

Отчет по первому этапу КМПП-2015

«Дизайн высокотемпературных регенерируемых сорбентов CO₂»

*Владимир Сергеевич Деревщииков, Виктория Сергеевна Семейкина,
Евгений Геннадьевич Малькович*

Введение

В условиях роста потребления ископаемых топлив и обеспокоенности мирового сообщества растущими выбросами парниковых газов (CO₂) приоритетным направлением развития энергетики является рациональное использование энергоресурсов и развитие технологий, направленных на ограничение эмиссии углекислого газа. На сегодняшний день регенерируемые сорбенты CO₂ на основе оксида кальция рассматриваются в качестве перспективных материалов для связывания диоксида углерода в процессах очистки дымовых газов электростанций, ТЭЦ и процессах газификации биомассы с целью получения водорода для топливных элементов [1].

Основной проблемой использования сорбентов CO₂ является уменьшение их сорбционной емкости в циклах сорбция/регенерация, происходящее в первую очередь вследствие спекания. Известно, что текстурные свойства поглотителей существенно влияют как на величину, так и на стабильность сорбционной емкости в циклах сорбции регенерации [2]. Для получения образцов сорбентов на основе CaO с различной пористой структурой используют ряд методов приготовления: прямое термическое разложение природных известняков, Са-содержащих солей и гидроксидов, «мокрые» методики, в которых осаждаются частицы предшественника определенных размеров и форм, золь-гель метод, гидролиз алкоксидов кальция и пламенный пиролиз. В указанных способах текстура поглотителя регулируется в основном химической природой предшественников и условиями синтеза [3].

В последние два десятилетия активное развитие получил подход к синтезу керамических материалов и катализаторов, в котором в образец для порообразования вводится темплат с заданными формой и размером частиц. После формирования и отверждения гранул частицы темплата удаляются, в результате чего образец приобретает требуемую пористую структуру, с заданным размером и объемом пор [4].

Мы полагаем, что темплатный подход позволит создать сорбенты CO₂ с оптимальной пористой структурой, способной обеспечить высокие эксплуатационные характеристики.

В целях оптимизации пористой структуры будет использовано математическое моделирование, основанное на методах вычислительной топологии [5].

Цель работы

Основной целью работы является целенаправленный синтез новых высокотемпературных сорбентов CO_2 , обладающих высокой и стабильной сорбционной емкостью, и механической прочностью. В рамках работы планируется исследовать перспективы темплатного метода синтеза для приготовления сорбентов и др. пористых материалов и проверить применимость современных методов моделирования для расчета сорбционных свойств поглотителей.

Результаты выполнения работ по первому этапу проекта

В рамках первого этапа планировали провести синтез партии массивных хемосорбентов диоксида углерода на основе чистого CaO с использованием темплатного метода, и подробно изучить их текстурные и сорбционные свойства. В результате проделанной работы было обнаружено, что темплатный подход может быть использован в качестве прямого метода для формирования пористой структуры сорбентов на основе оксида кальция. Функция пористости, появляющейся в сорбенте в результате выжигания темплатного агента зависит не только от объема внесенного темплата, но и от размера исходных частиц, и температуры термообработки. Показано, что в случае частиц темплата с размером менее 1 мкм не удастся провести диспергирование агломератов частиц до отдельных частиц обычными методами. В результате объем пор и средний размер пор, возникающие в носителе при выжигании темплата, превосходят расчетный объем пор, рассчитанный из данных по массе и плотности вносимого темплата. В случае частиц ≈ 1 мкм пористая структура пористая структура сорбента практически полностью совпадает с расчетной. Сорбционные свойства синтезированных сорбентов четко указывают на то, что более развитая пористая структура позволяет обеспечить более высокую скорость десорбции диоксида углерода сорбентами, что является важным фактором для практического применения. Сорбенты, приготовленные с использованием темплата, обладали большей и более стабильной величиной сорбционной емкости чем сорбенты, полученные бестемплатным способом. Следует отметить, что в результате работы по первому этапу была подготовлена публикация, в которой подробно описан синтез новых сорбентов, приведены полученные данные по их физико-химическим свойствам и обсуждены полученные результаты. Просим жюри конкурса использовать текст статьи в качестве подробного отчета по первому этапу проекта.

Таким образом, работы по первому этапу проекта выполнены полностью.

Детальный план по выполнению второго и третьего этапов проекта

В ходе дальнейшей работы над проектом планируется:

2 этап. На базе экспериментальных данных построить адекватную математическую модель процессов сорбции – регенерации сорбентов, используя алгоритмы плотных упаковок шаров. Написать в математических пакетах программу, симулирующую пористую среду, составленную из плотно упакованных шаров малого радиуса (им соответствуют зерна CaO) и шаров большого радиуса (им соответствуют выжигаемые шарики полистирола). Процесс сорбции CO₂ будет моделироваться как увеличение радиусов малых шаров. Провести подсчет геометрических и топологических характеристик среды и найти оптимальные параметры каркаса сорбента на базе модели, обеспечивающие наилучшие эксплуатационные характеристики.

3 этап. С использованием данных математического моделирования провести синтез массивных и нанесенных на инертные носители сорбентов, пористая структура которых сформирована темплатным способом. Изучить влияние размеров и формы темплатов на сорбционные свойства сорбентов. Синтезировать новые массивные и нанесенные сорбенты CO₂ с использованием темплатных агентов разной размеров и формы, и матриц-инертных носителей различной химической природы. Для формирования пористой структуры будет использован темплатный подход, оптимальный размер и содержание темплатного агента в образцах будет определяться с использованием данных математического моделирования.

Использованная литература

- [1] J. Wang, V. Manovic, Y. Wu, E.J. Anthony, CaO-based sorbents for capturing CO₂ in clean energy processes, Chem. Eng. Trans. 21 (2010) 643–648. doi:10.3303/CET1021108.
- [2] D. Alvarez, J.C. Abanades, Pore-size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles, Energy and Fuels. 19 (2005) 270–278. doi:10.1021/ef049864m.
- [3] C. Luo, Y. Zheng, Y. Xu, N. Ding, Q. Shen, C. Zheng, Wet mixing combustion synthesis of CaO-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture, Chem. Eng. J. 267 (2015) 111–116. doi:10.1016/j.cej.2015.01.005.
- [4] Brian T. Holland, Christopher F. Blanford, Andreas Stein Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. Science 24 July 1998: Vol. 281 no. 5376 538-540.
- [5] Daniela M. Ushizima, Dmitriy Morozov, Gunther H. Weber, Andrea G. C. Bianchi, James A. Sethian, E. Wes Bethel, Augmented Topological Descriptors of Pore Networks for Material Science IEEE Trans. Vis. Comput. Graph. (2012):Vol. 18(12) pp. 2041-2050.

Template technique for Synthesis of CaO-based Sorbents with Designed Macroporous Structure

Vladimir Derevschikov^{abc}, Victoria Semeykina^{abc}, Jasmine Bitar^{bd}, Ekaterina Parkhomchuk^{abc}, Alexey Okunev^{ba}

**derevshchikov@mail.ru*, +7(383)3269432

^a*Boreskov Institute of catalysis, pr. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia*

^b*Novosibirsk State University, Pirogova str. 2, Novosibirsk, 630090, Russia*

^c*Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis in Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia*

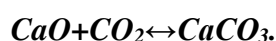
^d*ENSTA ParisTech, 828 Boulevard des Maréchaux, 91120 Palaiseau, France*

Abstract

Polymeric template consisting of polystyrene microbeads was used as macroporous structure directing agent for synthesis of CaO-based sorbents. The pore size distribution of prepared and calcined sorbents drastically depends on the amount and particle size of the template used, as well as on the sorbent preparation conditions. The macroporous structure formed after the template removal results in significantly increased rate of both carbonation and calcination reactions. The calcination rate of the sorbent, produced from 40% templated composite, was order of magnitude higher in comparison with the reference sample, produced in the absence of the template. In this way template approach seems to be a perspective technique to prepare the CaO-based sorbents with enhanced carbonation/calcination performance.

1. Introduction

Emission of large amount of CO₂ to the atmosphere, mostly as a by-product of burning fossil fuels in man-made processes, makes contribution to the climate change [1][2]. The need to move towards a sustainable energy future motivates searching of new technologies to meet the ever-growing world energy demand. One of the options for reducing greenhouse gas emissions is CO₂ capture and storage from the large stationary sources [3][4,5], as well as gasification of biomass [6,7] by means of solid sorbents. Some studies on this topic suggest using calcium-based sorbents for effective CO₂ capture from gases at high temperatures based on reversibility of the reaction [8][9][10][11]:



CaO-based sorbents exhibit a high stoichiometric reactive sorption capacity for CO₂ [12][13]. However, the major challenge is to overcome the loss of sorption capacity for the carbonation–calcination cyclic reaction due to sorbent sintering [14]. It is well known that textural properties drastically effect on sorption/regeneration performance of the sorbent during cycles under the conditions of CO₂ capture process and biomass gasification [15][16]. Different methods were

applied to vary and modify porous structure of Ca-based sorbent, such as direct thermal decomposition of natural limestones [17], Ca-containing salts and hydroxide [18], wet chemistry route [19], sol-gel technique [20], hydrolysis of calcium alkoxide precursors and flame pyrolysis [21]. In cases mentioned above porosity and pore size distribution were substantially regulated by chemical nature of precursors and synthesis conditions.

On the other hand, textural properties of Ca-based sorbents can be precisely defined in template approach using the polymeric microspheres as a template [22]. In general this technique consists of two steps. At the first step a template, formed from microspheres with definite shape and size, is mixed with the sorbent precursor. At the second step the precursor is converted to the desired material while the template is removed by calcination or extraction [23]. Textural properties of the remained solid replica such as macropore size and specific pore volume are determined by the portion and size of the template. Thus, template synthesis with nanocasting is a direct technique for design of materials with appropriate porosity and pore size distribution. In this work, we used polystyrene template to create an additional macroporosity and to design an appropriate pore size distribution in CaO-based sorbents. The effect of porous structure on the CO₂ sorption performance of synthesized CaO sorbents during repetitive carbonation/regeneration cycles was investigated.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Polystyrene templates were synthesized using emulsifier-free emulsion polymerization technique as described in [24]. Emulsion polymerization temperature was 90 °C. Polystyrene (PS) spheres with average size 800 nm and 180 nm were packed by centrifugation at relative acceleration of 1500. Obtained PS templates were washed by ethanol and dried in air.

The CaO was prepared from the micron sized CaCO₃ powder (99% pure, “ReaChim”, Russia). The powder was calcined for 3h at 900 °C in a muffle oven in air. The product was ground in a mortar. The sorbents were prepared by careful mixing of the definite amount of powders of CaO and PS spheres with water and ethanol under vigorous stirring and grinding in mortar to prepare the paste suitable for extrusion molding (Table 1). The required amount of water was determined experimentally using the following criterium: the mixture should be ductile enough to enable extrusion at moderate pressure; however, the small pieces of the paste have to keep their shape. The paste was extruded using a plunger extruder equipped with a 3 mm extrusion die. Extrudates were cut into equal parts, and obtained pellets were calcined for 3h at 900 °C and then cooled down to room temperature in a muffle oven in air.

Table 1 Amount of the components for paste preparation before extrusion procedure.

Sample	CaO, g	PS template, g	Water, ml	Ethanol, ml
CaO-0%	40	0	45	0
CaO-20%PS800nm	40	10.0	66	0
CaO-40%PS800nm	20	13.4	37	0
CaO-20%PS180nm	15	4.0	16	1
CaO-40%PS180nm	15	10.6	35	4

2.2. Measurements

The cyclic carbonation and calcination reactions were experimentally studied in the thermogravimetric analyzer Netzsch STA 449 C. About 40 mg of the sample were put in Pt crucible and heated at the rate of 10 K/min. The temperature program included isothermal segment. The dynamic capacity of the sorbents was measured at isothermal conditions using 60 min for both carbonation and regeneration steps. During carbonation step a mixture of CO₂ and argon was fed to the sample chamber at atmospheric pressure and total flow rate of 120-150 cm³/min using two mass flow controllers (RRG-12 type, “ElTochPribor”, Russia). Both controllers were calibrated using soap film meter and their stability was routinely checked. The error of setting CO₂ concentration was less than 5%. During the regeneration step only argon was purged at the flow rate specified above. Dynamic sorption capacity was determined as a difference between the sample weight at the end of recarbonation step and preceding regeneration step, normalized by the weight of the calcined sample. The sorbents were also characterized using mercury intrusion porosimetry (Micromeritics Autopore VI 2500), low temperature nitrogen adsorption (BET) (Nova 1200e Surface Area and Pore Size Analyzer), scanning electron microscopy (Jeol JSM-6460 LV) and powder X-ray diffraction (Thermo ARL X’TRA) analyses. The size of polystyrene template particles was determined by means of laser diffraction (Mastersizer 2000) and scanning electron microscopy.

3. Results and discussion

3.1. Template particle size determination

We assessed the size of template particles on the basis of laser diffraction and scanning electron microscopy data presented in Fig. 1. The size distribution of PS particles for both templates was uniform with maximums at 180 and 800 nm, respectively.

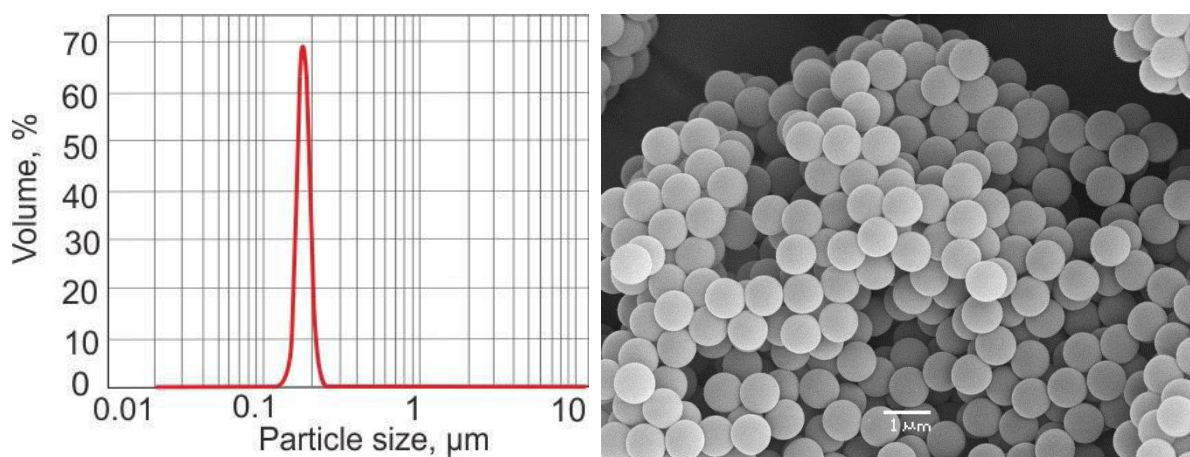


Fig. 1. Laser diffraction data for 180 nm-PS template (a) and electron microscopy image of 800 nm-PS template.

3.2. Textural properties of the sorbents

The porous structure of the prepared sorbents was evaluated by means of mercury intrusion technique and low temperature nitrogen adsorption (BET). Fig. 2 presents cumulative intrusion curves for two series of CaO sorbents, obtained from the template with 180 and 800 nm sized microspheres. It should be noted that pore diameter determined from the applied pressure by Washburn equation refers to the size of the pore mouth. The actual size of macropores is expected to be higher. One can see that template approach resulted in significant increase of the specific pore volume of the CaO sorbent in proportion to the template amount introduced to the composite. It is worth noting that the pore volume of the sample, originated from the 20% PS-CaO composite with 180 nm spheres, is higher than that of the sample, obtained from the 20% PS-CaO composite with 800 nm spheres. The same tendency is observed for 40% PS-CaO composites (Fig. 2).

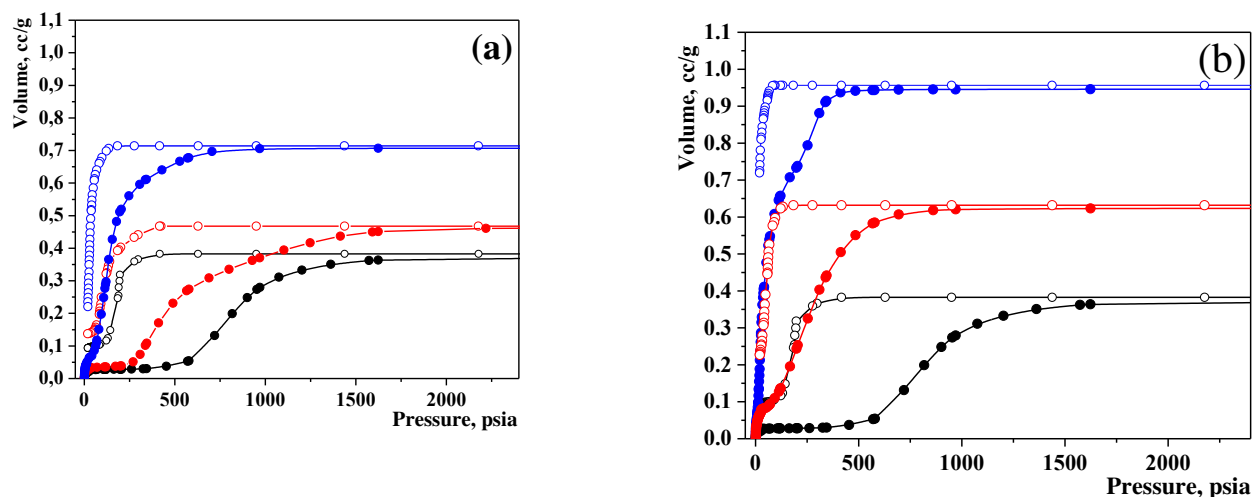


Fig. 2. Mercury intrusion curves for sorbents, prepared using two characteristic sizes of the PS template: 800 nm (a) and 180nm (b). The data is presented for different portions of the PS template that was introduced to CaO-PS composite: 0% (black), 20% (red) and 40% (blue).

Presumably, in the case of the 180 nm-template aggregates of the PS spheres were introduced to the PS-CaO composite rather than individual spheres, surrounded by $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As a result, inner pores of spheres aggregates, unfilled with calcium hydroxide, contributed to the cumulative pore volume.

Fig. 3 shows that for the reference sample the maximum of mercury intrusion corresponds to the pore size range of 100-300 nm. Clearly visible shift of the maximum of pore size distribution to the higher pore sizes and considerable broadening of the distribution peak took place as a result of the increase in PS spheres content (Fig. 3). We may assume that local overheating produced during template burning increased the extent of the sorbent sintering. It shifted the pore size distribution curve to the right due to increasing of pore sizes at higher PS template content.

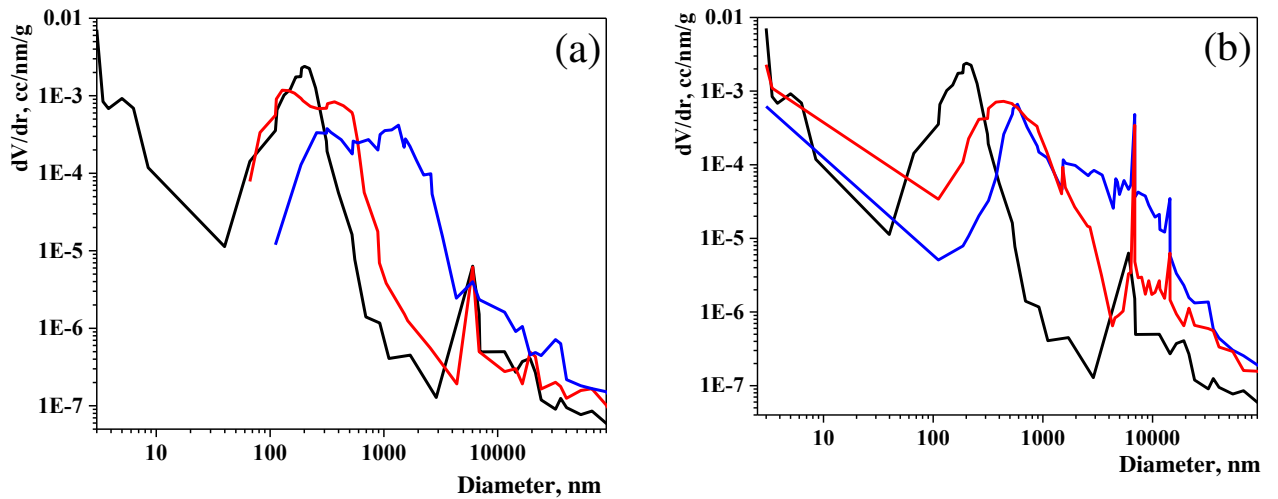


Fig. 3. dV/dr - r plots calculated using mercury intrusion curves for sorbents produced with 800 nm (a) and 180 nm (b) templates. The data is presented for different portion of the PS template, which was introduced to CaO-PS composite: 0% (black), 20% (red), 30% (green) and 40% (blue).

Local overheating during burning of the templates may also be responsible for the higher crystallinity of the templated samples, observed by means of XRD analysis. Corresponding diffraction maxima width indicates that for the templated samples coherent scattering domain (CSD) sizes started from 170 nm and typically was more than 200 nm, while for the reference CaO sample CSD was about 150 nm (Table 2).

Table 2. Textural properties of the sorbents.

Sample	Pore volume, cm^3/g (estimated)	Pore volume, cm^3/g (mercury porosimetry)	Porosity (mercury porosimetry)	CSD size, nm	Surface area, m^2/g (mercury porosimetry)	Surface area, m^2/g (BET)
CaO-0%PS	0.38	0.38	0.56	152	13	5
CaO-20%PS800nm	0.57	0.46	0.61	166	6	3
CaO-40%PS800nm	0.77	0.71	0.70	>200	3	4
CaO-20%PS180nm	0.57	0.62	0.67	>200	5	3
CaO-40%PS180nm	0.77	0.95	0.76	>200	3	1

We also compared the template effect on cumulative pore volume of the sorbent with simple numerical estimates (Table 2). In assumption that pore volume of the CaO produced without template (V_{Mi}) is 0.38 ml/g, the upper limit of pore volume of templated samples can be estimated as the sum of specific volume of polystyrene and pore volume of the reference CaO sample:

$$V_{pore\ max} = \frac{\left(\frac{1}{\rho_{PS}} * wt\%_{PS}\right)}{100\%} + V_{Mi}, \quad (1)$$

where $\rho_{ps} = 1.04\text{ g/cm}^3$ is the density of polystyrene, $wt\%_{ps}$ - weight portion of polystyrene. We anticipated that introducing of polystyrene spheres into the samples at 20% and 40% of sample weight, would increase porosity, but total pore volume would not exceed 0.57 and 0.77 cm^3/g , respectively. The samples with 800 nm template met these limits. The 180 nm templated samples exhibited the cumulative pore volumes which exceeded their estimated limits due to the shift and broadening of the macropore size maximum (Fig. 3). As it was suggested above, the extra pore volume could appear due to the inner porosity of the PS spheres aggregates, which was inaccessible for calcium hydroxide during the components mixing.

3.3. Sorption properties

The sorption properties measurements for all synthesized samples were fulfilled at 740 °C for both recarbonation and decomposition steps. The isothermal segment was long enough to complete approximately six 2-hour-long cycles. All investigated samples showed a significant CaO uptake during the first carbonation cycle (Fig. 4). The reference CaO sample demonstrated the maximal weight change of 55 % wt. in the first cycle that corresponded to 70%-conversion of calcium oxide to carbonate . Conversion varied from 28% to 64% for the PS templated samples. Decrease of recarbonation extent in templated sorbents, in comparison with reference CaO, seems to be caused by the increased size of CaO particles as compared to the reference sample [25,26] . SEM images for fresh templated samples demonstrated well resolved terraces of CaO crystals, while the reference sample surface appeared to be much less faceted (Fig. 5).

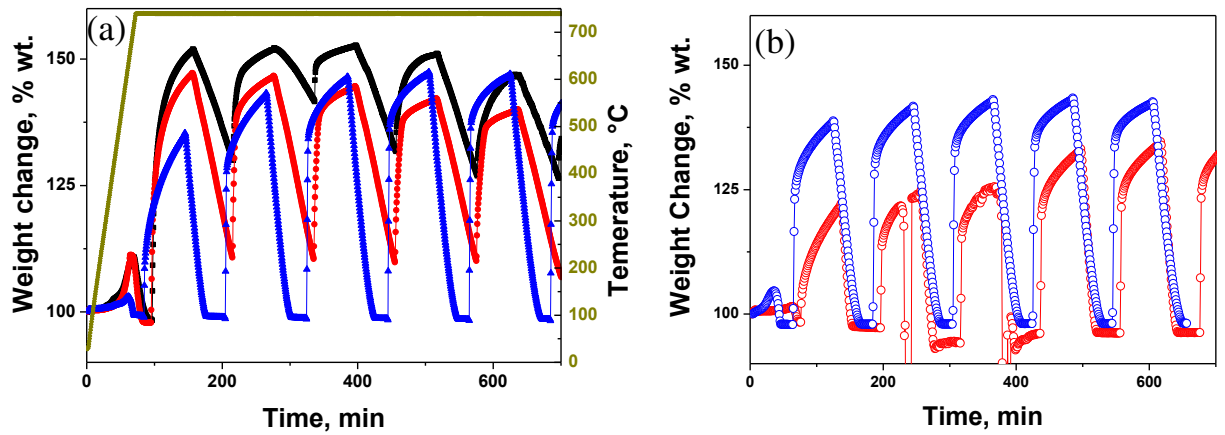


Fig. 4. TG curves during the isothermal segment at 740°C of the CaO sorbents, produced from the composites with 800 nm (a) and 180 nm (b) PS spheres with different portion of the PS template: 0% (black), 20% (red) and 40% (blue). CO₂ pressure during the sorption step 33 kPa, gas flow of 100 cm³/min, total pressure 101 kPa.

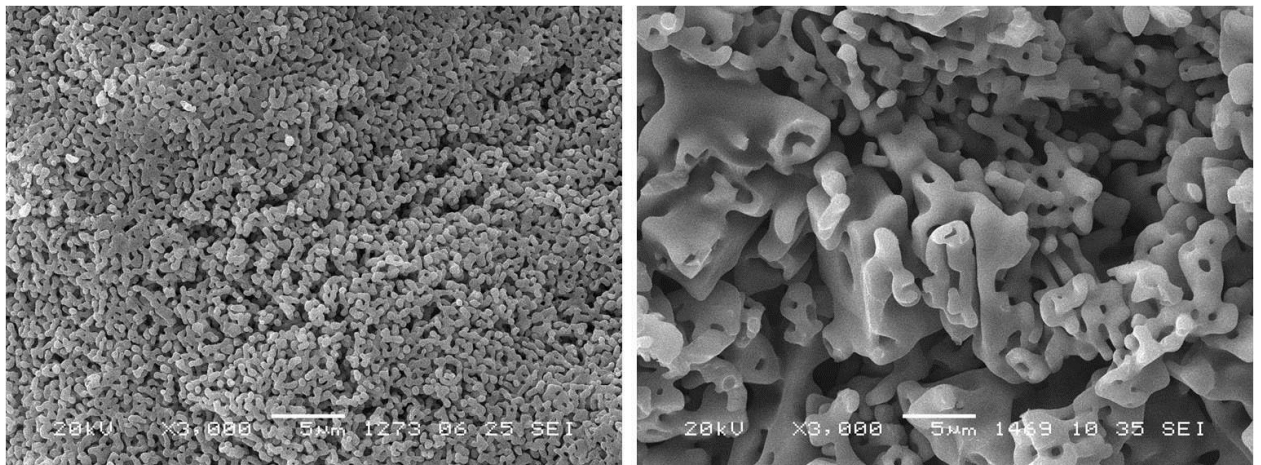


Fig. 5. SEM images of the fresh sorbents CaO-0%PS (left) and CaO-40%PS180 nm (right). Typical values of CaCO₃ surface layer over unreacted CaO core ranges from 50 to 220 nm [27], [28][29] at sorption time of 5-20 min, temperature of 650 – 800 °C and CO₂ partial pressure below 1 atm. One should expect that pores with diameters no more than 220 nm may be completely filled with the carbonate product [25]. This phenomena led to the smoothing of external surface of the sorbents and reducing their surface area after carbonation step (Fig. 6). SEM images show that pores of the reference sample were almost totally filled by the product, while a number of large transport macropores remained free in the templated sorbent after series of carbonation/calcination cycles (Fig. 6).

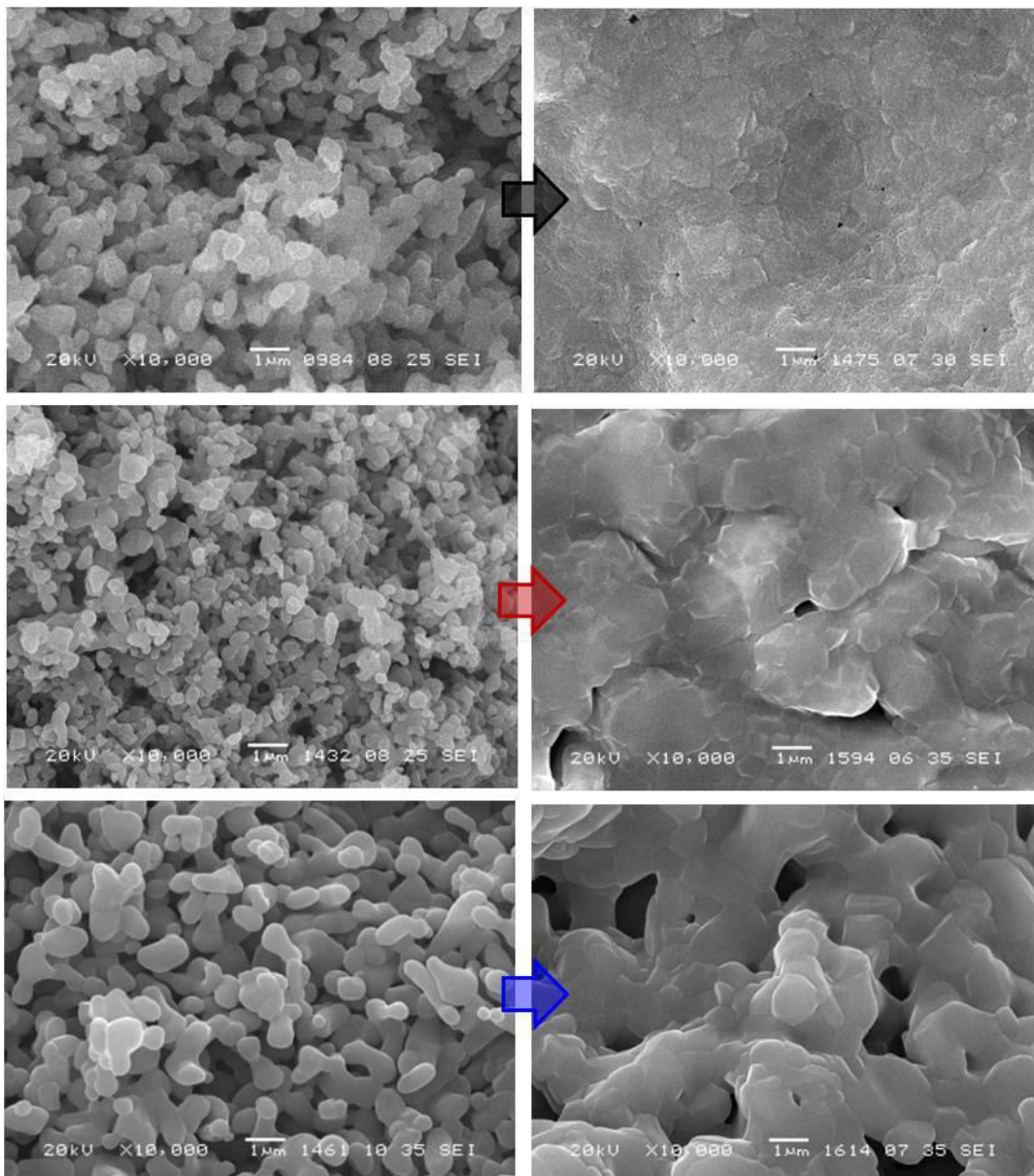


Fig. 6. SEM images of the fresh sorbents (left) and sorbents after several cycle and 1 hour carbonation at 740°C (right) with different portion of the 800 nm PS template: 0% (top panels), 20% (middle panels) and 40% (bottom panels). CO₂ pressure during the sorption step – 33 kPa, gas flow – 100 cm³/min, total pressure 101 kPa.

Visible difference in pore structure resulted in striking difference in the calcination rates of the sorbents (Fig. 7). While decomposition of the reference CaO and CaO-20%PS800nm was only partially completed in 60 min, other samples decomposed completely during the calcination step. Average rate of the reference sample calcination was about 0.3 %wt./min for the first 30 min, while the highly porous templated samples showed order of magnitude higher decomposition rates. The highest rate of 3.0 %wt./min was observed for CaO-40%180 nm.

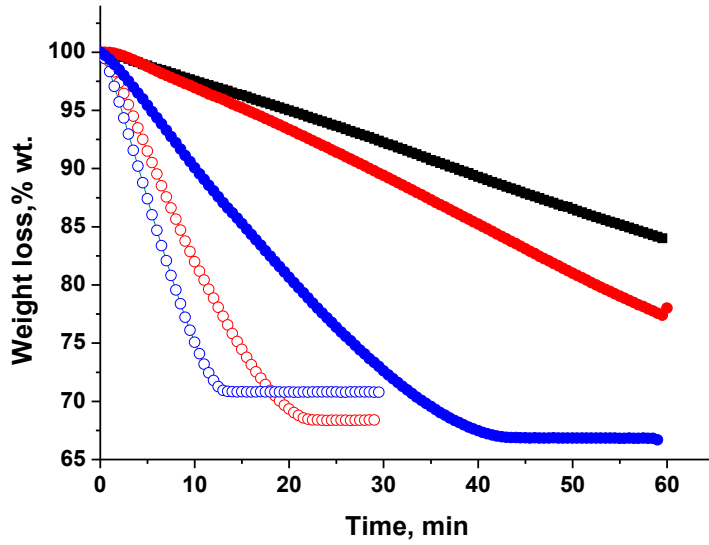


Fig. 7. The decomposition rate curves of the sorbents on 4th cycle, produced from the composites with 800 nm (solid symbols) and 180 nm (open symbols) PS spheres with different portion of the PS template: 0% (black), 20% (red) and 40% (blue).

It was shown previously in [30] that at low CO₂ pressures the decarbonation rate had quickly decreased with the increase in particle size. This indicates that the reaction is limited by CO₂ transportation inside the particle pores or from the external particle surface. However, an increase in partial CO₂ pressure during decomposition results in very rapid retardation of the decarbonation rate. At relatively high partial CO₂ pressures close to the equilibrium pressure over CaCO₃, the rate becomes insensitive to the particle size, indicating that decarbonation becomes reaction rate limited rather than diffusion limited [30]. Taking into account similar sizes of pellets used in the experiments, we may assume that internal pellet porosity accelerates the decomposition reaction rate. It seems that higher porosity provides better drainage of carbon dioxide from core to external surface of pellet, more effectively decreases partial pressure of CO₂ on CaO/CaCO₃ surface thereby accelerates the decomposition reaction rate.

In a porous solid with interconnected pathways, a gas molecule may collide with another molecule or with the pore walls. When the gas pressure is high, molecule-molecule collisions dominate, which situation is referred to as a Fickian regime. At small pore size collisions dominate between molecule and pore walls that is called Knudsen diffusion regime. When both mechanism are of importance, the combined diffusion coefficient D may be written as a combination of Fick (D_{Fick}) and Knudsen (D_{Knud}) diffusion coefficients [31]:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{Knud}} + \frac{1}{D_{Fick}} = 3 \cdot \left(\frac{1}{d_{pore} \bar{u}_1} + \frac{1}{\lambda \bar{u}_{12}} \right), \quad (2)$$

where \bar{u}_1 is the mean of molecules velocity, \bar{u}_{12} is the mean of molecules velocity relative to the inert gas, d_{pore} is the typical pore diameter and λ is the mean free path. It follows from equation (2) that in solids with small pore sizes Knudsen diffusion is limiting. One can see in Fig. 6 that templated samples have much larger pores after recarbonation step than the reference sample. These pores facilitate the CO₂ transport out of grain during the subsequent regeneration step.

High pore volume may also contribute to the higher decarbonation rate. Sample porosity ϕ and tortuosity τ of the pores affect the effective diffusion coefficient D_{eff} according to the formula [31]:

$$D_{eff} = D \frac{\phi}{\tau} \quad (3)$$

After calcination, templated samples have up to 2.5 times higher pore volume than the reference sorbent (Table 2). The ratio of the pore volumes in recarbonated samples is even more in favor of the templated samples. According to the skeleton model [25], total volume of the sorbent grain conserves after skeleton formation. Using this assumption one can estimate the pore volume after recarbonation step $V_{pore,rec}$ from the pore volume of regenerated sorbent $V_{pore,CaO}$:

$$V_{pore,CaO} + \frac{1}{\rho_{CaO}} = V_{pore,rec} + \frac{C_{PB} \cdot x_r + (1-x_r)}{\rho_{CaO}}$$

$$V_{pore,rec} = V_{pore,CaO} - \frac{(C_{PB}-1) \cdot x_r}{\rho_{CaO}} \quad (4)$$

where $\rho_{CaO} = 3.35 \frac{g}{cm^3}$ is the CaO bulk density, $C_{PB} = 2.2$ is the Pilling–Bedworth ratio (molar volume ratio) for CaCO₃ and CaO and x_r is the recarbonation extent. Both templated and reference sorbents demonstrate similar recarbonation extent of about 60 %. Estimation by formula (4) yields $V_{pore,rec}$ of 0.17 cm³/g and 0.74 cm³/g for the reference and CaO-40%PS180nm samples, respectively. Thus, after recarbonation step the pore volume ratio for these samples jumps to 4.5, that explains almost half of the observed decarbonation rate effect.

4. Conclusions

It was shown that template approach can be used as the direct and apparent way for porous structure formation of calcium oxide based sorbents. The porosity that appeared in the sorbent after the template burning is not equal to the initial volume of the template and is more complicated and depends on the size and quantity of the template. The carbonation-decarbonation properties of synthesized sorbents clearly demonstrate that more developed porous structure allows providing high rates of carbon dioxide release, which is crucial for practical applications. It was also shown that sorbents prepared with the template have higher sorption dynamic capacity than sorbent

prepared in absence of the template, so we suppose template synthesis technique will be a perspective way to enhance sorption capacity of CaO-based sorbents.

Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. A.A. Sidelnikov for productive discussion. The work was performed in the framework of the joint Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis (Novosibirsk State University, Boreskov Institute of Catalysis) and with partial support of RFBR (Research project No. 14-03-31731 mol_a)

References

- [1] J. Wang, V. Manovic, Y. Wu, E.J. Anthony, *Chem. Eng. Trans.* 21 (2010) 643–648.
- [2] V. Nikulshina, a. Steinfeld, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 867–873.
- [3] H.K. Park, M.W. Bae, O.S. Yoon, S.G. Kim, *Chem. Eng. J.* 195-196 (2012) 158–164.
- [4] F.N. Ridha, V. Manovic, Y. Wu, A. Macchi, E.J. Anthony, *Int. J. Greenh. Gas Control* 16 (2013) 21–28.
- [5] J. Mastin, A. Aranda, J. Meyer, *Energy Procedia* 4 (2011) 1184–1191.
- [6] N.H. Florin, A.T. Harris, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 287–316.
- [7] N.H. Florin, A.T. Harris, *Energy and Fuels* 22 (2008) 2734–2742.
- [8] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 260–279.
- [9] M. Alonso, N. Rodríguez, B. González, G. Grasa, R. Murillo, J.C. Abanades, *Int. J. Greenh. Gas Control* 4 (2010) 167–173.
- [10] J.C. Abanades, E.J. Anthony, J. Wang, J.E. Oakey, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2861–2866.
- [11] S.S. Kazi, A. Aranda, J. Meyer, J. Mastin, *Energy Procedia* 63 (2014) 2207–2215.
- [12] M. V Iyer, H. Gupta, B.B. Sakadjian, L.S. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3939–3947.
- [13] H. Lu, P.G. Smirniotis, F.O. Ernst, S.E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 1936–1943.
- [14] S.D. Angeli, C.S. Martavaltzi, A. a. Lemonidou, *Fuel* 127 (2014) 62–69.
- [15] D.T. Beruto, A.W. Searcy, M.G. Kim, *Thermochim. Acta* 424 (2004) 99–109.
- [16] F. García-Labiano, a. Abad, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2381–2393.

- [17] B.R. Stanmore, P. Gilot, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1707–1743.
- [18] K.O. Albrecht, K.S. Wagenbach, J. A. Satrio, B.H. Shanks, T.D. Wheelock, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7841–7848.
- [19] C. Luo, Y. Zheng, Y. Xu, N. Ding, Q. Shen, C. Zheng, *Chem. Eng. J.* 267 (2015) 111–116.
- [20] M. Broda, C.R. Müller, *Fuel* 127 (2014) 94–100.
- [21] L. Hong, A. Khan, S.E. Pratsinis, P.G. Smirniotis, *Energy and Fuels* 23 (2009) 1093–1100.
- [22] B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Science* (80-.). 281 (1998) 538–540.
- [23] O. Sel, D. Kuang, M. Thommes, B. Smarsly, *Langmuir* 22 (2006) 2311–2322.
- [24] K. A. Sashkina, V.S. Labko, N. a. Rudina, V.N. Parmon, E. V. Parkhomchuk, *J. Catal.* 299 (2013) 44–52.
- [25] A.I. Lysikov, A.N. Salanov, A.G. Okunev, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4633–4638.
- [26] P. Lan, S. Wu, *Fuel* 143 (2015) 9–15.
- [27] A. G. Okunev, a. I. Lysikov, *Russ. J. Appl. Chem.* 84 (2011) 173–178.
- [28] J.C. Abanades, D. Alvarez, *Energy and Fuels* 17 (2003) 308–315.
- [29] D. Alvarez, J.C. Abanades, *Energy and Fuels* 19 (2005) 270–278.
- [30] A. G. Okunev, S.S. Nesterenko, a. I. Lysikov, *Energy and Fuels* 22 (2008) 1911–1916.
- [31] G. Borekov, *Heterogeneous Catalysis*, Nauka, Moscow, 1986.

Рецензия на промежуточный отчет по проекту «Дизайн высокотемпературных регенерируемых сорбентов CO₂»

Деревщикова Владимира Сергеевича, Семейкиной Виктории Сергеевны, Мальковича Евгения Геннадьевича.

Актуальность исследований достаточно полно описана авторами в аннотации и промежуточном отчете, поэтому останавливаться на этом не буду.

Подход авторов к достижению поставленной ими цели, с одной стороны, достаточно оригинален и выглядит эффективным. Эффективность здесь заключается в уменьшении числа экспериментальных попыток при поиске CO₂-сорбента с оптимальными характеристиками за счет априорного исключения «нежизнеспособных» вариантов, используя специально созданное ПО.

За первый этап выполнения проекта авторами сделана именно «экспериментально-эмпирическая» часть – проведен темплатный синтез CO₂-сорбентов с различной загрузкой и размером ПСС (полистирольных сфер). Полученные результаты, подготовленные к публикации, можно принять в качестве промежуточного отчета по проекту. Позволю себе считать (*на основании того факта, что предлагаемое авторами ПО пока что не написано*), что выбор загрузки и размера ПСС выполнялся авторами «наугад». Здесь и возникает ряд вопросов, собственно, к изначальной идеи проекта.

Так, авторы, кроме всего прочего, показали существование эффекта агрегации ПСС малого размера (180 нм), и предположили эффект локального перегрева матрицы СаО при выжигании сфер. Оба данных эффекта приводили к отклонению формы распределения пор по размерам от теоретического. Каким образом авторы при написании ПО будут учитывать эти эффекты?

Наиболее «прозрачный» результат, полученный авторами, заключался в отсутствии полного «залечивания» макропор в темплатно-синтезированных сорбентах при их карбонатизации по сравнению с сорбентами на основе чистого СаО. Это приводило к росту скорости высвобождения CO₂ в процессе регенерации. Однако, в случае образцов, приготовленных с использованием 180 нм ПСС процесс регенерации протекал (в противоположность теоретическому предсказанию) быстрее по сравнению с сорбентами, полученными с использованием 800 нм ПСС. Причина такого поведения, насколько понял рецензент, заключалась, как раз, в макропорах, присутствующих в 180-нм образцах, оставшихся от агрегатов 180-нм ПСС. Получается, что наиболее эффективные сорбенты были получены «случайно» по причине нежелательного эффекта агрегации, который оказался в конечном итоге полезным. Отсюда следует один важный вывод, который можно сделать, и не применяя специальных расчетных программ – нужно еще сильнее увеличить размер ПСС до 2-5 мкм, судя по рис. 3.b публикации.

Таким образом, при данном состоянии дел, написание ПО не является обязательным этапом работы – ПО не учитывает «побочных» эффектов агрегации, которые в, конечном итоге и дают максимальную эффективность сорбентов.

Здесь можно посоветовать авторам сосредоточиться на темплатных сорбентах с использованием ПСС большего размера, для которых данные побочные эффекты (*которые непонятно, как учесть программно, вернее, понятно, но это совершенно другой класс задач по сложности – с учетом межобъектных взаимодействий нескольких типов, который может оказаться просто «неподъемным»*) менее выражены.

Резюме: В любом случае, проект является поисковым. Используемый экспериментальный подход дал свои результаты – повышенную эффективность темплатных сорбентов. Финансирование проекта нужно продолжить. Однако, советую авторам серьезно подумать насчет необходимости написания достаточно сложной программы. Пока что рецензент «не увидел» конкретных задач под это ПО. Возможно, они есть, но из отчета этого не следует.

ОТЗЫВ

на промежуточный отчет «Дизайн высокотемпературных регенерируемых сорбентов CO₂»

Деревщикова Владимира Сергеевича, Семейкиной Виктории Сергеевны, Мальковича
Евгения Геннадьевича

Целью работы является целенаправленный синтез новых высокотемпературных сорбентов CO₂, обладающих высокой и стабильной сорбционной емкостью, и механической прочностью. Работа состоит из трёх этапов, в предоставленном отчёте выполнен 1 этап, посвящённый синтезу начальной партии массивных хемосорбентов диоксида углерода и изучению их текстурных и сорбционных свойств. Насколько можно судить по прилагаемой авторами публикации, подготовленной к печати, результаты первого этапа выполнены полностью, являются высококачественными и новыми. С использованием полистирольных сфер размеров 800 и 180 нм приготовлены образцы сорбентов, которые затем охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа (ртутная порометрия, низкотемпературная адсорбция азота, СЭМ и РФА), что соответствует объявленным целям и задачам.

В дальнейших планах авторов провести математическое моделирование пористой среды целью подбора оптимальных параметров сорбента, таких как радиус полистирольных шариков и их массовая доля (этап 2). С точки зрения сроков выполнения проекта возникает вопрос, успеют ли авторы за оставшиеся 3 месяца провести все запланированные исследования, т.к. по планам выполнение этапа 3 (синтез новых массивных и нанесённых сорбентов) основано на моделировании, результатов которого не предоставлено в промежуточном отчёте. Было бы логично провести работы по моделированию заблаговременно на первом этапе, тем более, что эти работы могут выполняться независимо. Тем не менее, нужно подчеркнуть, что по результатам уже выполненных работ авторам удалось на высоком уровне подготовить работу к публикации, что вселяет надежду в успешное завершение всего проекта.

В связи с изложенным выше, считаю, что финансирование работы нужно продолжить в полном объёме.