низкодавленческих характеристик может быть восстановлена из соотношения  $K_H \cdot P^* = A$ . Для Zeolite 13X в основном корпусе  $A = 7.85 \text{ ммоль/г}$ , и при независимом значении  $P^*(298 \text{ К}) = 0.1618 \text{ МПа}$  это даёт

$$K_H(298) \approx 48.2 \text{ ммоль/(г}\cdot\text{МПа)},$$

а соответствующая DAC-загрузка при 400 ppm составляет

$$q_{400\text{ppm}} \approx 0.00193 \text{ ммоль/г}.$$

Для сравнения, в основном корпусе настоящей работы для Zeolite 13X использованы значения

$$P^*(298 \text{ К}) = 161.77 \text{ кПа},$$
$$K_H(298) = 48.5 \text{ ммоль/(г}\cdot\text{МПа)},$$
$$q_{400\text{ppm}} = 0.00194 \text{ ммоль/г}.$$

Тем самым независимая параметризация воспроизводит не только качественный вывод, но и его количественный масштаб. Даже при смене исходного набора унарных изотерм Zeolite 13X остаётся материалом с  $P^*$  порядка  $10^2 \text{ кПа}$ , то есть на два порядка удалённым от субкилопаскальной области, необходимой для заметного прямого захвата CO<sub>2</sub>. Именно это, а не совпадение частных параметров подгонки, и является главным содержательным итогом независимой проверки.

Ключевой смысл этого расчёта состоит в воспроизводимости не самих подгоночных параметров, а выводимого из них положения материала на оси  $P^*$ . Независимая параметризация по другому набору унарных данных сохраняет тот же качественный итог: Zeolite 13X остаётся материалом с высоким  $P^*$ , очень малой сухой DAC-загрузкой и следовательно слабой, равновесной пригодностью для прямого захвата CO<sub>2</sub>.

Следует отдельно подчеркнуть, что внешние бинарные данные для Zeolite 13X, доступные в литературе Mulgundmath et al, относятся не к области прямого захвата (400 ppm CO<sub>2</sub>), а к более концентрированным смесям CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> дымогазового типа. Поэтому в работе они не используются как прямая валидация процессов прямого захвата CO<sub>2</sub> из воздуха. Их корректный статус — независимая проверка того, что логика, извлечённая из унарной параметризации, переносится на бинарную задачу вне основного корпуса.

Таким образом, независимая параметризация Zeolite 13X служит внешней проверкой

устойчивости основного вывода работы: материал с высоким  $P^*$  не становится сильным сорбентом для прямого захвата  $\text{CO}_2$  даже при смене исходного набора унарных данных. Это усиливает статус критерия  $P^*$  как термодинамического фильтра первого уровня, а не как артефакта одного конкретного корпуса.

#### 5.10. Итог по главе

Проведённая проверка показывает, что DAC-компромисс нельзя свести к артефакту одной параметризации или к повторению уже собранного корпуса. Он поддерживается тремя независимыми линиями: внутренней математической согласованностью клеточной модели, устойчивой картиной на основном корпусе материалов и внешними литературными данными для слабых, промежуточных и сильных DAC-сорбентов.

В пределах рассматриваемого сухого равновесного унарного предела это означает следующее: материалы, способные к сильному прямому захвату  $\text{CO}_2$  из воздуха, неизбежно уходят в область очень малого  $P^*$ , а значит – в область жёсткой вакуумной или температурной регенерации. При этом внешняя литература показывает, что добавление влаги не снимает этот конфликт, а в большинстве случаев ещё сильнее его ужесточает.

#### 6. Обсуждение

Полученный результат не означает невозможность прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха в принципе. Он означает, что в рамках конечной равновесной клеточной модели заметный прямой захват  $\text{CO}_2$  достигается только в области очень малого давления кроссовера. Тем самым задача DAC получает чёткую термодинамическую структуру: то, что усиливает захват  $\text{CO}_2$  при 400 rрт, одновременно смещает материал в область всё более жёсткой регенерации. В этом и состоит основной физический смысл найденного компромисса.

Критерий  $P^*$  в работе важен не как ещё одна удобная характеристика изотермы, а как параметр, который одновременно связывает оба конца цикла. С одной стороны, через него задаётся положение материала на шкале низкодавленческого захвата. С другой стороны, через него определяется, где именно по давлению сосредоточена основная область отклика и насколько глубоко приходится снижать давление для эффективной десорбции. Иными словами,  $P^*$  перестаёт быть только параметром регенерации и становится общим термодинамическим параметром DAC-пригодности материала.

Из этого следует принципиальное различие между материалом, удобным для вакуумной регенерации вообще, и материалом, пригодным именно для DAC. Материалы промежуточной области, например HKUST-1 или Mg-MOF-74, действительно могут быть хорошими кандидатами для VSA или VPSA в более мягких режимах. Однако этого недостаточно для сильного захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха. Для DAC требуется не просто умеренно малый, а экстремально малый  $P^*$ . Поэтому материал, который выглядит удачным для вакуумной регенерации в задачах посткомбустионного улавливания, не обязан быть сильным DAC-сорбентом.

Отсюда возникает главный вывод работы. В пределах рассматриваемого класса моделей сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  и мягкая регенерация не являются двумя независимо настраиваемыми свойствами. Напротив, они находятся в прямом конфликте. Чем сильнее материал захватывает  $\text{CO}_2$  в области 400 rрт, тем ниже оказывается его давление кроссовера и тем жёстче становится режим десорбции. Этот конфликт не является частным недостатком отдельных сорбентов, а представляет собой общее следствие структуры клеточной модели.

Важно и то, что этот конфликт имеет две эквивалентные формы. В давленческой

форме он проявляется как необходимость перехода к глубокому вакууму. В температурной форме он проявляется через рост температуры кроссовера  $T^*$  и переход к жёсткому нагреву. В этом смысле вакуумная и нагревная регенерация не являются двумя независимыми способами обойти ограничение. Они представляют собой две разные проекции одного и того же термодинамического требования: материал с очень сильным прямым захватом  $\text{CO}_2$  неизбежно требует тяжёлого внешнего воздействия для возврата в исходное состояние.

Практическое значение этого результата состоит в том, что критерий  $P^*$  задаёт первый фильтр отбора материалов. Если целевой режим требует заметного захвата при 400 rrm, а технически допустимое окно регенерации не уходит в область крайне низких давлений или высоких температур, то материал с большим  $P^*$  можно исключать уже на раннем этапе. Тем самым работа предлагает не готовый оптимум процесса, а физически жёсткую процедуру предварительного отбора: сначала оценивается положение материала по  $P^*$ , и только затем имеет смысл переходить к более дорогому анализу смесей, кинетики, влаги и тепловых эффектов.

### 6.1. Анализ чувствительности критерия $P^*$ к параметрам модели

Для оценки устойчивости классификации материалов по давлению кроссовера рассмотрим чувствительность  $P^*$  к вариациям основных параметров модели: энергии адсорбции  $E$ , предэкспоненты  $K_0$  и эффективного исключённого объёма  $\beta$ . В работе [Ч.6] было показано, что при 298 К неопределённость  $E$  в пределах  $\pm 2$  кДж/моль изменяет  $P^*$  в диапазоне от  $-55\%$  до  $+124\%$  для всего корпуса, что делает энергию адсорбции главным источником неопределённости. Вариация  $K_0$  на  $\pm 20\%$  даёт существенно меньший эффект, а влияние  $\beta$  для большинства материалов остаётся вторичным.

Для классификации важна не только абсолютная чувствительность, но и положение материала относительно пороговых областей по  $P^*$ . В таблице 3 приведены значения  $P^*$  для трёх характерных материалов при вариации  $E$  в пределах  $\pm 2$  кДж/моль.

Таблица 3. Чувствительность  $P^*$  при вариации энергии  $E$  на  $\pm 2$  кДж/моль

Материал	$P^*$ (базовое), кПа	$P^*$ при $E+2$ кДж/моль, кПа	$P^*$ при $E-2$ кДж/моль, кПа
Zeolite 13X	161.8	72.5362.7	
NKUST-1	48.521.7108.6		
UiO-66-NH <sub>2</sub>	10.34.6	23.0	

Рост  $E$  усиливает сродство к  $\text{CO}_2$  и тем самым уменьшает давление кроссовера. Ослабление  $E$ , напротив, увеличивает  $P^*$ . Поэтому при реалистичных вариациях энергии материалы, находящиеся вблизи границ режимов, могут смещаться между соседними областями DAC-карты. Это особенно заметно для NKUST-1 и UiO-66-NH<sub>2</sub>. В то же время материалы, далёкие от критических границ, сохраняют свой качественный статус. Так, Zeolite 13X даже при усилении связывания остаётся термодинамически удалённым от области сильного DAC.

Следовательно, критерий  $P^*$  является устойчивым инструментом первичного отбора, однако для пограничных материалов требуется особенно аккуратная параметризация. В таких случаях инженерный вывод должен опираться не на одно численное значение  $P^*$ , а на интервал его возможных значений.

Чувствительность  $P^*$  к энергии  $E$  следует непосредственно из аналитической формулы

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

В режиме  $\phi = 1$  выполняется  $P^*(T) = f^*(T)$ , а при PR-протоколе давление кроссовера определяется численно из условия  $x^* = K(T) \cdot \phi(P^*, T) \cdot P^*$ .

При изменении энергии на величину  $\Delta E$  отношение нового давления кроссовера к базовому равно

$$P^*_{\text{new}} / P^*_{\text{base}} = \exp(-\Delta E / RT).$$

При  $T = 298$  К и  $\Delta E = 2$  кДж/моль получаем

$$\exp(-2000 / (8.314 \cdot 298)) \approx 0.446,$$

а при  $\Delta E = -2$  кДж/моль – обратный множитель

$$\exp(+2000 / (8.314 \cdot 298)) \approx 2.24.$$

Следовательно, увеличение  $E$  на 2 кДж/моль уменьшает  $P^*$  примерно в 2.24 раза, а уменьшение  $E$  на 2 кДж/моль увеличивает его примерно в 2.24 раза. Для Zeolite 13X это даёт  $161.8 \cdot 0.446 \approx 72.2$  кПа и  $161.8 \cdot 2.24 \approx 362.4$  кПа, что хорошо согласуется со значениями таблицы 3. Тем самым приведённые в таблице 3 числа следуют не из частной численной подстановки, а из аналитической формулы для кроссоверной фугасности  $f^*(T)$ . В рассматриваемом низкодавленческом DAC-диапазоне это практически совпадает с давлением кроссовера  $P^*(T)$ , однако формально различие между  $f^*$  и  $P^*$  следует сохранять.

## 6.2. Сравнение с феноменологическими моделями

Феноменологические изотермы, такие как модели Лэнгмюра, Тота и Сипса, широко используются для аппроксимации экспериментальных данных. Однако они не задают внутренней связи между формой изотермы и областью максимального отклика по давлению. В работе III было показано, что даже при близком описании самой зависимости  $q(p)$  такие модели могут заметно искажать положение характерного масштаба отклика. Эквивалентная модель Лэнгмюра при внешне хорошем согласии по изотерме может систематически заужать рабочее окно отклика, а модель Тота при сохранении коэффициента Генри и предельной ёмкости может смещать  $P^*$  в несколько раз.

Для задачи DAC это принципиально. При экстраполяции в область 400 rрт ошибка в характерном масштабе давления означает ошибку в самой оценке пригодности материала. Поэтому феноменологические модели удобны как средства аппроксимации, но не дают такого же жёсткого критерия, как клеточная модель, в которой низкодавленческий захват и положение кроссовера связаны внутренне. Именно эта внутренняя связь делает критерий  $P^*$  более надёжным инструментом предварительного отбора DAC-сорбентов.

С практической точки зрения это означает следующее. Если феноменологическая модель даёт даже двукратную ошибку в  $P^*$ , то для DAC-области это уже критично. Например, смещение характерного давления с 0.7 до 1.4 кПа переводит материал из области сильного прямого захвата в пограничную область. Поэтому в задаче DAC ошибка в положении кроссовера имеет не только количественный, но и качественный характер: она может изменить сам вывод о пригодности материала.

## 6.3. Роль кинетики и динамических ограничений

Все результаты настоящей работы получены в предположении термодинамического

равновесия. В реальных короткоцикловых процессах из-за конечной скорости массопереноса равновесная загрузка может не достигаться, что смещает эффективную рабочую ёмкость и может менять технически достижимое давление регенерации. Степень кинетического отставания зависит от материала, размера частиц, длительности стадии и гидродинамики слоя.

Для микропористых цеолитов с медленной внутрикристаллитной диффузией, например для Zeolite 5A, этот эффект может быть особенно существенным. Для материалов с более открытой структурой, включая часть активированных углей, кинетические ограничения обычно мягче, однако и там они не могут считаться пренебрежимо малыми.

Следовательно, равновесный критерий  $P^*$  трактуется не как готовый динамический оптимум, а как термодинамический ориентир по масштабу отклика и регенерации. Равновесная загрузка при 400 ppm задаёт верхнюю термодинамическую границу по захвату, а окончательный выбор давления десорбции и длительностей стадий требует уже явной динамической модели процесса.

#### 6.4. Переход к многокомпонентным системам

В реальных условиях атмосферный воздух содержит не только  $\text{CO}_2$ , но и азот, кислород, аргон, а также переменное количество водяного пара. Присутствие других компонентов может влиять на эффективную изотерму  $\text{CO}_2$  двумя путями: через конкурентную адсорбцию и через изменение активности газовой фазы. В Части 4 было показано, что для смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  клеточная модель с фиксированными унарными параметрами даёт предсказания, хорошо согласующиеся с экспериментом без дополнительной подгонки. Для систем с участием воды ситуация существенно сложнее из-за сильного взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$  с активными центрами и возможного изменения самой структуры сорбционного отклика.

Тем не менее даже без явного многокомпонентного расчёта предварительная оценка влияния влажности показывает, что учёт  $\text{H}_2\text{O}$  не ослабляет найденный конфликт, а, как правило, лишь ужесточает его. Поэтому сухой критерий  $P^*$  сохраняет ценность как инструмент первого уровня, а его выводы становятся только более значимыми при переходе к реальным условиям.

#### 6.5. Влажностная поправка первого уровня и её область применимости

Все результаты работы получены в сухом равновесном пределе. В реальных процессах прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха атмосферный поток содержит водяной пар, который конкурентно сорбируется в порах и может существенно менять низкодавленческое сродство к  $\text{CO}_2$ . На первом уровне это удобно характеризовать коэффициентом подавления

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

где  $0 < g \leq 1$ .

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 из линейного закона Генри и определения давления кроссовера непосредственно следуют соотношения

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

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

В этом классе случаев влажностная поправка не является эвристикой, а представляет собой прямое следствие клеточной модели при явно сформулированных предпосылках: вода перенормирует низкодавленческое сродство, но не меняет конфигурационную часть клетки и положение  $x^*$ .

Вне этого класса случаев соотношение  $P^*_{\text{сух}} / g$  следует трактовать только как диагностическую оценку первого уровня. Это особенно важно для материалов, у которых вода меняет не только начальный наклон изотермы по  $\text{CO}_2$ , но и сам режим заполнения, эффективный набор состояний клетки, кинетику или структурную устойчивость.

Наиболее жёстко влияние влаги подтверждено для Zeolite 13X. Для этого материала сообщалось до 98% снижения конкурентной  $\text{CO}_2$ -загрузки при относительной влажности около 74.4%, а циклические данные по влажному режиму также показывают существенное ухудшение работы по сравнению с сухими условиями. Поэтому для гидрофильных цеолитов сухое значение  $P^*$  следует рассматривать как оптимистичную нижнюю оценку трудности регенерации. Для Zeolite 13X с сухими параметрами  $P^*(298\text{ K}) = 161.77\text{ кПа}$  и  $q_{400\text{ppm}} = 0.00194\text{ ммоль/г}$  даже грубая оценка при  $g \approx 0.02$  даёт характерный эффективный масштаб порядка 8 МПа и практически исчезающую равновесную загрузку при 400 ppm. Этот результат не следует трактовать как буквальное требуемое давление регенерации; его смысл состоит в том, что в присутствии воды характерный масштаб кроссовера уходит далеко за пределы технически реализуемых мягких вакуумных режимов.

Для материалов семейства SIFSIX/TIFSIX влажность также остаётся критическим фактором, однако количественный эффект зависит от режима работы и кинетики совместной сорбции. Для TIFSIX-3-Ni показано, что в укороченных неравновесных циклах возможно сохранение значительной доли сухой  $\text{CO}_2$ -ёмкости, тогда как для SIFSIX-3-Ni и близких HUM-каркасов влага и старение остаются существенным ограничением. Поэтому для SIFSIX-3-Ni корректнее говорить не о точном постоянном  $g$ , а о дополнительном ужесточении уже и без того тяжёлой области малого  $P^*$ .

Для Mg-MOF-74 и HKUST-1 литература также подтверждает выраженную влажочувствительность и/или деградацию, но не даёт столь же надёжной однопараметрической поправки вида  $g = \text{const}$ , как для Zeolite 13X. Для UiO-66 ситуация мягче: при малых загрузках воды возможна даже слабая прибавка к  $\text{CO}_2$ -адсорбции, тогда как при более высоких совместных загрузках начинается подавление. Следовательно, влаговой эффект для части водостойких MOF не только слабее, но и менее монотонен, чем для гидрофильных цеолитов. Активированные угли в среднем менее чувствительны к воде, чем цеолиты, однако водяной пар нельзя считать для них полностью пренебрежимым фактором.

Следовательно, учёт влажности не отменяет основной вывод работы, а делает его более жёстким. Сухой критерий  $P^*$  трактуется как оптимистичная нижняя граница трудности регенерации. В реальных влажных условиях эффективное низкодавленческое сродство к  $\text{CO}_2$  обычно уменьшается, а характерный масштаб давления, связанный с полезным откликом, смещается в сторону более глубокого вакуума или более жёсткого нагрева.

## 7. Границы применимости

Все результаты настоящей работы относятся к равновесному уровню клеточной модели. Это означает, что здесь рассматривается предельный сухой термодинамический случай, в котором не учитываются кинетические ограничения, тепловые эффекты, конечная длительность стадий цикла, сопротивление

массопереносу и неравновесные потери рабочего отклика. Следовательно, найденный DAC-компромисс относится не к полной аппаратурной реализации процесса, а к его фундаментальному равновесному основанию.

Поэтому работа не утверждает невозможность физического прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха вообще. Её результат имеет более узкий и более строгий смысл: в сухом унарном равновесном пределе сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  термодинамически сопряжён с областью очень малого  $P^*$ , а значит – с жёсткой регенерацией. После установления точной связи  $q_{\text{DAC}} = A \cdot p_{\text{DAC}} / P^*$  этот вывод имеет статус прямого следствия клеточной модели. Дальнейшие усложнения модели могут менять количественную форму результата, но не устраняют саму обнаруженную связь между сильным низкодавленческим захватом и высокой ценой десорбции.

Все значения давления кроссовера  $P^*$  в основном корпусе получены для чистого  $\text{CO}_2$ . Поэтому сформулированный в работе результат относится к унарному термодинамическому пределу прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха, а не к полной многокомпонентной модели реального атмосферного потока. В настоящей постановке  $P^*$  задаёт предельную шкалу захвата и регенерации по  $\text{CO}_2$  как по единственному сорбирующемуся компоненту. В реальном воздухе присутствуют азот, кислород, водяной пар и следовые примеси, которые могут изменять эффективное положение кроссовера, форму низкодавленческого участка изотермы и величину рабочей ёмкости.

Особое значение для границ применимости имеет вода. Работа не включает явного многокомпонентного описания совместной сорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и поэтому не описывает влажный цикл прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха напрямую. Однако независимые литературные данные по Zeolite 13X, семейству SIFSIX и материалам типа Mg-MOF-74 показывают, что влага, как правило, не ослабляет найденный термодинамический конфликт, а делает его ещё более жёстким. В классе случаев, где вода в основном перенормирует низкодавленческое сродство и не сдвигает структурную точку  $x^*$ , это ужесточение выражается точными соотношениями  $K_{\text{H,влажн}} = g \cdot K_{\text{H,сух}}$  и  $P^*_{\text{влажн}} = P^*_{\text{сух}} / g$ . В более сложных случаях эти формулы сохраняют лишь диагностический смысл первого уровня. В любом случае сухой критерий  $P^*$  трактуется как нижняя термодинамическая оценка трудности прямого захвата  $\text{CO}_2$  из воздуха, а не как завышенно пессимистичный сценарий.

Особо следует отметить, что настоящая постановка не распространяется на отдельный класс сорбентов, в которых вода сама выступает рабочим агентом переключения. Для таких систем найденный здесь критерий нельзя переносить напрямую, поскольку их физический механизм захвата и регенерации отличается от механизма физической адсорбции в конечной клеточной модели.

Используемый корпус материалов также не является полностью однородным по качеству исходных данных. Для NaY значение  $P^*$  следует рассматривать как рабочую классификационную оценку в рамках стандартной модели, а не как окончательно закрытый метрологический эталон. Для SIFSIX-3-Ni значение  $P^*(298 \text{ K})$  трактуется как ориентировочное из-за многостадийного характера изотерм. Для HKUST-1, UiO-66, UiO-66- $\text{NH}_2$  и Zeolite 5A часть исходных точек была получена оцифровкой графиков. Это не отменяет общей картины корпуса по прямому захвату  $\text{CO}_2$  из воздуха, но требует правильно понимать статус отдельных чисел: статья устанавливает устойчивую структуру результата и не утверждает одинаковую метрологическую точность для всех материалов без исключения.

Полученный результат трактуется как унарный равновесный предел для класса конечных клеточных сорбентов. В этой области применимости он формулируется жёстко: сильный прямой захват  $\text{CO}_2$  требует очень малого  $P^*$ , а очень малый  $P^*$  автоматически означает жёсткую регенерацию. Следующий уровень развития работы должен включать явное описание влаги, многокомпонентности, кинетики и тепловых эффектов, однако эти расширения должны не подменять найденный результат, а

уточнять его количественную форму в более реалистических условиях.

## Заключение

Показано, что в конечной клеточной статистической модели давление кроссовера  $P^*$  работает не только как ориентир режима регенерации, но и как критерий первого отбора материалов для DAC. В линейном режиме низкодавленческий захват и положение кроссовера определяются одним и тем же коэффициентом сродства. Поэтому усиление захвата при 400 ppm неизбежно сопровождается уменьшением  $P^*$ . Для корпуса из десяти материалов это даёт единую DAC-карту, на которой заметная равновесная загрузка появляется только в области очень малого  $P^*$ .

Практический смысл результата прост: по  $P^*$  можно заранее отделить материалы, термодинамически далёкие от сильного DAC, от материалов, способных обеспечить заметный захват лишь ценой жёсткой регенерации. При этом настоящий анализ относится к сухому унарному равновесному пределу и не заменяет динамическую модель реального процесса. Его более строгий вывод состоит в том, что в пределах рассматриваемого класса сорбентов сильный DAC термодинамически сопряжён с очень малым  $P^*$  и, следовательно, с высокой ценой десорбции.

## Приложение А. Контрольный расчёт DAC-фильтра для Zeolite 5A при 298.15 K

Ниже приводится контрольный расчёт, показывающий, как из параметров клеточной модели непосредственно следуют коэффициент Генри, равновесная оценка загрузки при 400 ppm, точка кроссовера и температура нагревного кроссовера.

Используются параметры Zeolite 5A:  $K_0 = 0.04200 \text{ МПа}^{-1}$ ,  $E = 44.00 \text{ кДж/моль}$ ,  $\beta = 55.30 \text{ \AA}^3$ ,  $v_c = 775.0 \text{ \AA}^3$ ,  $v_{mi} = 0.330 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $\omega = 15$ ,  $i_{max} = 14$ ,  $R = 0.008314462618 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{K)}$ ,  $N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23}$ .

### 1. Коэффициент сродства при 298.15 K

$$K(298.15 \text{ K}) = K_0 \cdot \exp(E/(R \cdot T)) = 2146425.33063 \text{ МПа}^{-1}.$$

### 2. Масштаб пересчёта и коэффициент Генри

$$C_{mmol} = 1000 \cdot [v_{mi}/(v_c \cdot 10^{-24})] \cdot (1/N_A) = 0.707068247958 \text{ ммоль/г}.$$

$$s_1 = 1 - \beta/v_c = 0.928645161290.$$

$$K_H = C_{mmol} \cdot s_1 \cdot K(298.15 \text{ K}) = 1409376.15707 \text{ ммоль/(г}\cdot\text{МПа)}.$$

### 3. Равновесная загрузка при 400 ppm

При  $p_{CO_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}$  получаем линейную оценку

$$q_{400ppm} = K_H \cdot 4 \cdot 10^{-5} = 56.3750462829 \text{ ммоль/г}.$$

Следовательно, условие  $q_{400ppm} > 0.5 \text{ ммоль/г}$  выполняется с очень большим запасом. В рамках сухой унарной линейной оценки это означает экстремально сильный низкодавленческий отклик.

### 4. Положение точки кроссовера

Поиск максимума  $\text{Var}(x)$  на сетке  $10^{-6} \leq x \leq 10^4$  (10000 точек) даёт

$$x^* = 12.4368234990.$$

В режиме  $\varphi = 1$  отсюда следует

$$P^*(298.15 \text{ K}) = x^*/K(298.15 \text{ K}) = 5.79420272463 \cdot 10^{-6} \text{ МПа} = 0.005794202725 \text{ кПа}.$$

5. Температура нагревного кроссовера

При атмосферном давлении 0.1013 МПа:

$$T^* = E / [R \cdot \ln(x^*/(K \cdot 0.1013))] = 663.121253900 \text{ K}.$$

Итог для Zeolite 5A предельно жёсткий и однозначный. Материал попадает в область очень малого  $P^*$ , что обеспечивает экстремально высокий сухой равновесный отклик в DAC-пределе. Однако это же означает крайне жёсткую регенерацию: даже перевод кроссовера к атмосферному давлению требует температуры порядка 663 К.

Настоящий анализ выполнен в сухом унарном равновесном пределе. Учёт влаги, кинетики адсорбции/десорбции, конкуренции  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  в бинарном режиме, тепловых эффектов и аппаратных ограничений — задачи следующего этапа.

Список литературы

1. Wedler, C.; Ferre, A.; Azzan, H.; Danaci, D.; Petit, C.; Pini, R. Binary Adsorption Equilibria of Three  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  Mixtures on NIST Reference Zeolite Y (RM 8850) at Temperatures from 298 to 353 K and Pressures up to 3 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2024, 69 (11), 4216–4229. DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358.
2. Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49 (4), 1095–1101. DOI: 10.1021/je0498917.
3. Mason, J. A.; Sumida, K.; Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R. Evaluating Metal–Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture via Temperature Swing Adsorption. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (8), 3030–3040. DOI: 10.1039/C1EE01720A.
4. Mulgundmath, V. P.; Tezel, F. H.; Saatcioglu, T.; Golden, T. C. Adsorption and Separation of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  by 13X Zeolite. *Can. J. Chem. Eng.* 2012, 90 (3), 730–738. DOI: 10.1002/cjce.20592.
5. Wilkins, N. S.; Sawada, J. A.; Rajendran, A. Measurement of Competitive  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  Adsorption on Zeolite 13X for Post-Combustion  $\text{CO}_2$  Capture. *Adsorption* 2020, 26 (5), 765–779. DOI: 10.1007/s10450-020-00199-3.
6. Bahamon, D.; Díaz-Márquez, A.; Gamallo, P.; Vega, L. F. Energetic Evaluation of Swing Adsorption Processes for  $\text{CO}_2$  Capture in Selected MOFs and Zeolites: Effect of Impurities. *Chem. Eng. J.* 2018, 342, 458–473. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.094.
7. 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.
8. Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.* 1965, 11 (1), 121–127. DOI: 10.1002/aic.690110125.
9. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87 (9–10), 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

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](mailto:pavel_rabota1996@mail.ru)

ВКонтакте: [vk.com/id1059469430](https://vk.com/id1059469430)