

钙循环碳酸化过程 CaO 催化 CO 脱除 NO 的 DFT 研究

初雷哲^{1,2}, 柴守冰³, 李英杰³

(1. 水发集团有限公司, 山东 济南 250101; 2. 山东环保产业研究院有限公司, 山东 济南 250100; 3. 山东大学 能源与动力工程学院, 山东 济南 250061)

摘要: 全球 CO₂ 排放量在过去几个世纪迅速上升, 尤其是最近几十年, CO₂ 排放量的提高加剧了温室效应。CO₂ 排放主要来自化石燃料燃烧, 特别是燃煤发电厂。钙循环, 即 CaO 的碳酸化/煅烧循环, 是燃煤电厂最有前景的 CO₂ 捕集技术之一。同时, 燃煤发电厂也是 NO_x 排放的主要来源之一。由于具有成本低、毒性小等优点, CO 可以作为 NO 的还原剂。CaO 对于 CO 还原 NO 具有催化作用。煅烧炉中 CaCO₃ 分解所需的能量由生物质燃烧提供。一些未燃尽的焦炭随 CaO 流入碳酸化炉, 与烟气中的 O₂ 反应生成 CO。因此, 在钙循环的碳酸化炉内捕集 CO₂ 的同时可实现 NO 脱除。但关于 CaO 在碳酸化阶段催化 CO 还原 NO 的微观反应机理尚不清楚。利用密度泛函理论 (DFT) 计算研究了钙循环碳酸化阶段 CaO 催化 CO 还原 NO 的机理, 确定了 CaO(100) 表面上 CO 和 NO 分子的结构、吸附和反应路径参数, 包括原子布局、键长、吸附能和能垒。CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面的最佳吸附位是 O-top 位, 吸附能分别为 -0.35 和 -0.79 eV。在 CO₂ 存在下, CaO(100) 表面上 CO、NO 的吸附能分别为 -0.36、-0.20 eV。CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面上共吸附是可行的, 但 CO₂ 对共吸附有明显抑制作用。在 CaO(100) 表面进行的 CO 还原 NO 反应路径, 在经历 CO₂ 形成与吸附、N₂ 形成这 2 个基元反应后, 最终生成 1 个 N₂ 分子与 3 个 CO₃²⁻, 总能垒为 11.08 eV。其中, CO₂ 形成及吸附 (R→IM1→IM2) 为整个反应过程的决速步骤。

关键词: 钙循环; 碳酸化阶段; CO₂ 捕集; CO 脱除 NO; 密度泛函理论

中图分类号: X7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2023)11-4205-08

DFT study on NO reduction with CO catalyzed by CaO in carbonation stage of calcium looping process

CHU Leizhe^{1,2}, CHAI Shoubing³, LI Yingjie³

(1. Shuifan Group Co., Ltd., Jinan 250101, China; 2. Shandong Environmental Protection Industry Research Institute, Jinan 250100, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Global CO₂ concentration rapidly increases over the past few centuries, particularly in recent decades, and the greenhouse effect is sharply accelerated by the increase of CO₂ emissions. CO₂ emissions are mainly produced from fossil fuel combustion, in particular coal-fired power plants. Calcium looping, i.e. the carbonation/calcination cycles of CaO, is one of the most promising CO₂ capture technologies for coal-fired power plant. At the same time, coal-fired power plants are also one of the main sources of NO_x emissions. CO can be used as a reducing agent for NO due to its low cost and low

收稿日期: 2022-11-29 修回日期: 2023-02-23 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.1754

基金项目: 山东省自然科学基金重点资助项目 (ZR2020KE042); 国家自然科学基金联合基金重点资助项目 (U22A20435)

作者简介: 初雷哲 (1980—), 男, 山东莱阳人, 高级工程师, 博士。E-mail: clzxx@163.com

通讯作者: 李英杰 (1977—), 男, 山东潍坊人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: liyj@sdu.edu.cn

引用格式: 初雷哲, 柴守冰, 李英杰. 钙循环碳酸化过程 CaO 催化 CO 脱除 NO 的 DFT 研究[J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4205-4212.

CHU Leizhe, CHAI Shoubing, LI Yingjie. DFT study on NO reduction with CO catalyzed by CaO in carbonation stage of calcium looping process[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4205-4212.



移动阅读

toxicity. CaO is a suitable catalyst for NO reduction by CO. The combustion of biomass is used to provide the required energy for the decomposition of CaCO₃ in the calciner. Few unburned char and CaO flow into the carbonator, where the unburned char reacts with O₂ in the flue gas to generate CO. Thus, the simultaneous NO removal and CO₂ capture in the carbonator of the calcium looping process can be realized. However, the reaction mechanism of the effect of CaO on NO removal by CO in the carbonation stage is unclear. The mechanism of NO reduction with CO catalyzed by CaO in the carbonation stage is investigated by the density functional theory (DFT) calculations. The structural, adsorption, and reaction path parameters, including atomic layout, bond length, adsorption energy, and energy barrier of CO and NO molecules on the CaO (100) surface, are determined. The optimal adsorption sites of CO and NO molecules on the CaO (100) surface are O-top sites, and the adsorption energies are -0.35 and -0.79 eV, respectively. The CO and NO adsorption energies on the CaO (100) surface in the presence of CO₂ are -0.36 and -0.20 eV, respectively. The co-adsorption of CO and NO molecules appears feasible on the CaO (100) surface, while CO₂ exhibits obvious inhibition for the co-adsorption. The reaction path of NO reduction by CO on the CaO (100) surface undergoes two elementary reaction stages: CO₂ formation and adsorption, and N₂ generation. Finally, one N₂ molecule and three CO₃²⁻ ions are formed, with a total energy barrier of 11.08 eV. CO₂ formation and adsorption (R→IM1→IM2) are the rate-determining steps of the whole reaction process.

Key words: calcium looping; carbonation stage; CO₂ capture; NO reduction by CO; density functional theory

长期以来,由于化石燃料的广泛应用,CO₂排放量急剧增加。温室效应导致全球变暖已成为人类社会的一个重大问题^[1]。因此,燃煤发电厂CO₂排放控制技术日益重要。钙循环(CaL)技术因其成本低、效率高等优点成为大规模CO₂捕集最有前景的技术之一^[2-3]。CaL技术通过煅烧/碳酸化循环实现CO₂的捕集^[4-5],反应方程式为



首先,钙基吸收剂在煅烧炉中煅烧(>900℃),分解为CaO和CO₂。然后,CaO进入碳酸化炉吸收烟气中的CO₂生成CaCO₃(600~700℃)。生成的CaCO₃进行下一次煅烧/碳酸化循环^[6]。

燃煤发电厂也是NO_x排放的主要来源之一^[7]。目前,以NH₃为还原剂的NH₃-SCR是电厂应用的主要技术。然而,氨泄漏和高成本是NH₃-SCR的主要缺点^[8]。与NH₃相比,CO具有成本低、毒性小等优点^[9-10]。LIAO等^[11]在流化床(600~1000℃)中,进行了CaO催化CO还原NO的测试,发现NO的脱除效率约为75%。因此,CaO是CO还原NO合适的催化剂。

煅烧炉需要煤或生物质的燃烧提供CaCO₃分解所需热量^[12]。其中一些未燃尽的焦炭不可避免地随CaO进入到碳酸化炉中,被烟气中的O₂氧化生成CO^[13]。GAO等^[14]发现,碳酸化炉中焦炭氧化产生的CO体积分数高达1.2%。同时,钙循环碳酸化阶段存在大量的CaO。因此,碳酸化炉中CaO可以催化CO还原NO。SHIMIZU等^[15]在碳酸化炉中测试了焦炭的NO还原性能。在CaO的催化下,焦炭氧化生成

的CO还原NO的效率为25%。ZHANG等^[16]使用鼓泡流化床反应器测试了CaL碳酸化阶段CO脱除NO的能力,发现CO₂/NO脱除效率可达90%以上。然而,关于CaO在碳酸化阶段催化CO还原NO的微观反应机理尚不清楚。

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)广泛应用于气固反应机理的研究。通过研究原子的电子特性、几何参数等,对微观的机理进行探究,从而对实验结果进行补充和拓展。YANG等^[17]采用DFT在钙循环中测试了钙基吸收剂协同捕集SO₂和CO₂的性能,发现水蒸气在吸附过程中起到了增强碳酸化的作用。HE等^[18]通过DFT研究了钙循环过程中CaCO₃分解在原子水平上的详细反应路径,发现由于H₂O的存在,反应速率显著增加。OU等^[19]通过DFT计算系统地研究了Pt/Ni(111)表面上CO₂加氢的完整反应路径,确定了活性位点和反应机理。Pt在Ni表面的掺杂可以促进CO₂转化为化CO₃²⁻,并降低了H₂解离中的阻力。WANG等^[20]利用DFT研究了钙循环过程中,H₂存在时CaO将捕获的CO₂原位转化为CO的反应机理;CO₃^{*}加氢是该反应中的速率控制步骤,能垒为3.12 eV。

烟气中存在水蒸气会使钙基材料的碳酸化转化率提升^[21],进而影响CO和NO在表面的吸附。此外,SO₂能与CaO反应生成CaSO₄,对CO和NO的吸附产生不利影响,但碳酸化反应器中的钙硫摩尔比非常大(通常在200:1以上)^[7,22],因此SO₂的影响可能较小,有必要进一步研究。

为了探究钙循环碳酸化阶段CaO对CO还原NO性能的影响,笔者利用DFT研究了CaL碳酸化阶

段 CaO 催化 CO 还原 NO 的反应机理, 计算了 CO 和 NO 在 CaO 表面的吸附能和态密度, 确定了该过程的详细反应路径, 分析了各基元反应的能垒, 为燃煤电站 CO₂ 和 NO_x 的协同脱除提供理论指导。

1 计 算

1.1 计算方法

计算采用 DFT 方法, 采用广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 和 Perdewburke-Ernzerhof(PBE) 波函数来获得交换的相关能量。在 CaO 表面吸附的几何优化计算过程中, 能量、原子间作用力和最大位移的阈值分别为 2.63×10^{-2} kJ/mol、52.51 kJ/(mol · nm) 和 0.5×10^{-3} nm。布里渊区的 k 点表示波矢空间中的离散位置, 取样网格采用 monkhorst-pack 方法生成, 密度为 $2 \times 2 \times 1$ 。考虑到整个计算期间的计算精度和效率, SCF 计算应用费米涂抹来加速收敛, 涂抹值设置为 0.1 eV^[23]。为了得到准确的结果和节省计算时间, 轨道截止值应大于系统中所有元素的最大值。本计算所涉及的 4 个元素 (O、C、Ca、N) 的轨道截止值分别为 0.33、0.37、0.55 和 0.34 nm。因此, 在计算过程中选择 0.56 nm 作为轨道截止值。利用 LST/QST(线性同步变换/二次同步变换) 工具, 研究了 CaL 碳酸化阶段, CaO 催化 CO 还原 NO 反应的过渡状态 (TS)。为了确定 TS 的真实性, 基于伽马点动力学矩阵和配分函数计算了 TS 结构的振动频率, 确保每个 TS 结构只观察到一个虚频率^[24]。CaO (100) 表面是具有低表面能的低指数平面。很多文献报道了 CO₂、CO 和 NO 在纯 CaO(100) 和掺杂 CaO (100) 表面的吸附^[12, 17, 25]。因此, 从 CaO 晶胞出发, 建立了 CaO(100) 周期性模型。此外, CaO(100) 表面的 2×2 超晶胞足以反映 CaO 的表面特性, 已用于开展 H₂O^[26] 和 CO₂^[27] 在 CaO(100) 表面的吸附研究。超晶胞越大, 计算精度越高, 但计算量也随之增加。综合考虑本文利用周期性边界条件创建了具有 2×2 超晶胞的 3 层 CaO(100) 表面。其中, 底层采用分数坐标固定, 顶部 2 层和吸附质允许松弛。

1.2 能量计算

吸附能的计算方法为

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{total}} - E_{\text{A}} - E_{\text{surface}} \quad (2)$$

其中, E_{ad} 为 CaO 表面上吸附质的吸附能, eV; E_{total} 为整个构型吸附后的总能量, eV; E_{A} 为吸附前吸附质的能量, eV; E_{surface} 为 CaO 表面模型的能量, eV。吸附能越小, 表面和吸附质之间的相互作用越强^[28]。

反应路径中的不同基质分别用反应物 (R)、产物

(P)、中间体 (IM) 及过渡态 (TS) 表示。反应能垒计算方法为

$$E_{\text{bar}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{R}} \quad (3)$$

式中, E_{bar} 为反应能垒, eV; E_{TS} 为过渡态的能量, eV; E_{R} 为反应物的能量, eV。

2 结果与讨论

2.1 CaO(100) 表面结构

CaO(100) 表面优化模型的正视图和俯视图如图 1 所示。为了保证在 CaO(100) 表面上吸附的 CO 和 NO 是最稳定的结构, 本工作考虑了 CaO(100) 表面上几种可能的吸附位, 如图 1(b) 所示。可能的吸附位置有: O-top 位、Ca-top 位、Bridge 位和 Hollow 位。为了验证 CO、NO 的最优吸附位置, 分别将分子以 0.3 nm 的距离平行放置在 CaO(100) 表面 4 个吸附位置上方。

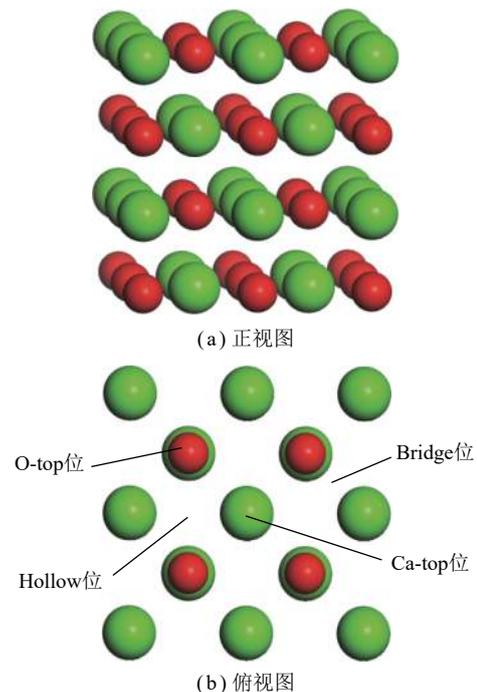


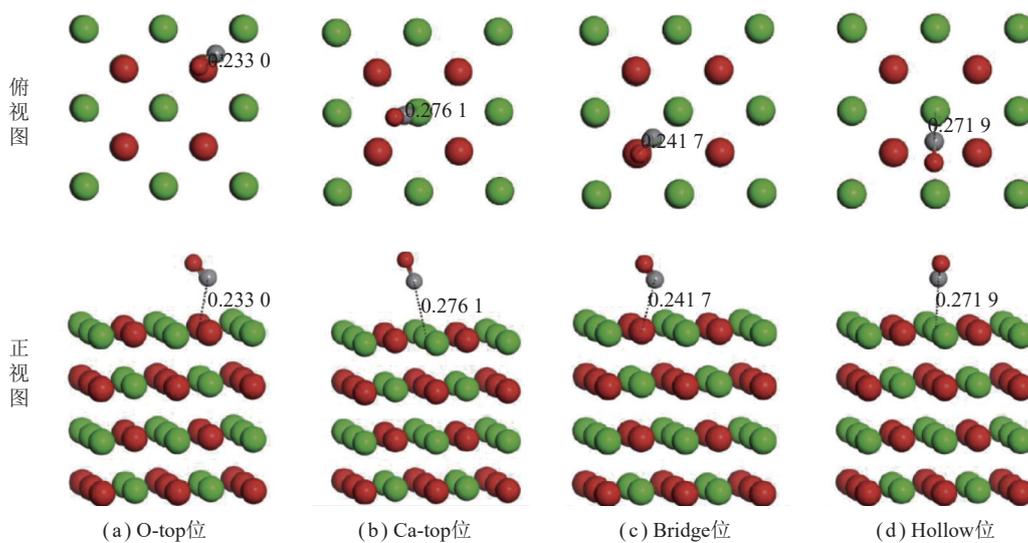
图 1 CaO(100) 表面优化结构的正视图和俯视图

Fig.1 Side and top views of the optimized structure for CaO(100) surface

2.2 CaO 吸附 CO 特性

有研究已经表明 O-top 位是 CO₂ 在 CaO(100) 表面的最佳吸附位^[29]。因此, 笔者研究 CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面上最稳定的吸附结构。

图 2 为 CO 在 CaO(100) 表面上潜在吸附位置的优化构型。CO 的结构参数和吸附能见表 1。CO 在各吸附位置的吸附能均为负值, 说明 CO 在 CaO(100)



注：红色为 O 原子，灰色为 C 原子，绿色为 Ca 原子；数字为原子间距离，nm，下图同。

图 2 CaO(100) 表面 CO 吸附的优化结构

Fig.2 Optimized structures for CO adsorption on CaO(100) surface

表 1 CaO(100) 表面对 CO 的吸附能和结构参数

Table 1 Adsorption energies and structural parameters of CO on CaO(100) surface

位置	d_{C-O_s} /nm	d_{C-O} /nm	$E_{ad,CO}/eV$
O-top	0.233	0.115	-0.35
Ca-top	0.276	0.115	-0.27
Bridge	0.242	0.115	-0.33
Hollow	0.272	0.115	-0.30

注： d_{C-O_s} 为吸附后CO中C原子与CaO(100)表面O原子间的距离； d_{C-O} 为吸附后CO中C原子与O原子间的距离； $E_{ad,CO}$ 为CO吸附在CaO(100)表面的吸附能。

表面是弱化学吸附。通过比较表 1 中的数据，发现吸附能按照从大到小的顺序排列为：Ca-top 位 > Hollow 位 > Bridge 位 > O-top 位。此外，结构参数 (d_{C-O_s}) 也遵循同样的规律，Ca-top 位 > Hollow 位 > Bridge 位 > O-top 位。综上所述，CO 分子在 O-top 位的 $E_{ad,CO}$ 和

d_{C-O_s} 均为最小值，O-top 位是其在 CaO (100) 表面最稳定的吸附位。所以，图 1(a) 所示构型在接下来的计算中被选为最合适构型。

为了研究吸附对原子间相互作用和电子分布变化的影响，利用分态密度 (Pre-Departure Orientation Seminar, PDOS) 分析了 O-top 位吸附前后 CO 中 C 原子和 CaO 中 O 原子的电子状态，如图 3 所示。

在吸附之前，如图 3(a) 所示，由于 CO 中 C 原子和 CaO 中的 O 原子之间没有相互作用，所以 PDOS 没有发生共振。从图 3(b) 可以看出，当 CO 吸附在 CaO(100) 表面后，CO 中 C 原子和 CaO 中的 O 原子的峰出现了明显的重叠。这表明 CaO(100) 表面的 O 和 C 原子之间形成了共价键。原子之间重叠的电子轨道越多^[30]，形成的键越稳定。因此，CaO(100) 表面为 CO 提供了稳定的吸附位点，这有利于之后其催化

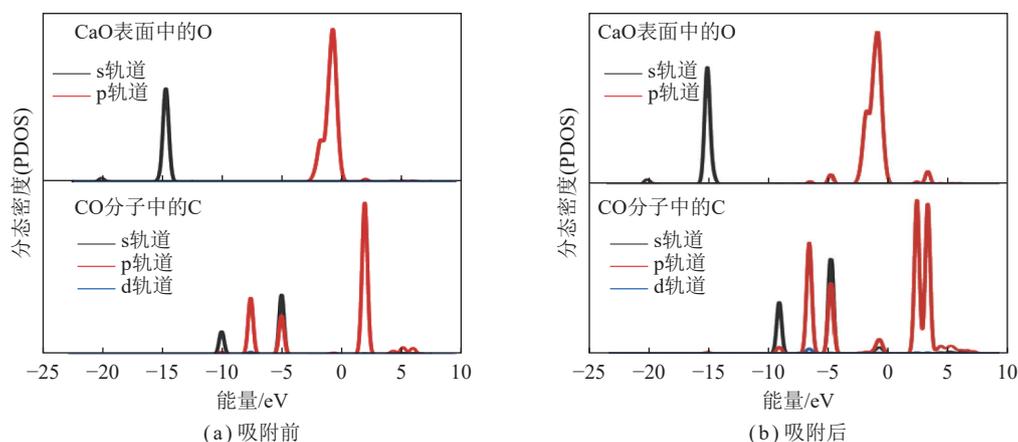


图 3 CaO(100) 表面吸附 CO 前后的 PDOS

Fig.3 PDOS for CaO(100) surface before and after CO adsorption

CO 还原 NO。

2.3 CaO 吸附 NO 特性

CaO(100) 表面吸附 NO 的最稳定结构如图 4 所示, 计算得到的相应结构参数和吸附能见表 2。根据图 4 和表 2 可以断定 NO 在 CaO(100) 表面的吸附位点位上形成了稳定的结构, 表明 NO 分子在这些位点上发生了弱化学吸附。CaO(100) 表面的 O-top

位吸附 NO 的吸附能为 -0.79 eV, 是所有潜在吸附位中的最小值, 这表明 NO 更倾向于吸附在 CaO(100) 表面的 O-top 位上。因此, 在进一步研究中选择 O-top 位作为最佳吸附位。同时对比表 1、2, 发现 NO 在 CaO(100) 表面各个吸附位点的吸附能均小于 CO, 这表明 NO 与 CaO 之间的相互作用强于 CO 与 CaO 之间的相互作用, NO 更容易吸附在 CaO 上。

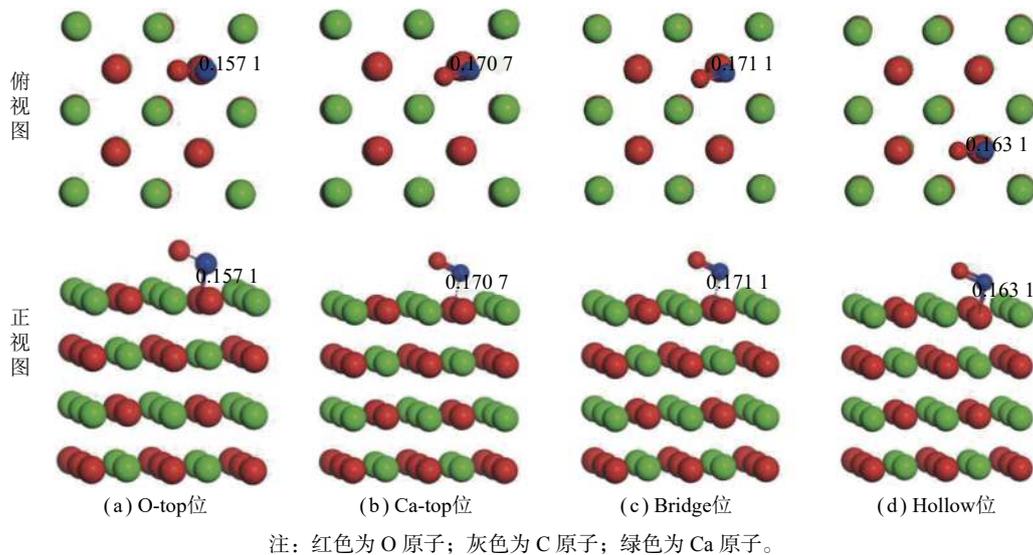


图 4 CaO(100) 表面 NO 吸附的优化结构

Fig.4 Optimized structures for NO adsorption on CaO(100) surface

表 2 CaO(100) 表面对 NO 的吸附能和结构参数

Table 2 Adsorption energies and structural parameters of NO on CaO(100) surface

位置	d_{N-O_s}/nm	d_{N-O}/nm	$E_{ad,NO}/eV$
O-top	0.157	0.119	-0.79
Ca-top	0.171	0.120	-0.75
Bridge	0.171	0.120	-0.75
Hollow	0.163	0.119	-0.75

注: d_{N-O_s} 为吸附后 NO 中 N 原子与 CaO(100) 表面 O 原子间的距离; d_{N-O} 为吸附后 NO 中 N 原子与 O 原子间的距离; $E_{ad,NO}$ 为 NO 吸附在 CaO(100) 表面的吸附能。

NO 吸附 CaO(100) 表面前后的 PDOS 图 (图 5) 揭示了最佳构型中所选原子的电子状态。考虑到 O-top 位是 CaO 吸附 NO 最合适的吸附位, 因此仅对 O-top 位吸附 NO 进行 PDOS 计算。从图 5(b) 可以观察到 CaO(100) 表面 O 原子的 s 轨道的峰在吸附 NO 后向低能量方向移动, 表明 NO 的化学吸附和生成产物的高稳定性^[25]。此外, 吸附 NO 后, CaO(100) 表面 O 原子与 NO 中 N 原子轨道出现更明显的杂化现象, 产生稳定的共价键。因此, CaO(100) 表面对 NO 的化学吸附作用强, 这有利于后续催化 CO 脱硝。

2.4 CaO 共吸附 CO₂、CO 及 NO 特性

为了分析 CO₂、CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面的吸附特性, 将 CO₂、CO 和 NO 分子分别吸附在 CaO(100) 表面的最佳吸附位上。CaO(100) 表面共吸附 CO₂、CO 和 NO 的优化结构如图 6 所示。CO₂、CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面共吸附时的吸附能分别为 $E_{co-ad,CO} = -0.36$ eV, $E_{co-ad,NO} = -0.20$ eV, 其中, $E_{co-ad,CO}$ 和 $E_{co-ad,NO}$ 分别为分子共同吸附在 CaO(100) 表面时 CO、NO 的吸附能。如图 6 所示, CO₂ 分子以 CO₃²⁻ 离子的形式吸附在 CaO(100) 表面 O-top 位上。

结合表 1、2 可知, 在 CaO(100) 表面, $E_{co-ad,NO}$ 比 $E_{ad,NO}$ 高约 75%, 而 $E_{co-ad,CO}$ 与 $E_{ad,CO}$ 相似。这表明在共吸附过程中, CO₂ 与 NO 竞争 CaO(100) 表面的 O-top 位, 从而抑制了 NO 在表面的吸附。这从原子层面解释了 ZHANG 等^[16]工作中 CO₂ 存在时, CaO 的催化活性急剧下降的原因。

2.5 CaO 催化 CO 还原 NO 反应的过渡态和能垒

钙循环碳酸化阶段 CaO(100) 表面 CO 还原 NO 的反应过程涉及各驻点结构如图 7 所示, 能量变化见表 3。由图 7 可知, CaO 催化 CO 还原 NO 反应过程包括 4 个过渡态和 5 个中间体, 最终生成 3 个 CO₃²⁻

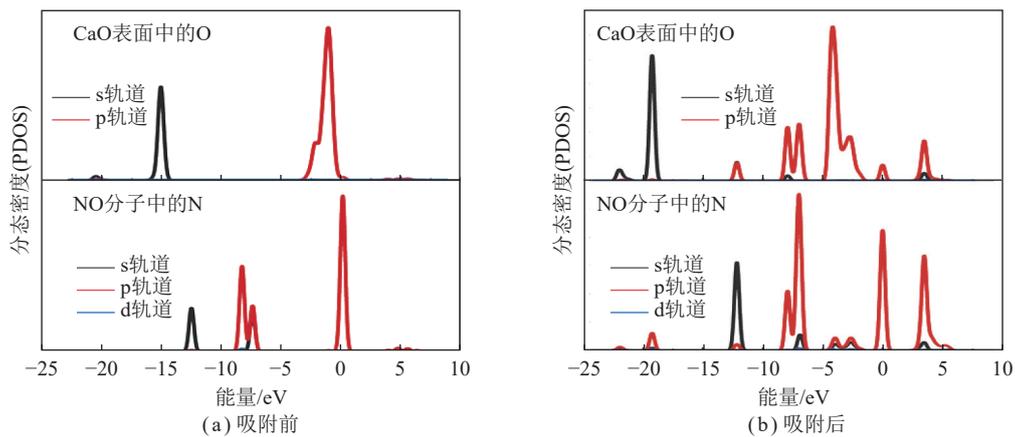


图 5 CaO(100) 表面吸附 NO 前后的 PDOS

Fig.5 PDOS for CaO(100) surface before and after NO adsorption

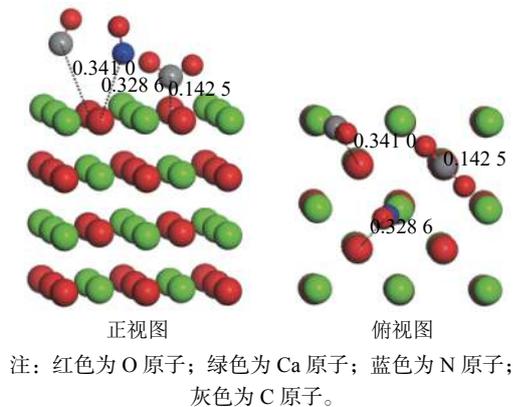


图 6 CO₂、CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面的共吸附优化结构

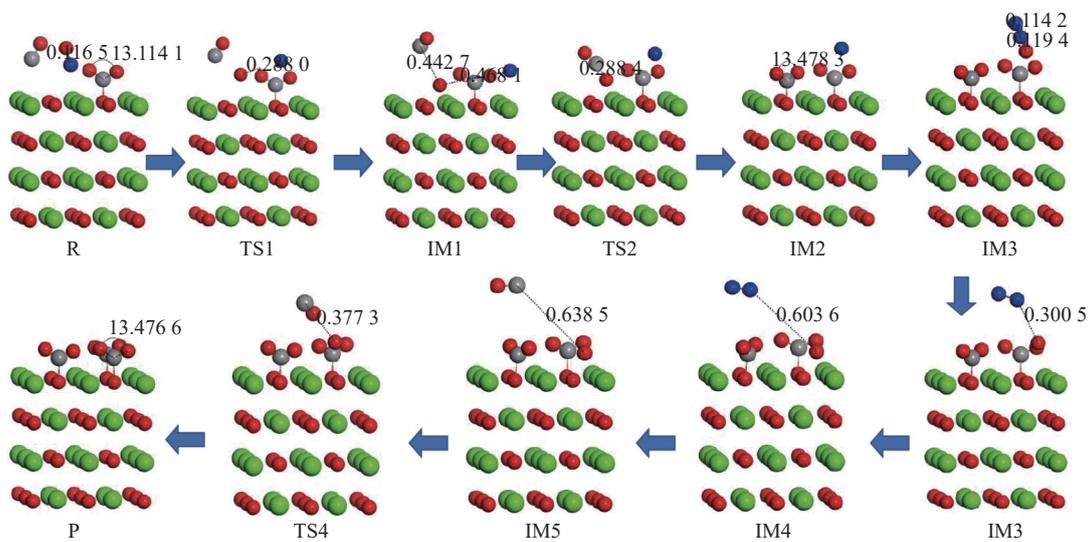
Fig.6 Optimized structure of CO₂, CO and NO co-adsorbed on CaO (100) surface

离子和 1 个 N₂ 分子。根据反应中分子的变化, 整个反应过程主要包括 CO₂ 形成与吸附、N₂ 形成这 2 个

基元反应阶段。

反应过程各阶段分别为: ① CO₂ 分子率先吸附在活性位点上, 与 CaO(100) 表面的 O 原子结合形成稳定的 CO₃²⁻ 结构 (R); ② NO 分子的 N—O 键发生断裂, 游离的 O 原子与 CO 分子结合生成 CO₂ 分子, 随后吸附在 CaO(100) 表面 (R→IM1→IM2); ③ 游离的 N 原子与新引入的 NO 分子相互靠近逐渐形成 IM3, 随后与 N—O 键断裂生成的 N 原子克服 2.91 eV 的反应能垒形成 N₂ 分子 (IM3→IM4); ④ 游离的 CO 分子与 IM3→IM4 中脱离的 O 原子结合, 经过 TS4 形成 1 个 CO₂ 分子, 最终吸附在 CaO(100) 表面 (IM5→P)。

反应机理中, 其中的一个基元步骤进行的速度远较其他速度慢, 则该步骤为决速步骤, 体现在 DFT 计算中就是反应过程中反应能垒最大的一步。由表 3 碳酸化阶段 CaO(100) 表面 CO 还原 NO 各阶段的反应能垒可知, 反应过程中的 R→IM1→IM2 能垒最高,



注: 红色为 O 原子; 绿色为 Ca 原子; 蓝色为 N 原子; 灰色为 C 原子。

图 7 CaO(100) 表面 CO 还原 NO 的反应机理

Fig.7 Reaction mechanism of NO reduction by CO on CaO (100) surface

表 3 碳酸化阶段 CaO(100) 表面 CO 还原 NO 的反应能垒
Table 3 E_{bar} for NO reduction by CO on CaO (100) surface in the carbonation stage of CaL process

反应路径	E_{bar}/eV
R→IM1	6.52
IM1→IM2	0.13
IM3→IM4	2.91
IM5→P	1.52
R→P	11.08

这是整个反应的决速步骤。

3 结 论

(1) CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面的最佳吸附位是 O-top 位, 吸附能分别为 -0.35 和 -0.79 eV, 为弱化学吸附。

(2) 当 CO_2 、CO 和 NO 分子在 CaO(100) 表面共吸附时, $E_{\text{co-ad, NO}}$ 比 $E_{\text{ad, NO}}$ 低约 75%, 而 $E_{\text{co-ad, CO}}$ 与 $E_{\text{ad, CO}}$ 相似, 这表明在共吸附过程中, CO_2 与 NO 竞争 CaO(100) 表面的 O-top 位, 从而抑制了 NO 在表面的吸附。

(3) 钙循环碳酸化阶段 CaO 催化 CO 还原 NO 的反应过程包括 4 个过渡态和 5 个中间体, 最终生成 3 个 CO_3^{2-} 离子和 1 个 N_2 分子, 反应的总能为 11.08 eV。 CO_2 的形成及在 CaO(100) 表面的吸附 (R→IM1→IM2) 为整个反应过程的决速步骤。

参考文献(References):

[1] JO S B, WOO J H, LEE J H, et al. CO_2 green technologies in CO_2 capture and direct utilization processes: Methanation, reverse water-gas shift, and dry reforming of methane[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4: 5543–5549.

[2] HAN Rui, WANG Yang, XING Shuang, et al. Progress in reducing calcination reaction temperature of Calcium-Looping CO_2 capture technology: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137952.

[3] LUO Cong, ZHENG Ying, DING Ning, et al. Development and performance of CaO/ La_2O_3 sorbents during calcium looping cycles for CO_2 capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49: 11778–11784.

[4] 孙荣岳, 李英杰, 刘长天, 等. 白泥循环煅烧/碳酸化捕集 CO_2 的反应特性[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(4): 675–680.

SUN Rongyue, LI Yingjie, LIU Changtian, et al. Reaction characteristics of cyclic calcination/carbonation of white mud for CO_2 capture[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(4): 675–680.

[5] CHEN Shuzhen, DAI Jinze, QIN Changlei, et al. Adsorption and desorption equilibrium of Li_4SiO_4 -based sorbents for high-temperature CO_2 capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132236.

[6] 袁伟洋, 皮帅, 秦昌雷, 等. 用于钙循环 CO_2 捕集的串行流化床气固流动特性实验与模拟研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(1): 210–218.

YUAN Weiyang, PI Shuai, QIN Changlei, et al. Experimental and simulation study on gas-solid flow characteristics in a serial fluidized bed for calcium circulating CO_2 capture[J]. *Journal of Central South University Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 52(1): 210–218.

[7] 张春晓, 李英杰. 等速升温流态化下 CaO/生物质焦的 SO_2/NO 联合脱除特性[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(2): 246–252.

ZHANG Chunxiao, LI Yingjie. Characteristics of simultaneous SO_2/NO removal by CaO/bio-char under fluidization at constant heating rate[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(2): 246–252.

[8] 马涛, 茹宇, 李克章, 等. 300 MW CFB 锅炉 SNCR+SCR 深度脱硝性能研究[J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(3): 99–105.

MA Tao, RU Yu, LI Kezhang, et al. Study on deep denitrification performance of SNCR+SCR for a 300 MW CFB boiler[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(3): 99–105.

[9] OTON L F, OLIVEIRA A C, DE ARAUJO J C S, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by CO(CO-SCR) over metal-supported nanoparticles dispersed on porous alumina[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31: 464–476.

[10] CHENG Xingxing, ZHANG Ming, SUN Peiliang, et al. Nitrogen oxides reduction by carbon monoxide over semi-coke supported catalysts in a simulated rotary reactor: Reaction performance under dry conditions[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 5305–5324.

[11] LIAO Xinjie, SHAO Jingai, ZHANG Shihong et al. Effects of CO_2 and CO on the reduction of NO over calcined limestone or char in oxy-fuel fluidised bed combustion[J]. *IET Renewable Power Generation*, 2019, 13: 1633–1640.

[12] CHAI Shoubing, LI Yingjie, ZHANG Wan, et al. Simultaneous NO/ CO_2 removal performance using Ce-doped CaO in calcium looping process: Experimental and DFT studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108236.

[13] HILZ J, HELBIG M, HAAF M, et al. Investigation of the fuel influence on the carbonate looping process in 1 MW_{th} scale[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 169: 170–177.

[14] GAO C, TAKAHASHI T, NARISAWA H, et al. Coal combustion under calcium looping process conditions[J]. *Fuel*, 2014, 127: 38–46.

[15] SHIMIZU T, MATSUURA Y, YOSHIKAWA A, et al. Reduction of NO_x by char under condition for carbonator of calcium looping CO_2 capture process[J]. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 2015, 94: 841–850.

[16] ZHANG Wan, LI Yingjie, QIAN Yuqi, et al. NO removal performance of CO in carbonation stage of calcium looping for CO_2 capture[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 37: 30–38.

[17] YANG Peng, SUN Zhao, DUAN Lunbo, et al. Mechanism of steam-declined sulfation and steam-enhanced carbonation by DFT calculations[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2020, 10(2): 472–483.

[18] HE Donglin, OU Zhiliang, QIN Changlei, et al. Understanding the

- catalytic acceleration effect of steam on CaCO_3 decomposition by density function theory[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122348.
- [19] OU Zhiliang, QIN Changlei, NIU Juntian, et al. A comprehensive DFT study of CO_2 catalytic conversion by H_2 over Pt-doped Ni catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 819–834.
- [20] WANG Feifei, LI Yingjie, ZHANG Chunxiao, et al. The mechanism for in-situ conversion of captured CO_2 by CaO to CO in presence of H_2 during calcium looping process based on DFT study[J]. *Fuel*, 2022, 329: 125402.
- [21] ZHANG Wan, MA Xiaotong, LI Yingjie, et al. A study of the synergistic effects of Mn/steam on CO_2 capture performance of CaO by experiment and DFT calculation[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2019, 9: 409–423.
- [22] QIAO Yuanting, LIU Weishan, GUO Ruonan, et al. Techno-economic analysis of integrated carbon capture and utilisation compared with carbon capture and utilisation with syngas production[J]. *Fuel*, 2023, 332: 125972.
- [23] 孙路长, 连少翰, 王凯亮, 等. TETA/AMP 复合水基 CO_2 吸收液研究[J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(6): 58–63.
SUN Luchang, LIAN Shaohan, WANG Kailiang, et al. Research on aqueous TETA/AMP solution for CO_2 capture[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(6): 58–63.
- [24] FU Mingkai, WANG Lei, MA Tianzeng. Mechanism of CO production around oxygen vacancy of LaMnO_3 : An efficient and rapid evaluation of the doping effect on the kinetics and thermodynamic driving force of CO_2 -splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 1709–1716.
- [25] YAN Xianyao, LI Yingjie, ZHAO Jianli, et al. Density functional theory study on CO_2 adsorption by Ce-promoted CaO in the presence of steam[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 6197–6208.
- [26] YAN Jing, ZHAO Changying. First-principle study of CaO/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical energy storage system by Li or Mg cation doping[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 117: 293–300.
- [27] MA Xiaotong, LI Yingjie, ZHANG Wan, et al. DFT study of CO_2 adsorption across a $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sorbent in the presence of H_2O under calcium looping conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 10–18.
- [28] ZHANG Ming, LI Jian, ZHAO Junyu, et al. Comparison of CH_4 and CO_2 adsorptions onto Calcite(10.4), Aragonite(011) Ca, and Vaterite(010) CO_3 surfaces: An MD and DFT Investigation[J]. *ACS Omega*, 2020, 5: 11369–11377.
- [29] ZHANG Ying, HU Jianming, CAO Quanzhen, et al. Density functional theory studies on the adsorption of CO_2 on different CaO surfaces[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2013, 32: 1715–1723.
- [30] ONAWOLE A T, HUSSEIN I A, CARCHINI G, et al. Effect of surface morphology on methane interaction with calcite: A DFT study[J]. *RSC Advances*, 2020, 1: 16669–16674.