

**Тема работы:**

Моделирование адсорбции метан-водородных газовых смесей на бикатионных формах цеолитах типа LSX.

**Состав коллектива:**

Грнев Иван Васильевич, к.ф.-м.н., н.с. лаборатории ЛСДУиНС ФФ НГУ.

E-mail: greneviv@gmail.com

Шубин Александр Аркадьевич, к.ф.-м.н., ведущий инженер-программист ИК СО РАН.

E-mail: aashubin@ngs.ru

**Аннотация работы:**

В работе с помощью метода Монте-Карло в NVT ансамбле были определены кристаллические структуры бикатионных форм цеолитов типа LSX. Показано, что существующие литературные модели силовых полей, позволяющие описывать межмолекулярные взаимодействия адсорбата и атомов адсорбента, обладают недостаточной точностью для предсказания адсорбции метан-водородных смесей на бикатионных формах цеолитов типа LSX. Предложенные в работе модификации литературных силовых полей позволили определить оптимальный бикатионный состав цеолита LSX для эффективной очистки водородсодержащего газа от примесей метана.

**Постановка задачи:**

Основной задачей проекта являлось разработка моделей силовых полей для моделирования адсорбции метан-водородных смесей на цеолитах типа LSX при вариации катионного состава и определение оптимального бикатионного состава цеолита LSX для эффективной очистки водородсодержащего газа от примесей метана.

**Современное состояние научной проблемы:**

Цеолиты типа X благодаря высокой адсорбционной емкости, термической стабильности и относительно низкой себестоимости широко используются в промышленных процессах газоразделения и очистки. Возможность варьирования модуля Si/Al в широком диапазоне катионного состава цеолита X позволяет настраивать его адсорбционные свойства под конкретные газоразделительные процессы. Так как молекулы H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> обладают относительно низкими электростатическими моментами, процессы адсорбции этих газов в цеолитах в основном будут определяться дисперсионными взаимодействиями между молекулами газа и катионами/атомами структуры цеолита. Таким образом, чем меньше модуль Si/Al, тем больше катионов содержит цеолит, и тем больше суммарное дисперсионное межмолекулярное взаимодействие, а значит и теплота адсорбции. Как следствие, максимальной адсорбционной емкости и селективности можно добиться, используя цеолиты типа X с модулем Si/Al близким к 1, которые также называют LSX (low-silica X). В связи с этим, наиболее целесообразно использовать катионы первой группы (Li,

Na, K, Rb и Cs), так как в этом случае, в элементарной ячейке (ЭЯ) цеолита LSX будет содержаться максимальное количество катионов (96). Можно ожидать, что наиболее эффективным типом катиона будет являться Cs, так как чем больше атомный вес катиона, тем больше дисперсионное взаимодействие сорбат-катион. Однако, в зависимости от типа используемого катиона преференциальные места и их расположение внутри структуры может существенно различаться, что также будет сказываться на адсорбционной емкости CH<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> селективности. Более того, на сколько нам известно, чистых монокатионных форм CsLSX и RbLSX до сих пор не удалось получить [1].

Провести оценку эффективности использования адсорбентов в процессах газоразделения можно на основе экспериментальных изотерм адсорбции CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> при температуре процесса разделения. В литературе частично представлены данные по адсорбции метана при комнатной температуре на цеолитах X с различными модулями (от Y до LSX) и катионным составом [2–4]. Однако, в случае с водородом подавляющее количество работ посвящено исследованию адсорбции H<sub>2</sub> при 77 К [5,6]. Это вызвано несколькими причинами. Во-первых, при комнатной температуре (и выше) водород слабо сорбируется на цеолитах, что делает измерение изотерм адсорбции крайне затруднительным. Понижение температуры адсорбционного эксперимента приводит к увеличению величин адсорбции H<sub>2</sub>, которые уже могут быть достоверно измерены на серийных приборах. Во-вторых, эти работы в основном посвящены поиску эффективных сорбентов для аккумуляирования водорода при криогенных температурах. Данные по адсорбции CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> на бикатионных формах цеолитов LSX представлены фрагментарно, что не позволяет оценить перспективность использования таких материалов. Также в литературе скудно представлены данные по адсорбции CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> смесей при комнатной температуре на цеолитах X.

В этой связи методы молекулярного моделирования могут оказаться крайне эффективными для заполнения пробелов в экспериментальных исследованиях. Так, методы Монте-Карло для большого канонического ансамбля позволяют моделировать процессы адсорбции CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> (как для каждого компонента в отдельности, так и в смеси) в цеолитах LSX при вариации катионного состава при различных температурах и давлениях. На основе полученных данных могут быть рассчитаны адсорбционные CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> селективности и рабочие емкости по CH<sub>4</sub> для конкретных условий проведения процесса газоразделения. Комбинируя методы молекулярного моделирования с подходами компьютерного (*in silico*) скрининга возможно определить оптимальный катионный состав цеолитах LSX для разделения CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> смесей.

1. Frising T., Leflaive P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review // *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. Vol. 114, № 1–3. P. 27–63.
2. Moura P.A.S. et al. Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in cation-exchanged zeolites 13X // *Adsorption.* 2016. Vol. 22, № 1. P. 71–80.
3. Pillai R.S., Sethia G., Jasra R.V. Sorption of CO, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in Alkali Metal Ion Exchanged Zeolite-X: Grand Canonical Monte Carlo Simulation and Volumetric Measurements // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, № 12. P. 5816–5825.

4. Brea P. et al. Multicomponent adsorption of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. Vol. 286. P. 187–198.
5. Giraudet M. et al. D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> adsorption selectivity on FAU zeolites at 77.4 K: Influence of Si/Al ratio and cationic composition // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. Vol. 270. P. 211–219.
6. Langmi H.W. et al. Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 404–406. P. 637–642.

### **Используемые методы и алгоритмы**

Ввиду ограниченности экспериментальных литературных данных, для определения позиций размещения катионов в структуре LSX в зависимости от катионного состава применялся метод Монте-Карло с использованием схемы “параллельной закалки” (parallel tempering). В рамках данного метода проводилось одновременное моделирование размещения одного и того же набора катионов в каркасе цеолита LSX в нескольких системах, обладающих различными температурами. Такой подход был успешно опробован для моделирования размещения катионов Na в цеолитах типа X с различным модулем Si/Al в работе [1]. Для каждой системы использовались два типа шагов Монте-Карло: случайное смещение позиций катионов внутри системы и обмен позициями катионов между системами с близкими температурами. Необходимость обмена позициями между системами вызвана тем, что в случае моделирования размещения катионов в каркасе LSX при комнатной температуре с использованием только шагов смещения, система быстро приходит в состояние локального минимума, которое будет зависеть от стартовых позиций катионов. Так, вероятность перемещения катиона из содалитовой ячейки (катионная позиция SII) через 6-членное “кольцо” в гексагональную призму (позиция SI) при комнатной температуре крайне мала. Однако, при повышении температуры вероятность этого события существенно увеличивается. Таким образом, обмен позициями между системами с различными температурами позволяет “накачивать энергией” (через изменение позиций размещения катионов) систему при 300 К, что приводит к возможности поиска глобального минимума энергии.

В данной работе для каждого катионного состава проводилось одновременное моделирование 9 систем, причем первая система находилась при  $T_0 = 300$  К, все последующие обладали температурой  $T_n = 1.3(n-1)T_0$ , где  $n$  – порядковый номер системы. В процессе моделирования принималось, что атомы цеолитного каркаса жестко зафиксированы, а размер элементарной ячейки не изменяется в зависимости от катионного состава. В качестве исходной модели каркаса цеолита была выбрана элементарная ячейка LiLSX [2]. Из данной модели структуры были удалены все атомы Li. В расчетах был использован фрагмент цеолита размеров в 1 ЭЯ. Для моделирования взаимодействия катионов с атомами каркаса цеолита было использовано силовое поле, представленное в работе [3]. Взаимодействия катион-цеолит описывались суммой потенциалов Бакингема и Кулоновских взаимодействий. На расстоянии более  $R_{\text{cutoff}} = 12$  Å дисперсионное взаимодействие обрезалось. Дальнедействующие Кулоновские взаимодействия рассчитывались с помощью метода суммирования Эвальда. Каждый расчет проводился в

течении  $5 \times 10^5$  циклов, что достаточно для достижения равновесного состояния системы. Расчеты были выполнены с помощью программного пакета RASPA-2.0 [4].

Адсорбционные свойства силикатных цеолитов и катионных форм LSX моделировались с помощью метода Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (МК) в программном пакете RASPA-2.0 [4]. Взаимодействия описывались суммой потенциалов Леннарда-Джонса (ЛД) и Кулоновских взаимодействий. Молекула метана моделировалась в соответствии с пятицентровой моделью OPLS-AA [5]. Молекула водорода моделировалась одноцентровой моделью без учета квадрупольного момента [6]. Несмотря на простоту данной модели, она хорошо себя зарекомендовала для моделирования адсорбции водорода при 77 К на силикатных формах цеолитов [6]. Для моделирования взаимодействия CH<sub>4</sub>-каркас цеолита использовалось силовое поле, разработанное в работе [3], а для моделирования взаимодействия H<sub>2</sub> с атомами цеолита использовалось силовое поле, полученное в работе [6]. В случае моделирования адсорбции на силикатных формах цеолитов (для верификации моделей силовых полей) были использованы модели элементарных ячеек цеолитов из структурной базы IZA [7], имплементированной в программный пакет iRASPA [8]. В качестве исходных моделей структур катионных форм цеолита LSX использовались финальные “мгновенные снимки”, полученные на предыдущем этапе работы. В моделировании принималось, что структура цеолитов является жесткой и не содержит каких-либо дефектов, а катионы могут перемещаться по структуре в процессе адсорбции. В качестве стартовой модели силового поля для описания взаимодействия CH<sub>4</sub>-катион использовалась модель из работы [3]. Далее модель взаимодействия CH<sub>4</sub>-катион была уточнена на основе подгонки расчетных изотерм адсорбции к соответствующим экспериментальным литературным данным. Модель взаимодействия H<sub>2</sub>-катион также была получена путем подгонки расчетных изотерм к референсным экспериментальным данным. Перекрестные константы взаимодействия водорода и метана рассчитывались с использованием правила Лоренца-Бертело. На расстоянии более  $R_{\text{cutoff}} = 12 \text{ \AA}$  взаимодействие ЛД обрезалось. Размер фрагментов структур цеолитов выбирался так, чтобы минимальное расстояние в каждом из направлений было больше  $2R_{\text{cutoff}}$ . Дальнедействующие Кулоновские взаимодействия рассчитывались с помощью метода суммирования Эвальда.

1. Beauvais C. et al. Distribution of Sodium Cations in Faujasite-Type Zeolite: A Canonical Parallel Tempering Simulation Study // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 1. P. 399–404.
2. Feuerstein M., Lobo R.F. Characterization of Li cations in zeolite LiX by solid-state NMR spectroscopy and neutron diffraction.: 8 // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10, № 8. P. 2197–2204.
3. Boulfelfel S.E. et al. A Transferable Force Field for Predicting Adsorption and Diffusion of Small Molecules in Alkali Metal Exchanged Zeolites with Coupled Cluster Accuracy // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 125, № 48. P. 26832–26846.
4. Dubbeldam D. et al. RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials: 2 // *Mol. Simul.* 2016. Vol. 42, № 2. P. 81–101.
5. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 45. P. 11225–11236.
6. Deeg K.S. et al. Insights on the Molecular Mechanisms of Hydrogen Adsorption in Zeolites // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 27. P. 14374–14380.

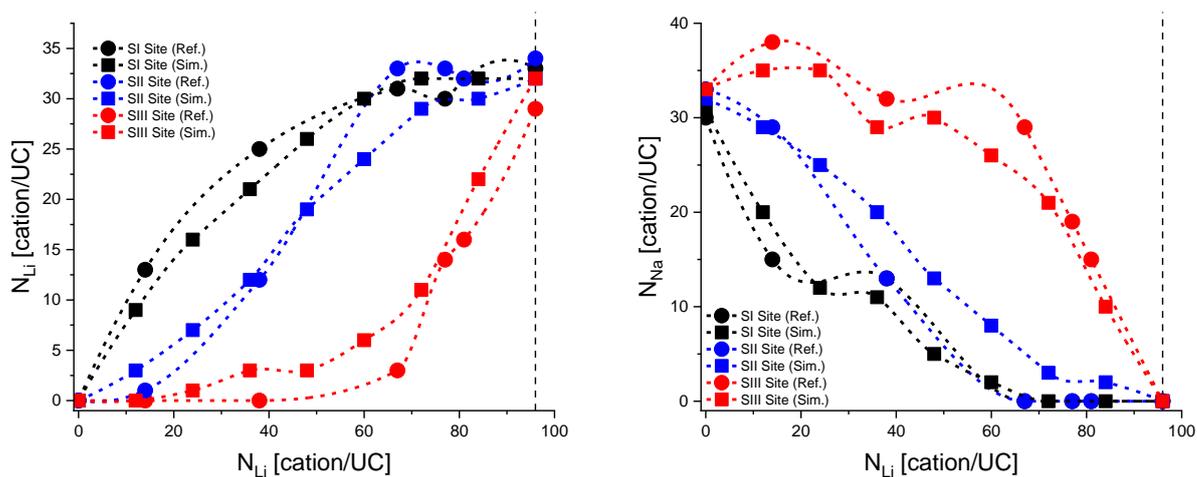
7. Database of Zeolite Structures [Electronic resource]. URL: <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed: 03.11.2022).

8. Dubbeldam D., Calero S., Vlugt T.J.H. iRASPA: GPU-accelerated visualization software for materials scientists // Mol. Simul. 2018. Vol. 44, № 8. P. 653–676.

## Полученные результаты

### Моделирование размещения катионов в структуре LSX

Верификация используемых в работе моделей силовых полей для определения размещения катионов в цеолитах LSX с различным катионным составом проводилась путем сопоставления расчетных и литературных экспериментальных данных для ряда цеолитов Li-NaLSX. Предельная степень обмена катионов лития на натрий в цеолитах Li-NaLSX близка к единице [1]. По этой причине в работе было проведено моделирование 9 структур цеолита Li-NaLSX с различным катионным составом (от NaLSX до LiLSX). На Рисунке 1 продемонстрировано изменение заселенностей катионных позиций по мере увеличения степени замещения Li в цеолите LiNaLSX. Полученные расчетные результаты сопоставлены с литературными данными [2], определенными с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  с вращением под магическим углом. Перед проведением эксперимента, исследуемые образцы были дегидратированы. Рисунок 1 демонстрирует, что при замещении катионов Na на катионы Li в первую очередь катионный обмен происходит в позиции SI, затем в позиции SII и только после заполнения литием предыдущих позиций – в позиции SIII. На основании сопоставления расчетных и литературных результатов можно заключить, что предложенная модель силового поля с хорошей точностью предсказывает заселенность катионных позиций для цеолитов Li-NaLSX. Аналогичным образом были получены заселенности катионных позиций K-Na, Rb-Na и Cs-Na форм цеолита LSX от степени замещения целевых катионов на Na.



**Рисунок 1.** Сопоставление расчетных и экспериментальных [2] зависимостей заселенности катионных позиций (SI, SII и SIII) для катионов Li (слева) и Na (справа) от степени замещения Li в цеолите Li-NaLSX.

Оптимизация и валидация моделей силового поля для расчета адсорбции  $H_2$  и  $CH_4$  в цеолитах LSX

На первом этапе была проведена валидация модели силового поля для описания межмолекулярного взаимодействия  $CH_4$ -цеолит для ряда силикатных форм цеолитов со структурным типом MFI, CHA и DDR в диапазоне температур от 277 К до 354 К и давлении от 0 до 34 атмосфер. Рисунок 2 демонстрирует, что используемая модель с хорошей точностью позволяет предсказывать изотермы адсорбции метана как при низких, так и при высоких давлениях в широком интервале температур. Информация о литературных экспериментальных изотермах адсорбции метана представлена в таблице 1.

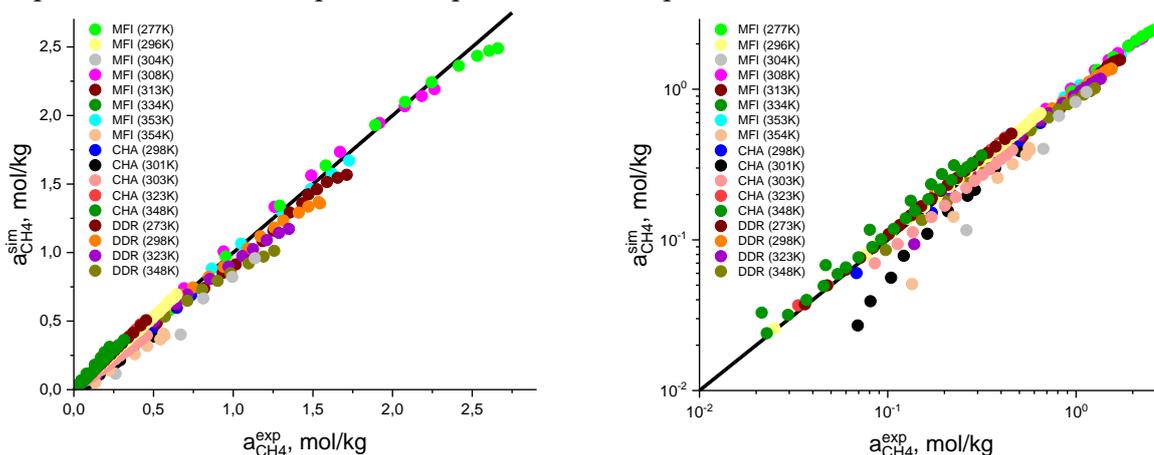


Рисунок 2. Сравнение экспериментальных и расчетных изотерм адсорбции  $CH_4$  на силикатных формах цеолитов.

Таблица 1. Используемые литературные экспериментальные данные для валидации силового поля для расчета адсорбции  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $CO_2$  на силикатных формах цеолитов.

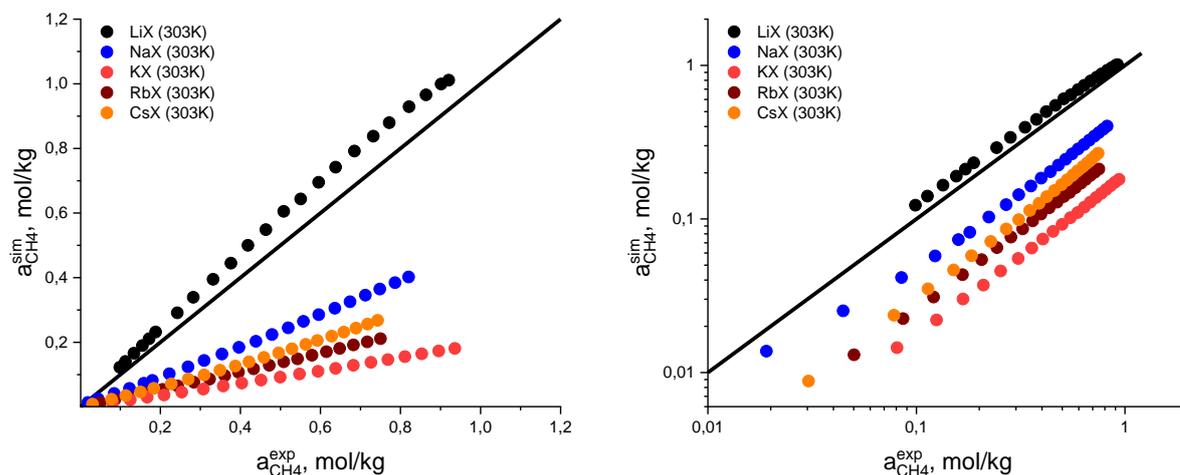
Идентификатор по классификации IZA	Название цеолита	Адсорбат	Диапазон давления [бар]	Температура [K]	Литература
MFI	Silicalite-1	$CO_2$	P < 1	253	[3]
			P < 1	273	[4]
			P < 5	304	[5]
		$CH_4$	P < 2	304	[3]
			P < 2	354	[3]
			P < 1	296	[5]
			P < 1	313	[5]
			P < 1	334	[5]
			P < 20	277	[6]
			P < 20	308	[6]
P < 20	353	[6]			
$H_2$	P < 1	77	[7]		
CHA	Pure silica chabazite	$CO_2$	P < 1	301	[8]
			P < 1	313	[8]
			P < 1	323	[8]
		$CH_4$	P < 1	301	[9]
			P < 2	298	[10]
			P < 2	323	[10]
			P < 2	348	[10]

			P < 1	303	[11]
		H <sub>2</sub>	P < 1	77	[12]
DDR	Decadodecasil 3R	CO <sub>2</sub>	P < 14	273	[13]
			P < 12	298	[13]
			P < 29	323	[13]
			P < 38	348	[13]
		CH <sub>4</sub>	P < 29	273	[13]
			P < 34	298	[13]
			P < 29	323	[13]
		H <sub>2</sub>	P < 29	348	[13]
			P < 1	77	[14]
			P < 1	195	[14]
			P < 1	253	[14]
LTA	ITQ-29	H <sub>2</sub>	P < 1	77	[7]

Далее была проведена валидация модели силового поля для описания межмолекулярного взаимодействия CH<sub>4</sub>-катион для ряда катионных форм цеолитов X. Для каждого литературного образца цеолита X, на котором измеряли адсорбцию метана, предварительно были рассчитаны модели размещения катионов в структуре цеолита на основе его химического состава. Информация о химическом составе и об экспериментальных изотермах адсорбции представлена в таблице 2. Рисунок 3 демонстрирует, что модель силового поля CH<sub>4</sub>-катион позволяет адекватно предсказывать изотермы адсорбции CH<sub>4</sub> только для литиевой формы цеолита X.

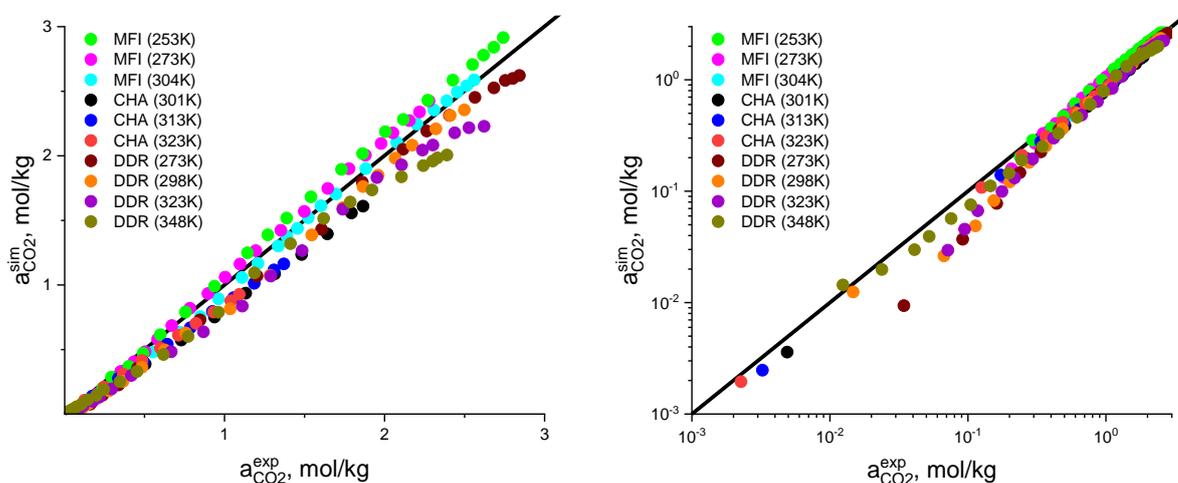
**Таблица 2.** Использованные литературные экспериментальные данные для валидации силового поля для расчета адсорбции CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> на цеолитах X с различным катионным составом.

Название цеолита	Химический состав	Адсорбат	Диапазон давления [бар]	Температура [К]	Литература
NaX	Na <sub>88</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CH <sub>4</sub>	P < 1	303	[15]
Lix	Li <sub>83.6</sub> Na <sub>4.4</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CH <sub>4</sub>	P < 1	303	[15]
KX	K <sub>86.24</sub> Na <sub>1.76</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CH <sub>4</sub>	P < 1	303	[15]
RbX	Rb <sub>75.68</sub> Na <sub>12.32</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CH <sub>4</sub>	P < 1	303	[15]
CsX	Cs <sub>73.92</sub> Na <sub>14.08</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CH <sub>4</sub>	P < 1	303	[15]
NaX	Na <sub>88</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CO <sub>2</sub>	P < 1	303	[16]
Lix	Li <sub>83.6</sub> Na <sub>4.4</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CO <sub>2</sub>	P < 1	303	[16]
KX	K <sub>86.2</sub> Na <sub>1.8</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CO <sub>2</sub>	P < 1	303	[16]
CsX	Cs <sub>73.9</sub> Na <sub>14.1</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	CO <sub>2</sub>	P < 1	303	[16]
NaX	Na <sub>86</sub> Al <sub>86</sub> Si <sub>106</sub> O <sub>384</sub>	H <sub>2</sub>	P < 1	77	[12]
LiX	Li <sub>76</sub> Na <sub>10</sub> Al <sub>86</sub> Si <sub>106</sub> O <sub>384</sub>	H <sub>2</sub>	P < 1	77	[12]
KX	K <sub>86</sub> Al <sub>86</sub> Si <sub>106</sub> O <sub>384</sub>	H <sub>2</sub>	P < 1	77	[12]
RbX	Rb <sub>53.7</sub> Na <sub>34.3</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	H <sub>2</sub>	1 < P < 15	77	[17]
CsX	Cs <sub>58.1</sub> Na <sub>29.9</sub> Al <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> O <sub>384</sub>	H <sub>2</sub>	1 < P < 15	77	[17]

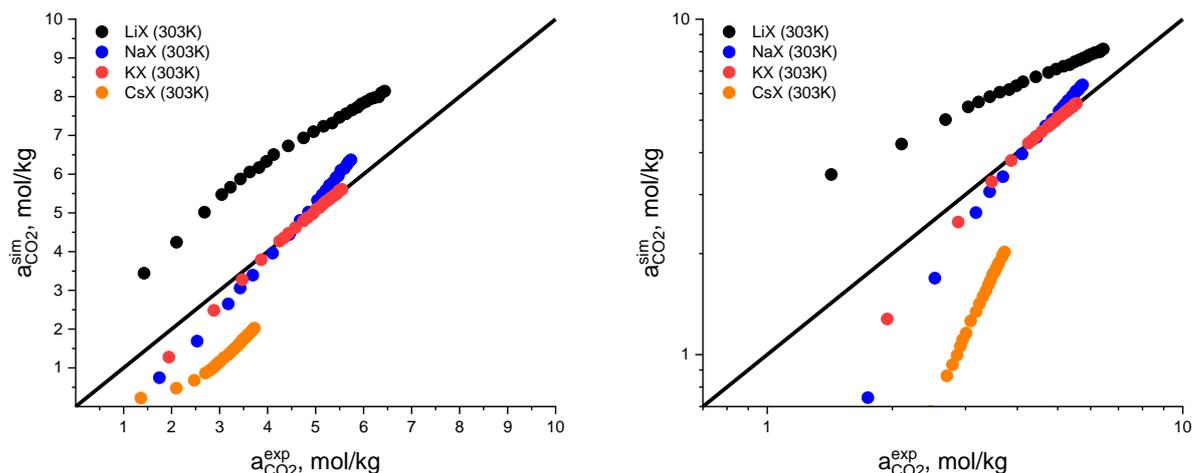


**Рисунок 3.** Сравнение экспериментальных и расчетных изотерм адсорбции  $\text{CH}_4$  на цеолитах X с различным катионным составом.

Так как данное силовое поле позволяет предсказывать с хорошей точностью как заселенность катионных позиций, так и адсорбцию метана в силикатных формах цеолитов, для исключения возможности того, что данный результат является следствием допущенных ошибок в методике проведения адсорбционных расчётов, была дополнительно исследована эффективность использования выбранной модели силового поля для описания процесса адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолитах. Из рисунков 4 и 5 следует, что используемая модель силового поля позволяет адекватно предсказывать адсорбцию  $\text{CO}_2$  на силикатных формах цеолитов, однако для моделирования адсорбции  $\text{CO}_2$  на катионных формах цеолита X данная модель не пригодна. Можно заключить, что слабое место модели заключается в описании межмолекулярных взаимодействий адсорбат-катион.

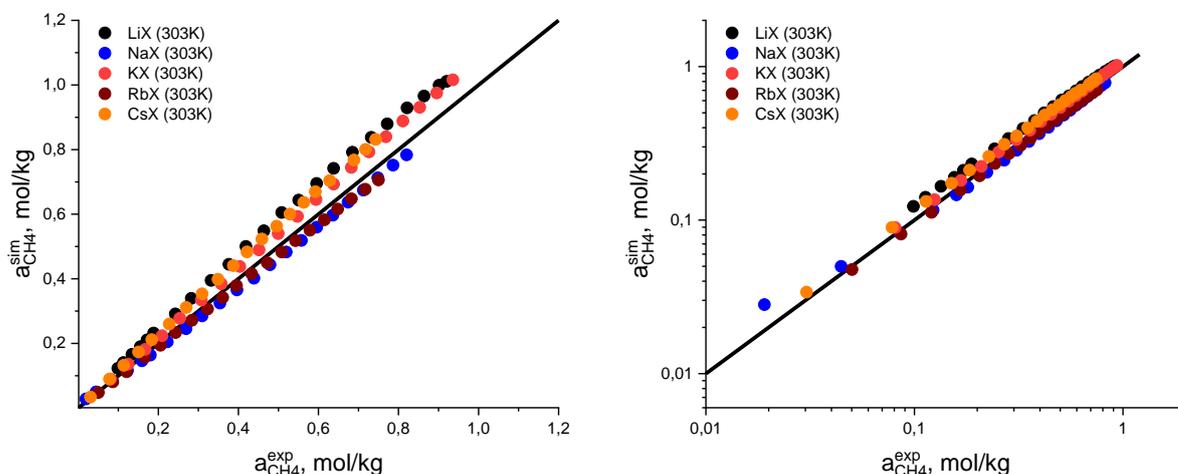


**Рисунок 4.** Сравнение экспериментальных и расчетных изотерм адсорбции  $\text{CO}_2$  на силикатных формах цеолитов.



**Рисунок 5.** Сравнение экспериментальных и расчетных изотерм адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолитах X с различным катионным составом.

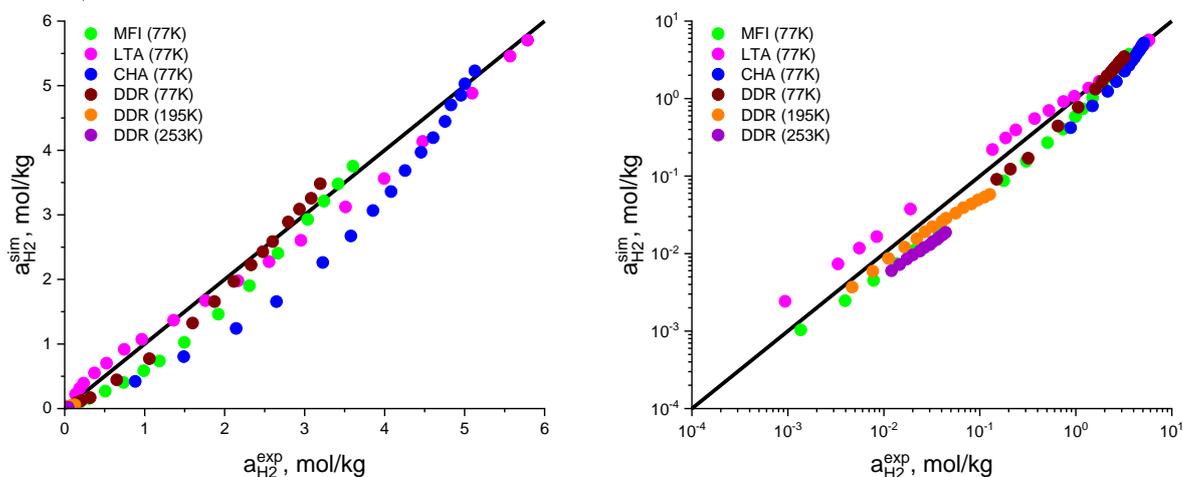
Оптимизация параметров взаимодействия  $\text{CH}_4$ -катион (для катионов Na, K, Rb и Cs) проводилась путем итерационной подгонки констант  $\varepsilon$  и  $\sigma$  потенциала ЛД до максимального совпадения расчетных и экспериментальных изотерм адсорбции метана на катионных формах цеолита X. Так как все исследуемые образцы содержали катионы Na, в первую очередь оптимизированы константы взаимодействия  $\text{CH}_4$ -Na, далее на основе полученной модели оптимизированы константы для K, Rb и Cs. Рисунок 6 демонстрирует, что оптимизированная модель силового поля позволяет с хорошей точностью предсказывать изотермы адсорбции  $\text{CH}_4$  на катионных формах цеолита X.



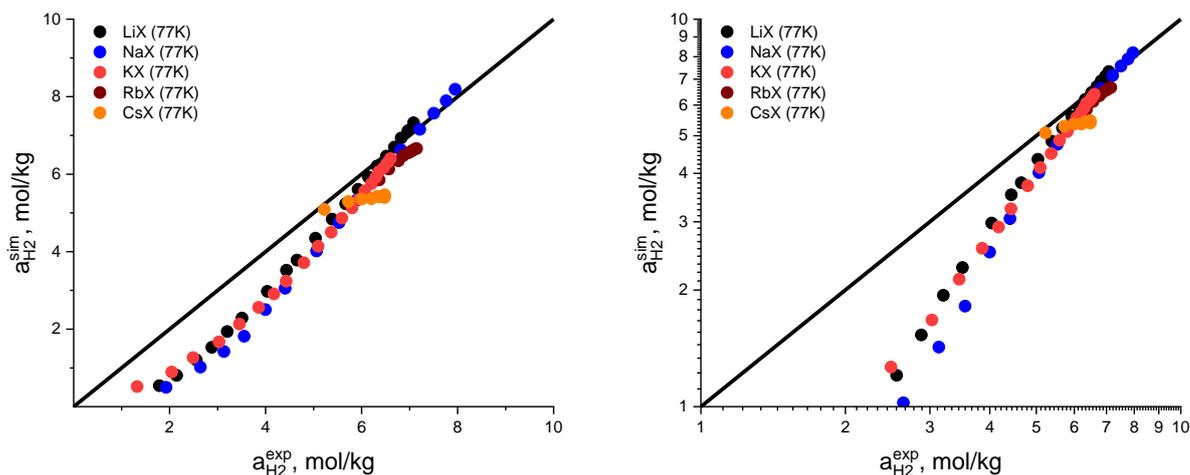
**Рисунок 6.** Сравнение расчетных, полученных с использованием оптимизированной модели взаимодействия  $\text{CH}_4$ -катион, и экспериментальных изотерм адсорбции  $\text{CH}_4$  на цеолитах X с различным катионным составом.

На следующем этапе была проведена валидация модели силового поля для описания межмолекулярного взаимодействия  $\text{H}_2$ -цеолит для ряда силикатных форм цеолитов со структурным типом MFI, LTA, CHA и DDR в диапазоне температур от 77 К до 253 К и давлении до 1 атмосферы. Так как большая часть литературных экспериментальных изотерм адсорбции была измерена при 77 К (Таблица 1), при моделировании адсорбции  $\text{H}_2$  использовалась поправка Фейнмана-Гиббса. Рисунок 7 демонстрирует, что использованное в работе силовое поле удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Ввиду

отсутствия в литературе моделей силовых полей, параметризованных на экспериментальных данных по адсорбции водорода на катионных формах цеолита, в работе проводилось определение параметров взаимодействия  $H_2$ -катион путем итерационной подгонки расчетных изотерм адсорбции водорода на катионных формах цеолита X при 77 К к соответствующим экспериментальным. Вариация параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$  потенциала ЛД взаимодействия  $H_2$ -катион позволяла либо описывать начальные участки изотерм адсорбции, жертвуя точностью при высоких заполнениях, либо, наоборот, удовлетворительно предсказывать изотермы адсорбции при высоких давлениях, жертвуя точностью в области низких заполнений. Так как в процессе короткоциклового разделения используются относительно большие давления, а основную долю смеси составляет водород, в дальнейшем в данной работе использовались параметры межмолекулярного взаимодействия, позволяющие описывать участок изотермы адсорбции водорода при высоких давлениях (Рисунок 8). В отличие от изотерм адсорбции метана при комнатной температуре, изотерма адсорбции водорода при 77 К имеет нелинейную форму, а величины адсорбции при 1 атм. для  $H_2$  почти на порядок больше, чем для  $CH_4$ . При такой низкой температуре любые структурные дефекты или присутствие аморфной фазы будут существенно влиять на величины адсорбции водорода в цеолитах X, что также может сказаться на полученной модели силового поля. Таким образом, используемый в данной работе подход позволяет проводить только количественную оценку величин адсорбции водорода в цеолитах X. Однако, на сколько нам известно, это первая модель в литературе, параметризованная на экспериментальных данных по адсорбции водорода на катионных формах цеолита X.



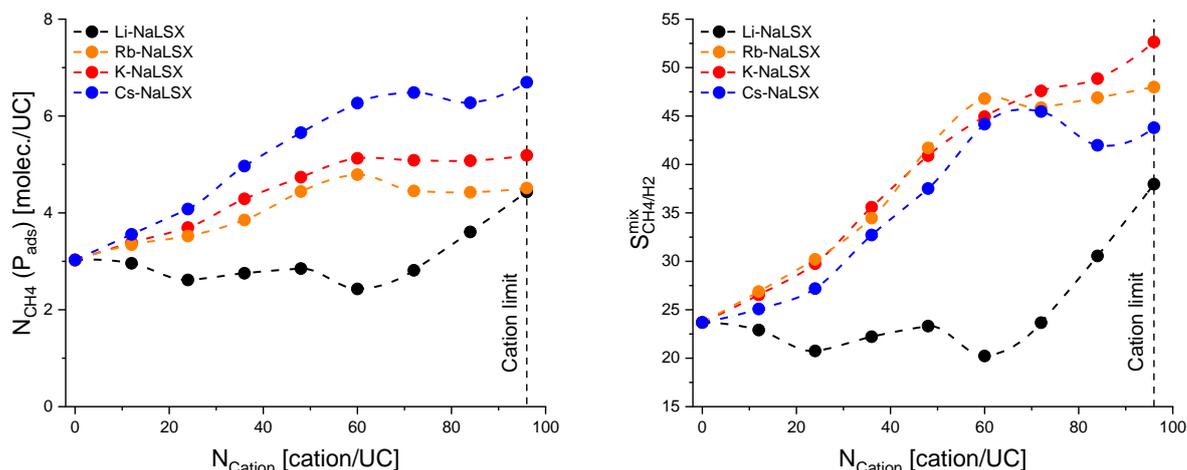
**Рисунок 7.** Сравнение экспериментальных и расчетных изотерм адсорбции  $H_2$  на силикатных формах цеолитов.



**Рисунок 8.** Сравнение экспериментальных и расчетных изотерм адсорбции  $H_2$  на цеолитах X с различным катионным составом.

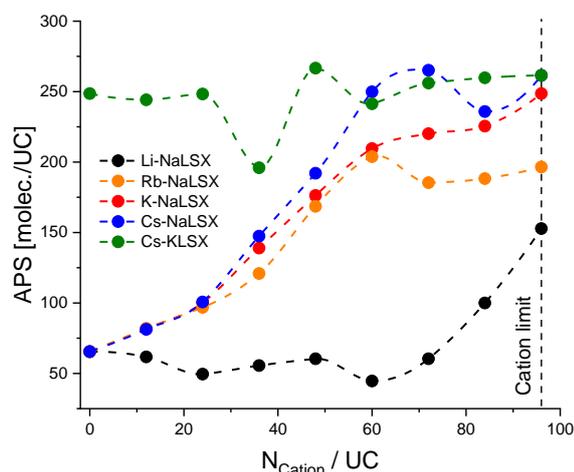
### *Поиск оптимального катионного состава цеолита LSX*

После построения и верификации моделей силового поля был проведен *in silico* скрининг с целью выявления оптимального катионного состава цеолита LSX для газоразделения смеси  $H_2/CH_4$ . Для этого в работе был исследован процесс адсорбции модельной газовой смеси  $H_2/CH_4$  с молярным соотношением 0.977 : 0.023, соответственно, при  $P_{ads} = 12$  атм. и  $P_{des} = 1$  атм. и температуре 300 К на монокатионных и бикатионных формах цеолитов LSX, что моделирует процесс очистки водорода методом КЦА на выходе из блока паровой конверсии природного газа. Результаты демонстрируют (Рисунок 9 слева), что у NaLSX емкость по метану при давлении в 12 атм. меньше, чем у остальных монокатионных форм цеолита LSX. Максимальная емкость по метану наблюдается у CsLSX, что в 2.2 раза больше, чем у NaLSX. Зависимости адсорбционных емкостей по  $CH_4$  от степени катионного обмена для K-Na, Rb-Na и Cs-Na форм цеолита LSX имеют общую тенденцию. Так как для этих катионных форм гетерокатионы в первую очередь замещают Na в позиции SIII, а их дисперсионное взаимодействие с молекулами метана сильнее, чем у катионов Na, то величина адсорбции возрастает по мере увеличения степени обмена. Далее, после заполнения позиций SIII, замещения происходят в позициях SI и SII, что в меньшей степени влияет на величину адсорбции из-за удаленности от суперполости. В случае Li-NaLSX, катионы Li в первую очередь замещают позиции SI и SII, что приводит к снижению величины адсорбции метана. После заполнения позиций SI и SII, катионный обмен происходит в позициях SIII, что приводит к росту величины адсорбции из-за увеличения эффективного размера суперполости, так как радиус катиона Na больше катиона Li.



**Рисунок 9.** Зависимость расчетных адсорбционных  $CH_4/H_2$  селективностей (справа) и емкости по  $CH_4$  (слева) от количества замещенных гетерокатионов на ЭЯ для адсорбции смеси  $CH_4$  и  $H_2$  в мольном соотношении 0.023/0.977 при 300 К и давлении 12 атм. на цеолитах LSX.

Натриевая форма LSX демонстрирует наименьшую  $CH_4/H_2$  селективность среди всех исследуемых монокатионных форм (Рисунок 9 справа). Так, KLSX обладает селективностью в 2 раза большей, чем NaLSX. Как и в случае с адсорбционной емкостью по метану, вид зависимости  $CH_4/H_2$  селективности от степени катионного обмена будет определяться последовательностью замещения катионных позиций. Это приводит к тому, что форма зависимости  $S_{CH_4/H_2}^{mix}$  от степени катионного обмена для Li-NaLSX отличается от остальных бикатионных форм. Так как эффективный адсорбент должен обладать как высокой селективностью, так и высокой адсорбционной емкостью по метану, то для всех рассматриваемых систем были рассчитаны метрики APS. Из Рисунка 10 следует, что наиболее перспективными адсорбентами являются Cs-Na формы цеолита LSX. Наибольшее значение APS достигается для  $Cs_{72}Na_{24}LSX$ , которое в 4 раза выше, чем для NaLSX. Несмотря на то, что степень обмена Cs на Na в Cs-NaX меньше единицы, в литературе [16] удалось получить образец Cs-NaX с химическим составом  $Cs_{73.9}Na_{14.1}Al_{88}Si_{104}O_{384}$ , что позволяет предположить, что оптимальный катионный состав ( $Cs_{72}Na_{24}LSX$ ), определенный в данной работе, также может быть получен. Второй по эффективности структурой является калиевая монокатионная форма LSX, которая также может быть получена путем “катионного” обмена NaLSX. Так как катионы K и Cs продемонстрировали свою эффективность для адсорбционного разделения смеси  $CH_4/H_2$ , в данной работе рассчитаны метрики APS для Cs-KLSX. Результаты показывают (Рисунок 10), что комбинация этих двух типов катионов не приводит к существенному увеличению метрики APS по сравнению с Na содержащими бикатионными формами LSX.



**Рисунок 10.** Зависимость расчетных значений APS по CH<sub>4</sub> от количества замещенных гетерокатионов на ЭЯ для адсорбционного разделения смеси CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> в мольном соотношении 0.023/0.977 на Cation-NaLSX при 300 К и давлении адсорбции и десорбции в 12 атм и 1 атм., соответственно.

### Литература

1. Frising T., Leflaive P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review // *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. Vol. 114, № 1–3. P. 27–63.
2. Feuerstein M. et al. Solid-state nuclear magnetic resonance investigation of cation siting in LiNaLSX zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* 1998. Vol. 26, № 1–3. P. 27–35.
3. Choudhary V.R., Mayadevi S. Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-1 // *Zeolites.* 1996. Vol. 17, № 5–6. P. 501–507.
4. Hirotani A. et al. Grand canonical Monte Carlo simulation of the adsorption of CO<sub>2</sub> on silicalite and NaZSM-5 // *Appl. Surf. Sci.* 1997. Vol. 120, № 1–2. P. 81–84.
5. Dunne J.A. et al. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on Silicalite // *Langmuir.* 1996. Vol. 12, № 24. P. 5888–5895.
6. Sun M.S. et al. Adsorption Equilibria of C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> Alkanes, CO<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub> on Silicalite // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102, № 8. P. 1466–1473.
7. Deeg K.S. et al. Insights on the Molecular Mechanisms of Hydrogen Adsorption in Zeolites // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 27. P. 14374–14380.
8. Fang H. et al. Prediction of CO<sub>2</sub> Adsorption Properties in Zeolites Using Force Fields Derived from Periodic Dispersion-Corrected DFT Calculations // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 19. P. 10692–10701.
9. Hedin N. et al. PFG NMR self-diffusion of small hydrocarbons in high silica DDR, CHA and LTA structures // *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. Vol. 109, № 1–3. P. 327–334.
10. Maghsoudi H. et al. Adsorption isotherms and ideal selectivities of hydrogen sulfide and carbon dioxide over methane for the Si-CHA zeolite: comparison of carbon dioxide and methane adsorption with the all-silica DD3R zeolite // *Adsorption.* 2013. Vol. 19, № 5. P. 1045–1053.
11. Pham T.D., Lobo R.F. Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and small hydrocarbons in AEI-, CHA-, STT-, and RRO-type siliceous zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. Vol. 236. P. 100–108.
12. Giraudet M. et al. D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> adsorption selectivity on FAU zeolites at 77.4 K: Influence of Si/Al ratio and cationic composition // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. Vol. 270. P. 211–219.

13. Himeno S. et al. Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite // *Microporous Mesoporous Mater.* 2007. Vol. 98, № 1–3. P. 62–69.
14. van den Bergh J., Tihaya A., Kapteijn F. High temperature permeation and separation characteristics of an all-silica DDR zeolite membrane // *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. Vol. 132, № 1–2. P. 137–147.
15. Pillai R.S., Sethia G., Jasra R.V. Sorption of CO, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in Alkali Metal Ion Exchanged Zeolite-X: Grand Canonical Monte Carlo Simulation and Volumetric Measurements // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, № 12. P. 5816–5825.
16. Pillai R.S., Peter S.A., Jasra R.V. CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in alkali metal ion exchanged X-Faujasite: Grand canonical Monte Carlo simulation and equilibrium adsorption studies // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. Vol. 162. P. 143–151.
17. Langmi H.W. et al. Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 404–406. P. 637–642.

### **Эффект от использования кластера в достижении целей работы.**

Необходимость использования методов Монте-Карло для моделирования катионной структуры цеолитов LSX и процессов адсорбции в этих пористых структурах сопряжено с большими затратами вычислительной мощности. В случае оптимизации силовых полей путем итерационного подбора констант межмолекулярного взаимодействия адсорбат-адсорбент до максимального возможного совпадения расчетных и экспериментальных изотерм адсорбции требуется расчет всего набора изотерм (для каждого типа газа) референсных структур на каждом шаге, что требует существенных затрат вычислительной мощности. Таким образом, использование ресурсов кластера является определяющим для достижения целей работы.

### **Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

1. Grenev I.V., Gavrilov V.Y. High-Throughput Screening of Metal–Organic Frameworks for Helium Recovery from Natural Gas // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2024. V.368. 113021:1-9. (DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113021), Q1
2. Grenev I.V., Gavrilov V.Y. Low-Temperature N<sub>2</sub> and He Separation on a HKUST-1 Membrane // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2023. V.59. N5. P.822–827. (DOI: 10.1134/S2070205123700995), Q3