改性镍铝催化剂氧化零价汞及抗氨干扰机理

邱 磊[1],郭 磊[2],韩金池[1],余 杰[1],常化振[1*] (1.中国人民大学环境学院,北京 100872；2.益阳市人民代表大会环境与资源保护委员会,湖南 益阳 413000)

摘要：采用尿素水解法制备 NiAlO 和 NiAlMO(M=Zn、Ba、Mn、La、Cr)催化剂用于 Hg^0 催化氧化研究.结果表明,在 NH_3 存在时,NiAlZnO 催化剂展现出最好的 Hg^0 氧化活性,250 ℃时 Hg^0 的转化率超过 80%,并在 350 ℃达到最高(90%).Raman 和 XPS 结果显示,Zn 掺杂构成 Ni-O-Zn 固溶体,引起 NiAlZnO 催化剂的 Jahn-Teller 畸变,使催化剂产生大量的氧空位,促进 O_2 的活化,提高了催化剂的表面化学吸附氧含量.H_2-TPR 和 Hg^0-TPD 结果表明,Zn 的掺杂能提高催化剂的氧化还原性和 Hg^0 的吸附量,使催化剂在 NH_3 存在时依然保持高的 Hg^0 吸附性能.NH_3-TPD 和 NH_3-DRIFT 证实 Zn 掺杂为催化剂引入新的 Hg^0 吸附位点(B 酸位点).因此,NiAlZnO 催化剂展现出优异的 Hg^0 氧化活性和抗 NH_3 干扰性能.

关键词：NiAlZnO 催化剂；Hg^0 氧化；Hg^0 吸附；抗 NH_3 干扰

中图分类号：X505 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2022)01-0011-09

Hg^0 oxidation of modified Ni-Al catalysts and its anti-ammonia interference mechanism. QIU Lei[1], GUO Lei[2], HAN Jin-chi[1], YU Jie[1], CHANG Hua-zhen[1*] (1.School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China；2.Environment and Resources Protection Committee of Yiyang People's Congress, Yiyang 413000, China). *China Environmental Science*, 2022,42(1)：11~19

Abstract：NiAlO and NiAlMO (M=Zn、Ba、Mn、La、Cr) catalysts were prepared to evaluate the efficiency of Hg^0 oxidation of NiAlZnO catalyst using urea hydrolyzation, Raman and XPS experiments, etc. The results indicate that NiAlZnO catalyst exhibited the highest Hg^0 oxidation activity in the presence of NH_3 and the Hg^0 oxidation efficiency of NiAlZnO catalyst was above 80% at 250℃ and reached 90% at 350℃. Doping Zn enabled the NiAlZnO catalyst to form Ni-O-Zn solid solution and generate Jahn-Teller distortions which could increase the content of surface chemisorbed oxygen and promote the activation of O_2, and thus increase the surface chemisorption oxygen content of catalyst. The incorporation of Zn could improve the redox and Hg^0 adsorption performance of NiAlZnO catalyst, even in the presence of NH_3. NH_3-TPD and NH_3-DRIFT experiments also proved that the addition of Zn introduced the new Hg^0 adsorption site (B acid site) for NiAlZnO catalyst. Obviously, NiAlZnO catalyst can greatly promote Hg^0 oxidation and possesses the resistance to NH_3 interference.

Key words：NiAlZnO catalyst；Hg^0 oxidation；Hg^0 adsorption；anti-NH_3 interference

2018 年的《全球汞评估报告》对全球大气汞的排放进行了估算,2015 年全球人为排放到大气中的汞相比 2010 年增多了 20%左右[1],并且中国是主要的人为汞排放国.我国燃煤消费占能源消费总量的比例较高[2],因此我国燃煤烟气中汞的减排仍然面临着巨大挑战.

燃煤烟气中存在颗粒态的汞(Hg^p)、氧化态的汞(Hg^{2+})和零价汞(Hg^0),其中 Hg^0 由于挥发性高,溶解性低,所以不易去除[3].烟气协同脱汞是利用脱硝催化剂将 Hg^0 氧化成 Hg^{2+},再结合后续的脱硫设备(WFGD)将其吸收,由于具备较好的 Hg^0 脱除效率而受到广泛关注[4-5].随着 Hg^0 的排放限值愈发严格,新型 Hg^0 氧化催化剂的研发也是 Hg^0 减排的重要任务.由水滑石(LDHs)为前驱体焙烧制得的衍生金属氧化物往往具有较好分散度和较大比表面积[6-7],因此会表现出较好的 Hg^0 吸附和氧化性能.Yu 等[8]制备了一系列 M/Al(M = Mg, Zn, Cu 和 Mn)金属氧化物吸附剂用于 Hg^0 吸附反应,发现 Mn/Al 吸附剂性能最好,在 15h 内的 Hg^0 脱除效率保持在 80%~100%,同时具备较好的稳定性.Shao 等[9]发现掺杂 1%Mn 制备成的类水滑石衍生氧化物 Mn/$CoAlO_x$ 具有较好的 Hg^0 氧化效率,在 200℃时能达到 90%以上,远优于 VW/TiO_2 催化剂的 Hg^0 氧化活性.

为了满足 NO_x 超低排放的要求,NH_3-SCR 技术已被广泛用于去除燃煤烟气中的 NO_x[10].有研究表明,NH_3 会通过与 Hg^0 的竞争吸附降低催化剂的 Hg^0 氧化活性[11-16].Chang 等[11]利用共沉淀法制备

收稿日期：2021-06-02

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51938014,51778619)

* 责任作者，教授, chz@ruc.edu.cn

CeO_2-MoO_3 催化剂并进行脱硝协同脱汞研究,发现 NH_3 的浓度越高,催化剂 Hg^0 氧化反应受到的抑制作用越强.Li 等[16]将吸附 Hg^0 后的 MnO_x/TiO_2 催化剂用 N_2 吹扫至反应器出口 Hg^0 浓度相对稳定,发现 NH_3 通入后反应器出口 Hg^0 浓度快速上升,表明 NH_3 与 Hg^0 竞争催化剂表面相同的活性位点.Li 等[12]比较了利用溶胶-凝胶法制备的 CuTi、CeTi 和 CuCeTi 催化剂在 SCR 气氛下的 Hg^0 氧化性能,发现 NH_3 与 Hg^0 的竞争吸附与催化剂表面酸性位有较大关联.但研究者们对于 NH_3 与 Hg^0 竞争机制的研究却相对较少.

考虑到 Ni/Al 水滑石为前驱体焙烧制得的催化剂已经在 Hg^0 氧化和 SCR 中有所应用[17-18],并且通过取代结构中的阳离子能调控其氧化还原性和表面酸性.本文选取 Zn、Ba、Mn、La、Cr 元素进行取代,采用尿素水解法制备了 NiAlO 和 NiAlMO(其中 M=Zn、Ba、Mn、La、Cr)催化剂.同时考察 NiAlO 和 NiAlMO 催化剂在 NH_3 存在时的 Hg^0 氧化性能,结合程序升温脱附和原位红外等表征,以期明确 NiAlO 和 NiAlMO 催化剂表面 NH_3 与 Hg^0 的竞争位点,揭示其在进行 Hg^0 氧化时的抗 NH_3 干扰机理.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

采用尿素水解法制备 NiAlO 和 NiAlMO 催化剂:按照 $n(Ni^{2+})+n(M^{x+})=0.75mol/L$, $n(Al^{3+})=0.25mol/L$, $n(M^{x+})/(n(Ni^{2+})+n(M^{x+}))=1/20$ 的配比,称取一定量 $Ni(NO_3)_2\cdot6H_2O$、$Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$ 和 $M(NO_3)_x\cdot yH_2O$,用去离子水溶解成 50mL 混合金属硝酸溶液.按照 10mol/L 的配比浓度称取一定量的 $CO(NH_2)_2$,用去离子水溶解成 50mL 尿素溶液.在室温下将尿素溶液滴加至混合金属硝酸溶液中,并在滴加过程中快速搅拌,混合完成后放入油浴中 95℃加热搅拌 24h.随后冷却、离心、洗涤沉淀至中性,然后 80℃烘干得到前驱体,500℃焙烧 4h 得到 NiAlMO 催化剂.NiAlO 催化剂以类似方法制备.VW/Ti 催化剂通过浸渍法制备.最后将制得的 VW/Ti、NiAlO 和 NiAlMO 催化剂研磨、筛分至 40~60 目备用.

1.2 表征方法

焙烧前后样品的晶相构成通过德国 Bruker 公司的 D8Advance 仪器测试,BET 比表面积通过美国康塔公司的 Autosorb-iQ2-MP 仪器测试,催化剂的氧化还原性能通过美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 仪器测试,NH_3 吸附量通过 NH_3-TPD 实验记录 100~500℃的 NH_3 脱附量后积分得到,分子振动和转动情况通过英国雷尼绍的 inVia 仪器测试,催化剂表面元素价态信息通过 ESCALab220i-XL 仪器测试,各个元素的结合能根据 C1s 峰(284.8eV)校正.

1.3 活性测试

Hg^0 蒸汽通过 N_2 吹扫置于 45℃恒温水浴中的元素汞渗透管产生,催化剂的 Hg^0 的氧化活性和吸附性能都通过固定床反应器进行测试.NH_3 存在时的 Hg^0 氧化活性测试:称取 0.025g 催化剂,保持实验空速为 $720000h^{-1}$,通入的气体组分为: 10×10^{-6}HCl、168μg/m^3Hg^0、$100\times10^{-6}NH_3$、$5\times10^{-2}O_2$、500mL/min 的总流量,N_2 为平衡气.在 100~400℃间每隔 50℃设定一个温度点,每个温度点稳定 4h,记录稳定后的 Hg^0 浓度,然后通过式 1 计算催化剂 Hg^0 氧化效率:

$$E_{氧化}=(Hg^0{}_{进}-Hg^0{}_{出})/Hg^0{}_{进}\times100\% \quad (1)$$

式中:$E_{氧化}$为催化剂 Hg^0 氧化效率, %; $Hg^0{}_{进}$为反应器进口的 Hg^0 浓度, μg/m^3; $Hg^0{}_{出}$为反应器出口的 Hg^0 浓度, μg/m^3.

Hg^0 吸附性能通过 Hg^0-TPD 实验测定: 0.05g 催化剂在 400℃下用 N_2 预处理 1h,然后在 100℃下通入总流量为 500mL/min 的 5% O_2、168μg/m^3Hg^0、N_2 平衡、$100\times10^{-6}NH_3$(需要时开)气氛进行 18h 的 Hg^0 吸附.吸附结束后,用 N_2 吹扫 2h,出口 Hg^0 浓度稳定后以 10℃/min 的升温速率将催化剂从 100℃升温至 600℃,记录脱附出的 Hg^0 浓度,做出 Hg^0 浓度与温度的关系谱图,并利用式 2 计算单位质量催化剂的 Hg^0 吸附量.

$$Q_{Hg}=(A_{Hg}\times Q_{总})/(22.4R_T\times m) \quad (2)$$

式中:Q_{Hg}为 Hg^0 吸附量, μmol/g; A_{Hg}为 Hg^0 脱附曲线的脱附峰面积, 10^{-6}℃; R_T 为升温速率, ℃/min; $Q_{总}$为气体总流,L/min; m 为测试催化剂的质量, g.

催化剂表面的酸性位种类通过 NH_3 吸附原位红外测定:催化剂在 400℃下 N_2 预处理 1h,然后将温度降至 100℃,每隔 50℃采集背景谱图.在 100℃时通入总流量为 100mL/min 的 $500\times10^{-6}NH_3$、N_2 平衡气氛进行 1h 的 NH_3 吸附.随后 N_2 吹扫 0.5h,待红外谱图无明显变化后升温至 400℃,每隔 50℃设定一个温度点,每个温度点稳定后采集红外谱图.

2　结果与讨论

2.1　NH_3 存在时催化剂的 Hg^0 氧化性能

反应条件为 168μg/m^{3}Hg^0, 100×10^{-6}NH$_3$, 10×10^{-6}HCl, 5% O$_2$, N$_2$ 平衡,实验空速(GHSV)=720000h^{-1}对 VW/Ti、NiAlZnO、NiAlBaO、NiAlMnO、NiAlLaO、NiAlCrO 和 NiAlO 催化剂在有 NH_3 存在的情况下进行了 Hg^0 氧化测试,不同催化剂在 NH_3 存在下的 Hg^0 氧化效率如图 1 所示.NiAlZnO 催化剂展现出最高的 Hg^0 氧化活性,在 250℃转化率达到 80%,并且在 350℃达到最大值(90%).此外,NiAlMnO 催化剂具备较好的低温活性,在 100℃下,Hg^0 氧化效率达到 50%.进一步升高温度, NiAlMnO 催化活性显著提高,但当温度高于 200℃时,其 Hg^0 氧化活性远不如 NiAlZnO 催化剂,并且随着温度继续升高到 300℃以上时,其氧化活性大幅度下降.可能是因为高温抑制 Hg^0 的物理吸附或高温导致生成的产物分解,从而影响 NiAlMnO 催化剂对 Hg^0 的催化氧化活性[13,19]. VW/Ti 催化剂 Hg^0 氧化活性达到 60%左右,但却低于 NiAlZnO 和 NiAlMnO 催化剂.NiAlO、NiAlLaO、NiAlCrO 和 NiAlBaO 催化剂表现出差的 Hg^0 氧化效率,转化率普遍低于 30%.为了进一步研究 NiAlZnO 催化剂较好的抗 NH_3 干扰和 Hg^0 氧化性能,对催化剂的物化结构、氧化还原性和 Hg^0 吸附性能进行深入研究.

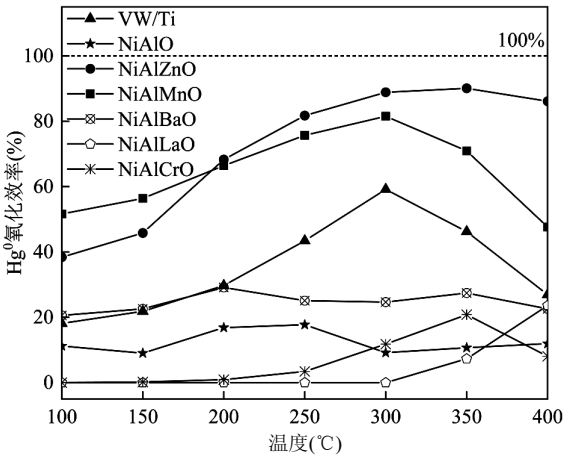

图 1　NH_3 存在时,不同催化剂的 Hg^0 氧化活性

Fig.1　Hg^0 oxidation activity of different catalysts in the presence of NH_3

2.2　催化剂物化表征

2.2.1　XRD 分析　由图 2a 可知,在焙烧前,所有催化剂在 2θ=11.2°、22.4°、33.7°处均出现特征衍射峰,这与水滑石中(003)、(006)、(110)晶面特征衍射峰的位置一致,表明焙烧前催化剂主要以水滑石结构存在,且不同金属的掺杂不改变催化剂的晶体结构[20-21].此外,NiAlMnO 前驱体中出现 MnO_2·MnO·H_2O 的特征峰,这可能与掺杂的元素有关.由图 2b 可知,焙烧后,在 NiAlO 和 NiAlMO 催化剂中,归属于水滑石的衍射峰消失,同时在 2θ=37.4°、43.0°、63.4°和 75.2°形成新的衍射峰,主要归属于 NiO 的(111)、(200)、(220)和(311)特征衍射峰(JCPDS 47−1049).这表明焙烧后 NiAlO 和 NiAlMO 催化剂的水滑石结构消失,形成 NiO 结构.此外,从 XRD 的结果来看,除 Ni 以外的其他金属元素的氧化物均未被检测到,且位于(200)处的特征峰在掺杂元素后出现不同程度的偏移,这是由于不同离子半径的掺杂金属进入到 NiO 晶相中构成固溶体造成的[22-24].通过 Scherrer 公式计算催化剂的晶粒大小,结果如表 1 所示,其粒径分别为:NiAlBaO:6.3nm、NiAlZnO:6.7nm、NiAlMnO:5.6nm、NiAlLaO:6.1nm、NiAlCrO:6.0nm、NiAlO:6.1nm,表明各催化剂的晶粒大小相差不大.

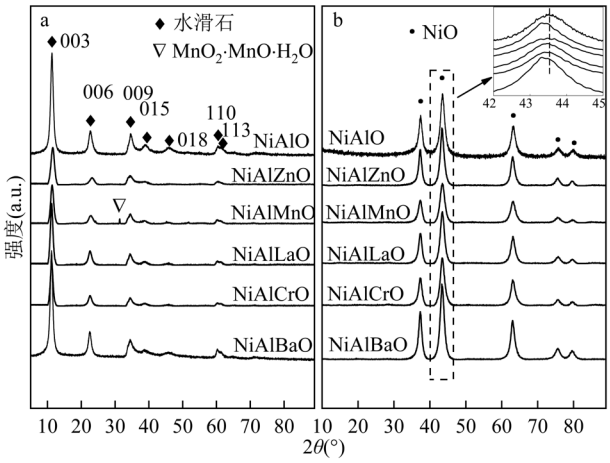

图 2　不同催化剂 XRD 谱图

Fig.2　XRD patterns of different catalystscalcinations

(a)焙烧前; (b)焙烧后

2.2.2　Raman 分析　NiAlZnO 催化剂展现出最高的 Hg^0 氧化活性,为了进一步分析 Zn 掺杂对 NiAlO 催化剂结构的影响,对 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂进行了 Raman 表征.如图 3 所示,NiAlO 催化剂在 539cm^{-1} 出现特征峰,这归属于 NiO 的特征峰[25].当 Zn 掺杂到催化剂中,NiAlZnO 催化剂的 Raman 谱图

中没有观察到ZnO的特征峰的存在,且位于539cm^{-1}处的特征峰偏移到549cm^{-1},这表明Zn不形成高度分散的金属氧化物或无定形物质存在于催化剂的表面,而是掺杂到NiO晶相中形成Ni-O-Zn固溶体结构,从而引起NiO特征峰的偏移[26],结果与XRD表征一致.由于固溶体的形成会导致Ni的电子结构发生改变,这可能促进了Hg^0的催化氧化.

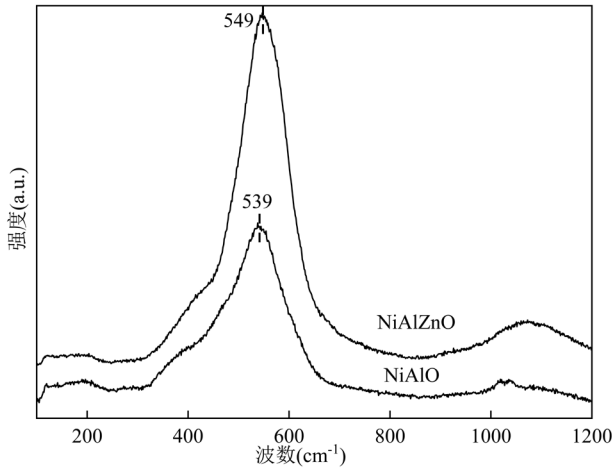

图3 NiAlO和NiAlZnO催化剂的Raman谱图

Fig.3 Raman spectras of NiAlO and NiAlZnO catalysts

表1 不同催化剂的BET比表面积和晶格尺寸

Table 1 The BET specific surface area and grain size of different catalysts

催化剂	BET比表面积(m^2/g)	晶粒尺寸(nm)
NiAlO	118.93	6.1
NiAlZnO	110.63	6.7
NiAlMnO	121.26	5.6
NiAlLaO	126.44	6.1
NiAlCrO	151.48	6.0
NiAlBaO	106.01	6.3

2.2.3 BET分析 如表1所示,以水滑石为前驱体制备的NiAlO和NiAlMO催化剂的比表面积在105m^2/g以上,远高于一般的金属氧化物催化剂[11,15].这与水滑石的层状结构有关,在焙烧过程中,水滑石结构中的层间水和阴离子以气体形式逸出,导致NiAlO和NiAlMO催化剂在焙烧后结构疏松多孔,比表面积增大[27].通常来说较大的比表面积有利于催化剂表面反应气体吸附与活性位点的分布,从而提高催化剂的催化性能.

2.3 催化剂的氧化还原性能

2.3.1 XPS分析 如图4所示,位于531.3~531.6eV和529.7~530.6eV间的峰分别归属于催化剂的表面化学吸附氧O_α和晶格氧O_β[28].其中表面化学吸附氧O_α与催化剂上的氧空位密切相关,通过计算得出NiAlO和NiAlZnO催化剂表面的$O_\alpha/(O_\alpha + O_\beta)$分别为49.1%和59.6%,这表明掺杂Zn提高了催化剂上的表面化学吸附氧O_α含量.这可能是由于Zn的掺杂导致NiAlO水滑石材料发生Jahn-Teller畸变,使NiAlZnO催化剂产生大量的氧空位[29],从而提高了表面化学吸附氧含量.氧空位的存在能显著促进O_2的活化,产生活性氧物种,进一步提高催化剂对Hg^0的催化氧化性能.

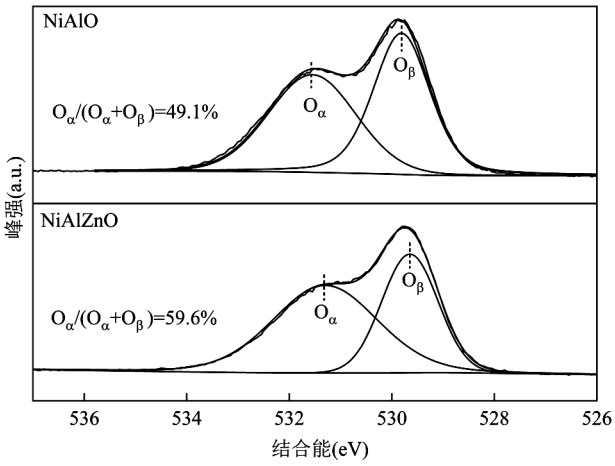

图4 NiAlO和NiAlZnO催化剂的O1s XPS谱图

Fig.4 O1s XPS spectras of NiAlO and NiAlZnO catalysts

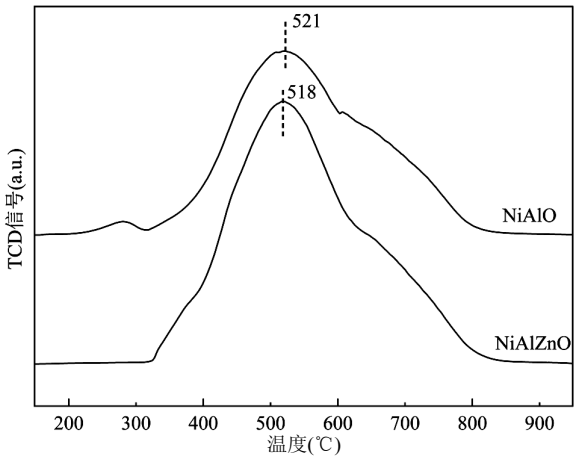

图5 NiAlO和NiAlZnO催化剂的H_2-TPR谱图

Fig.5 H_2-TPR spectras of NiAlO and NiAlZnO catalysts

2.3.2 H_2-TPR分析 如图5所示,NiAlO和NiAlZnO催化剂分别在521和518℃左右出现较宽的还原峰,这归属于高度分散的NiO中Ni^{2+}的还原[30-31].相对于NiAlO催化剂,NiAlZnO催化剂具有

更低的还原温度,表明 NiAlZnO 催化剂具有更好的氧化还原性能[32],这与 XPS 结果相一致.计算 2 个催化剂的耗氢量,NiAlZnO 催化剂(277.9mL/g)的耗氢量远高于 NiAlO(200.2mL/g)催化剂,表明 NiAlZnO 催化剂的表面具有更多的氧化还原活性位点[29].较好的氧化还原性能和较多的氧化还原活性位点是 NiAlZnO 催化剂在 NH_3 存在时,展现出优异 Hg^0 氧化活性的重要原因.

2.4　表面酸性对催化剂抗 NH_3 干扰性能的影响

2.4.1　Hg^0-TPD 分析　除了氧化还原性之外,催化剂的吸附性能也是影响 Hg^0 氧化活性的关键,图 6 为 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂的 Hg^0-TPD 结果.由图可以看出,在无 NH_3 存在时,NiAlO 催化剂在 240 和 490℃出现 2 个脱附峰,分别归属于弱吸附态和强吸附态的 Hg 物种[33-34].在掺杂 Zn 后,位于 240℃处的特征峰向低温方向偏移且脱附量显著提高,位于 490℃处的特征峰消失.对 Hg^0 的吸附量进行计算,结果如表 2 所示.Zn 掺杂后催化剂对 Hg^0 的吸附由掺杂前的 0.92μmol/g 提高到 6.99μmol/g,表明 Zn 的掺杂能显著提高催化剂的 Hg^0 吸附性能,且表面吸附的 Hg 物种更容易脱离,这可能与 Ni-O-Zn 固溶体的形成有关.值得注意的是在 NiAlZnO 催化剂中,在 300℃附近形成新的 Hg^0 脱附峰,表明 Zn 掺杂为催化剂提供了新的 Hg^0 吸附位点,这进一步提高了催化剂对 Hg^0 的吸附.

反应中 NH_3 的存在往往会抑制催化剂对 Hg^0 的吸附,从而降低催化剂的 Hg^0 氧化活性.如表 2 所示,在 NH_3 存在时,NiAlO 催化剂的 Hg^0 吸附量由 0.92μmol/g 降低到 0.48μmol/g,NiAlZnO 催化剂由 6.99μmol/g 降低到 2.45μmol/g.虽然 NH_3 的存在也抑制了 NiAlZnO 催化剂对 Hg^0 的吸附,但相对于 NiAlO 催化剂而言,NiAlZnO 催化剂依然具有相对较好的 Hg^0 吸附性能.因此,NiAlZnO 催化剂在 NH_3 存在时表现出优良的 Hg^0 氧化活性.有趣的是在 NH_3 存在时,虽然位于 300℃处的 Hg^0 脱附峰向低温偏移,但仍然有较高的 Hg^0 吸附量.有研究指出 Hg^0 可以在酸性位点上进行吸附[11].因此,推测 NiAlZnO 催化剂中形成的新的 Hg^0 吸附位点与 NH_3 的吸附位点相同(酸性位点),并且 Hg^0 在 NH_3 存在时会优先占据相应的吸附位点,降低 NH_3 对 Hg^0 吸附的抑制影响.为了进一步分析 NiAlZnO 催化剂中形成的新的 Hg^0 吸附位点,对催化剂的酸性进行了研究.

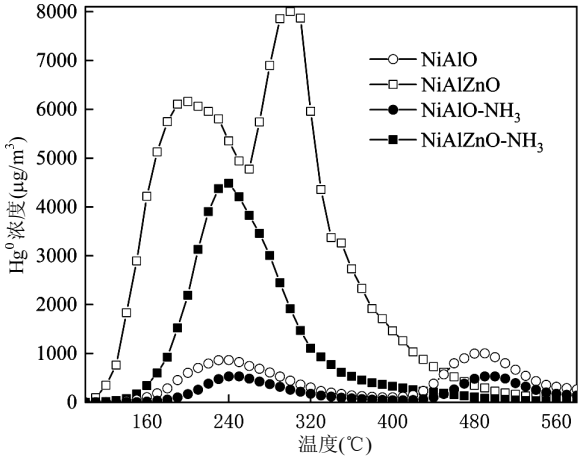

图 6　NH_3 对 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂 Hg^0 吸附的影响

Fig.6　The effect of NH_3 on Hg^0 adsorption over NiAlO and NiAlZnO catalysts

反应条件为 168μg/m^3 Hg^0,5% O_2, 0 或 100×10^{-6} NH_3, N_2 平衡, 500mL/min 总流量, 0.05g 催化剂

表 2　NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂的 Hg^0 吸附量

Table 2　The Hg^0 adsorption capacity of NiAlO and NiAlZnO catalysts

催化剂	Hg^0 吸附量 (μmol/g)	NH_3 存在时的 Hg^0 吸附量 (μmol/g)
NiAlO	0.92	0.48
NiAlZnO	6.99	2.45

2.4.2　NH_3-TPD 分析　NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂的 NH_3 脱附如图 7a 所示,100~250℃间的脱附峰归属于弱酸性位上 NH_3 的脱附,而 250℃以上的脱附峰归属于中强酸性位上 NH_3 的脱附[15].观察 Zn 掺杂前后的催化剂的 NH_3-TPD 谱图发现,2 种催化剂的 NH_3 脱附峰面积基本相同,这表明 Zn 掺杂后不改变催化剂的酸含量.此外 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂表面的 NH_3 的脱附主要发生在 250℃以下,说明 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂表面主要以弱酸性位为主.

为了进一步确定 NiAlZnO 催化剂上新的 Hg^0 的吸附位点,在 NH_3-TPD 测试前对 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂进行了 Hg^0 吸附处理,新鲜催化剂与 Hg^0 吸附后催化剂的 NH_3-TPD 对比结果如图 7b 和 7c 所示.在 NiAlO 催化剂上,经过 Hg^0 预吸附后,催化剂对 NH_3 的吸附并不产生显著影响,这可能与催化剂差的 Hg^0 吸附性能和催化剂上的 Hg^0 吸附位点有关.而对

NiAlZnO 催化剂来说,在 Hg^0 预吸附后,催化剂的 NH_3 吸附性能显著降低,这证实了 NiAlZnO 催化剂中形成的新的 Hg^0 位点是由 Zn 掺杂而产生的酸性位点.但在 Zn 掺杂前后催化剂具有相同的酸含量,因此可能 Zn 的掺杂改变了催化剂表面的酸物种分布(B 酸和 L 酸)从而影响了 Hg^0 的吸附.

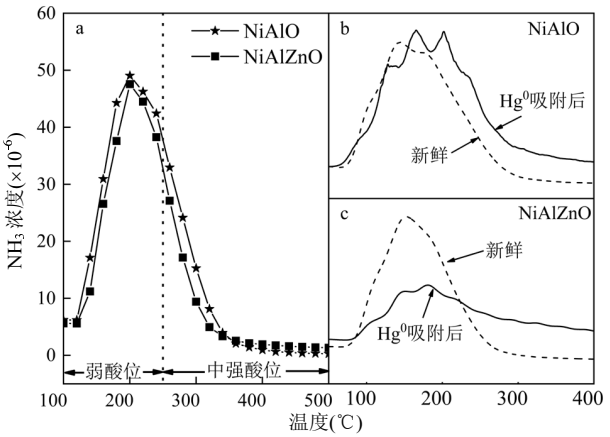

图 7 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂在不同条件下的 NH_3-TPD 谱图

Fig.7 NH_3-TPD patterns of NiAlO and NiAlZnO catalysts under different conditions

(a)NH_3-TPD 谱图; (b)、(c)分别为 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂 Hg^0 吸附前后 NH_3-TPD 对比

2.4.3 改性镍铝催化剂表面酸性位种类研究 采用 NH_3-DRIFT 分析不同催化剂上的酸物种.如图 8 所示,NiAlO 催化剂存在 2 个特征峰,分别位于 1617 和 1182cm^{-1} 处,这归属于配位在 L 酸位上 NH_3 的不对称(δas(NH_3))和对称(δsym(NH_3))振动,其中 1617cm^{-1} 处 δas(NH_3)的特征峰是由于吸附在 Ni^{2+} 上的 NH_3 导致的[35-36].此外,没有在 NiAlO 催化剂上发现归属于 B 酸位的特征峰,这表明 NiAlO 催化剂只存在 L 酸位点.在 NiAlZnO 催化剂上存在 4 个特征峰,其中位于 1405cm^{-1} 处的特征峰归属于结合在 B 酸位点上的 NH_4^+ 的振动[37],位于 1547cm^{-1} 处的特征峰归属于催化剂表面吸附的 NH_2 的振动[35],位于 1664 和 1180cm^{-1} 处的特征峰归属于配位在 L 酸位点上的 NH_3.表明 Zn 的掺杂为催化剂引入 B 酸位点,且作为新的 Hg^0 吸附位点促进 Hg^0 的吸附,而 L 酸位点并不影响 Hg^0 的吸附.在 NiAlZnO 催化剂中发现 L 酸的含量相较于 NiAlO 降低,结合 NH_3-TPD 中 2 个催化剂具有相同的酸含量,推测 NiAlZnO 催化剂中 B 酸位点的产生来自于 L 酸位点的转化.

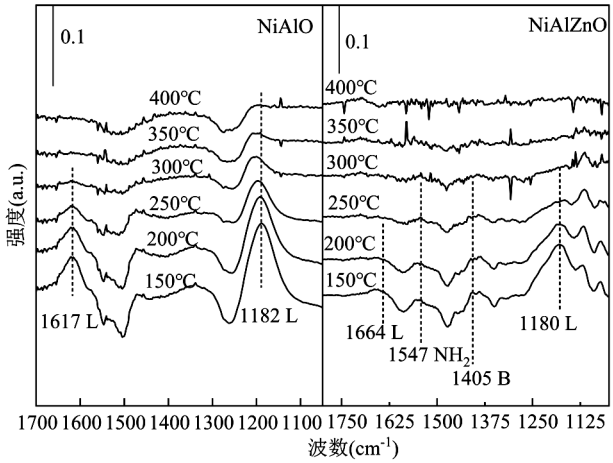

图 8 NiAlO 和 NiAlZnO 催化剂的 NH_3 吸附原位红外谱图

Fig.8 *In situ* DRIFTS spectras of NH_3 adsorption over NiAlO and NiAlZnO catalysts

2.5 NiAlZnO 催化剂 Hg^0 氧化机理分析

2.5.1 XPS 分析 从 Hg^0-TPD、NH_3 吸附红外和 NH_3-TPD 谱图可以推断,Hg^0 会吸附在催化剂表面的 B 酸位.图 9a 为 NiAlZnO 催化剂 O 1s 的 XPS 结果,Hg^0 吸附前后,NiAlZnO 催化剂上的 $O_\alpha/(O_\alpha + O_\beta)$ 比例由 59.6%下降到 42%,说明表面的化学吸附氧 O_α 会在 Hg^0 吸附、氧化过程中被消耗. HCl 会和活性氧反应生成 Cl(ad),Cl(ad)会与 Hg^0(ad)反应生成 $HgCl_2$[38].图 9b 为 NiAlZnO 催化剂 Ni 2p 的 XPS 结果,854.1, 855.8 和 861.5eV 处的峰分别归属于 Ni^{2+}、Ni^{3+} 和 NiO 的卫星峰[39-40].可以看到,NiAlZnO 催化剂吸附 Hg^0 后,Ni^{3+} 的比例从 74.3%下降到了 61.5%,其 Ni^{2+} 的比例从 25.7%增加到了 38.5%,说明 Hg^0 吸附和氧化过程伴随 $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$ 的转化.观察 Hg^0 吸附前后 Zn 2p 和 Al 2P 的 XPS 谱图,图 9c 为 NiAlZnO 催化剂 Zn 2p 的 XPS 结果,1022.3 和 1045.5eV 处的峰分别归属于 Zn 2p 自旋轨道分裂成的 Zn 2p3/2 和 Zn 2p1/2,与 ZnO 峰的位置相同,说明 Zn 主要以 Zn^{2+} 的形式存在于 NiAlZnO 催化剂中[41-43].催化剂表面的 Zn^{2+} 含量在反应前后无明显变化,说明其不会参与反应过程.图 9d 为 NiAlZnO 催化剂 Al 2p 的 XPS 结果,74.0eV 处的峰归属于 Al_2O_3 中的 Al^{3+}[44-46].并且 Hg^0 吸附前后催化剂 Al 2p 的峰没有明显变化,铝化物中的 Al^{3+} 并不会参与反应过程.因此,推测 NiAlZnO 催化剂的 Hg^0 氧化机

理可能如下所示:

$$Hg^0(g) + \text{催化剂表面(B 酸位)} \rightarrow Hg^0(ad) \quad (3)$$

$$2HCl + O_\alpha \rightarrow 2Cl(ad) + H_2O \quad (4)$$

$$Hg^0(ad) + 2Cl(ad) \rightarrow HgCl_2(ad) \quad (5)$$

$$HgCl_2(ad) \rightarrow HgCl_2(g) \quad (6)$$

$$O_2(g) \rightarrow 2O_\alpha \quad (7)$$

2.5.2　NiAlZnO 催化剂抗 NH_3 干扰机理　由 2.1 和 2.4 小节的实验结果可知,Zn 的掺杂显著提高了 NiAlZnO 催化剂的 Hg^0 吸附量.并且在 NH_3 存在条件下,NiAlZnO 催化剂依然能保持较好的 Hg^0 氧化活性.通过对催化剂的结构表征分析,NiAlZnO 催化剂较好的 Hg^0 氧化活性一是来自于 Ni−O−Zn 固溶体的形成引起催化剂的晶格畸变,形成更多的氧空位,促进了 O_2 的活化.另一个是 Zn 的掺杂在催化剂中引入新的 Hg^0 吸附位点(B 酸位点),Hg^0 会优先于 NH_3 吸附在该位点上.

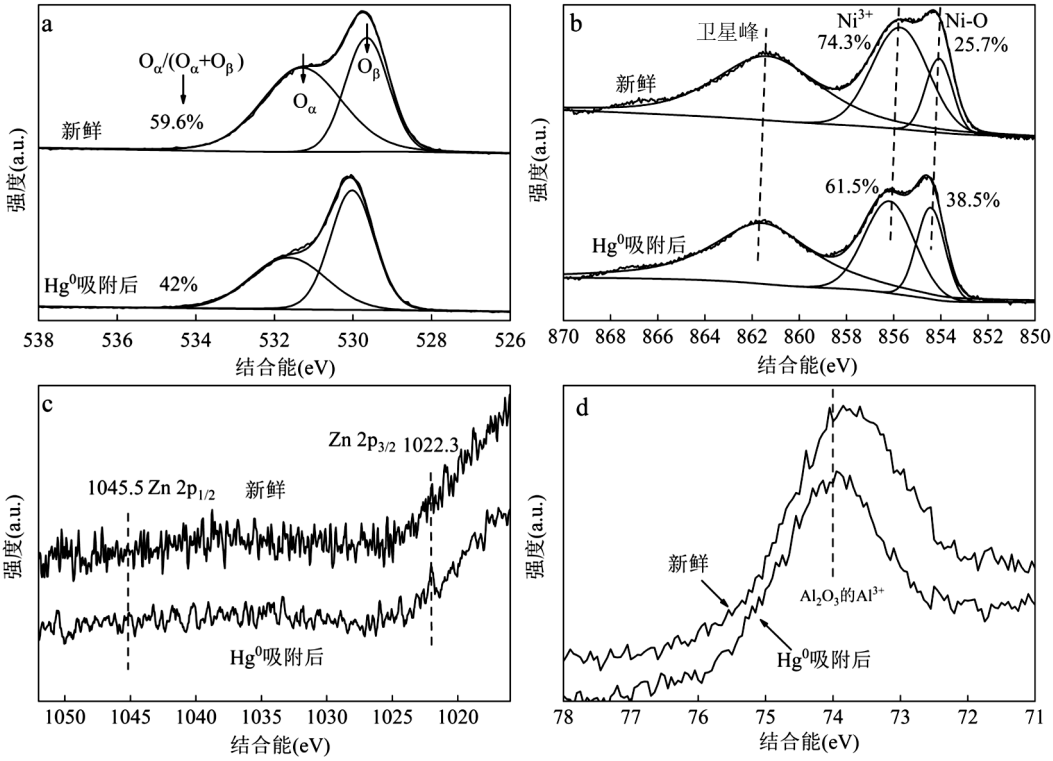

图 9　Hg^0 吸附前后 NiAlZnO 的 XPS 谱图

Fig.9　XPS spectras of NiAlZnO catalyst before and after Hg^0adsorption

(a)O 1s; (b)Ni 2p; (c)Zn 2p; (d)Al 2p

3　结论

3.1　NH_3 存在时,NiAlZnO 催化剂展现出最好的 Hg^0 氧化活性,在 350℃达到 90%,表明该催化剂具有良好的抗 NH_3 干扰性能.

3.2　Zn 掺杂使 NiAlZnO 催化剂表面产生大量的氧空位提高了催化剂的表面活性氧含量、氧化还原性和 Hg^0 的吸附性能,促进了 Hg^0 的催化氧化.

3.3　Zn 的掺杂导致催化剂形成 B 酸位点,为 Hg^0 提供新的吸附位点,进一步促进 Hg^0 的吸附.

参考文献:

[1]　UNEP. Global mercury assessment 2018 [R]. The United States: UN Environment Programme Economy Division Chemicals and Health Branch International Environment House, 2018.

[2]　吴　响,段钰锋,姚　婷,等.Ce−Mn/TiO_2 吸附剂的脱汞性能及抗 SO_2 特性 [J]. 中国环境科学, 2019,39(6):2336−2343.
Wu X, Duan Y F, Yao T, et al. Mercury removal and SO_2 resistance of Ce−Mn/TiO_2 adsorbents [J]. China Environmental Science, 2019,39(6):2336−2343.

[3]　Nolan P S, Redinger K E, Amrhein G T, et al. Demonstration of additive use for enhanced mercury emissions control in wet FGD systems [J]. Fuel Processing Technology, 2004,85(6/7):587−600.

[4]　胡　鹏,段钰锋,陈亚南,等. Mo−Mn/TiO_2 催化剂的协同脱硝脱汞特性 [J]. 中国环境科学, 2018,38(2):523−531.
Hu Peng, Duan Y F, Chen Y N, et al. Synergistic denitration and mercury removal of Mo−Mn/TiO_2 catalysts [J]. China Environmental Science, 2018,38(2):523−531.

[5]　Wen M N, Wu Q R, Li G L, et al. Impact of ultra−low emission

technology retrofit on the mercury emissions and cross-media transfer in coal-fired power plants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 369(5):122729.

[6] Carja G, Dranca S, Husanu E, et al. Iron containing anionic clays supported with iron and cerium oxides as catalyst precursors for NO_x reduction [J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2009,8(3):553-557.

[7] Chmielarz L, Węgrzyn A, Wojciechowska M, et al. Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over hydrotalcite originated Mg-Cu-Fe mixed metal oxides [J]. Catalysis Letters, 2011,141(9): 1345-1354.

[8] Yu C T, Shim Y, Lin H M, et al. Synthesis of mercury sorbent including metal oxides with layered carbonates material [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,277:79-85.

[9] Shao Y K, Li J H, Chang H Z, et al. The outstanding performance of LDH-derived mixed oxide Mn/$CoAlO_x$ for Hg^0 oxidation [J]. Catalysis Science & Technology, 2015,5(7):3536-3544.

[10] 耿新泽,段钰锋,胡 鹏,等. SCR 气氛下 Ce-W/TiO_2 催化剂的脱硝协同脱汞特性 [J]. 中国环境科学, 2019,39(4):1419-1426.
Geng X Z, Duan Y F, Hu P, et al. Synergistic denitration and mercury removal of Ce-W/TiO_2 catalysts under SCR atmosphere [J]. China Environmental Science, 2019,39(4):1419-1426.

[11] Chang H Z, Wu Q R, Zhang T, et al. Design strategies for CeO_2-MoO_3 catalysts for $DeNO_x$ and Hg^0oxidation in the presence of HCl: The significance of the surface acid-base properties [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(20):12388-12394.

[12] Li H L, Zhang W L, Yang Z Q et al. Coexistence of enhanced Hg^0 oxidation and induced Hg^{2+} reduction on CuO/TiO_2 catalyst in the presence of NO and NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330:1248-1254.

[13] Yang J P, Zhu W B, Zhang S B, et al. Role of flue gas components in Hg^0 oxidation over $La_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$ perovskite catalyst in coal combustion flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,360: 1656-1666.

[14] 陈亚南. Mo-Mn/TiO_2 催化剂脱硝脱汞的实验研究 [D]. 南京:东南大学, 2017.
Chen Y N. Experimental study on denitration and mercury removal over Mo-Mn/TiO_2 catalyst [D]. Nanjing: Southeast University, 2017.

[15] Wang Y Y, Chang H Z, Shi C N, et al. Novel Fe-Ce-O mixed metal oxides catalyst prepared by hydrothermal method for Hg^0 oxidation in the presence of NH_3 [J]. Catalysis Communications, 2017,100:210-213.

[16] Li H L, Zhao J X, Zhang W L, et al. NH_3inhibits mercury oxidation over low-temperature MnO_x/TiO_2SCR catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2018,176:124-130.

[17] Yuan Y, Xu H M, Liu W, et al. Morphology-controlled synthesis and sulfur modification of 3D hierarchical layered double hydroxides for gaseous elemental mercury removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019,536:431-439.

[18] Du Y L, Liu L L, Feng Y L, et al. Enhancement of NH_3-SCR performance of LDH-based MMnAl (M = Cu, Ni, Co) oxide catalyst: influence of dopant M [J]. Rsc Advances, 2019,9(68):39699-39708.

[19] Mei Z, Shen Z, Zhao Q, et al. Removing and recovering gas-phase elemental mercury by $Cu_xCo_{3-x}O_4$ ($0.75\leqslant x\leqslant 2.25$) in the presence of sulphur compounds [J]. Chemosphere, 2008,70(8):1399-1404.

[20] Fan T, Dou L G, Zhang H. Nonprecious mixed oxide catalysts Co_3AlO and Co_2NiAlO derived from nanoflowerlike cobalt-based hydrotalcites for highly efficient oxidation of nitric oxide [J]. RSC Advances, 2016,6(111):110274-110287.

[21] Cantrell D G, Gillie L J, Lee A F, et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis [J]. Applied Catalysis A: General, 2005,287(2):183-190.

[22] Kallel N, Dhahri J, S. Zemni, et al. Effect of Cr Doping in $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ with $0\leqslant x\leqslant 0.5$ [J]. Physica Status Solidi (a), 2001, 184(2):319-325.

[23] Nozaki T, Hayashi K, Kajitani T. High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides $CuFe_{0.98}M_{0.02}O_2$ (M=Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti) [A].// Kim I.Twenty-Sixth International Conference on Thermoelectrics [C]. New York: Ieee, 2008:168-171.

[24] Deng N, Xie, Chen P. The effect of Ba^{2+} doping on the structure of $SrBi_4Ti_4O_{15}$ [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2004,15(12):765-767.

[25] Chen H, He S, Xu M, et al. Promoted synergic catalysis between metal Ni and acid–base sites toward oxidant-free dehydrogenation of alcohols [J]. ACS Catalysis, 2017,7(4):2735-2743.

[26] Chen T K, Ma W B, Sun Q C, et al. The microwave dielectric properties of $(Ni, Zn)_{(0.5)}Ti_{0.5}NbO_4$ solid solution [J]. Materials Letters, 2013,113:111-113.

[27] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, et al. The regulatory effect of Al atomic-scale doping in NiAlO for COS removal [J]. Catalysis Today, 2020,355:415-421.

[28] Peng Y, Si W Z, Li J H, et al. Experimental and DFT studies on Sr-doped $LaMnO_3$catalysts for NO_x storage and reduction [J]. Catalysis Science & Technology, 2015,5(4):2478-2485.

[29] Zhang S A, Zhao Y X, Shi R, et al. Efficient photocatalytic nitrogen fixation over $Cu^{\delta+}$-modified defective ZnAl-layered double hydroxide nanosheets [J]. Advanced Energy Materials, 2020,10(8):1901973-101901982.

[30] Liu J, Bing W H, Xue X G, et al. Alkaline-assisted Ni nanocatalysts with largely enhanced low-temperature activity toward CO_2 methanation [J]. Catalysis Science & Technology, 2016,6(11):3976-3983.

[31] Zhou H B, Hu P L, Huang Z, et al. Preparation of NiCe mixed oxides for catalytic decomposition of N_2O [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013,52(12):4504-4509.

[32] Liu J, Zhao Z, Wang J Q, et al. The highly active catalysts of nanometric CeO_2-supported cobalt oxides for soot combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008,84(1/2):185-195.

[33] Wan Q, Duan L, He K B, et al. Removal of gaseous elemental mercury over a CeO_2-WO_3/TiO_2 nanocomposite in simulated coal-fired flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2011,170(2/3):512-517.

[34] Xu H M, Ma Y P, Huang W J, et al. Stabilization of mercury over Mn-based oxides: Speciation and reactivity by temperature programmed desorption analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,321:745-752.

[35] Trombetta M, Ramis G, Busca G, et al. Ammonia adsorption and

oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydrotalcite-type precursors [J]. Langmuir, 1997,13(17):4628-4637.

[36] Turco M, Bagnasco G, Costantino U, et al. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol. I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al_2O_3 catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor [J]. Journal of Catalysis, 2004, 228(1):43-55.

[37] Cao F, Xiang J, Su S, et al. The activity and characterization of MnO_x-CeO_2-ZrO_2/γ-Al_2O_3 catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,243:347-354.

[38] Yang Y J, Liu J, Zhang B K, et al. Experimental and theoretical studies of mercury oxidation over CeO_2-WO_3/TiO_2 catalysts in coal-fired flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,317:758-765.

[39] Arranz A, Palacio C. Interaction of Ni/Al interfaces with oxygen [J]. Langmuir, 2002,18(5):1695-1701.

[40] Zhao S, Yi H, Tang X, et al. Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016,32:336-342.

[41] Ökte A N. Characterization and photocatalytic activity of Ln (La, Eu, Gd, Dy and Ho) loaded ZnO nanocatalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2014,475:27-39.

[42] Ökte A N, Karamanis D. A novel photoresponsive ZnO-flyash nanocomposite for environmental and energy applications [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013,142-143:538-552.

[43] Jing L Q, Wang D J, Wang B Q, et al. Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006,244(1/2):193-200.

[44] Wang K K, Chen H B, Chen T R, et al. Analysis of the inhibition layer of galvanized dual-phase steels [J]. Corrosion Science and Technology, 2012,11(1):9-14.

[45] Li F, Zhang L H, Evans D G, et al. Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004,244(1-3):169-177.

[46] Li H R, Zhang F J, Liu S. Surface and interface state analysis of the TPD/ Alq_3using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) [J]. Applied Surface Science, 2004,225 (1-4):162-169.

作者简介：邱　磊(1996-),男,四川邻水人,中国人民大学硕士研究生,研究方向为大气污染控制.

《中国环境科学》2011~2014 年发表的论文中 20 篇入选“领跑者 5000”提名论文

《中国环境科学》2011~2014 年发表的论文中有 20 篇入选“精品期刊顶尖论文平台——领跑者 5000”提名论文.“领跑者 5000(F5000)”平台由中国科学技术信息研究所于 2013 年建设,旨在集中展示中国精品科技期刊上发表的最高端的学术研究成果,将与国际和国内重要检索系统链接,扩大论文影响.该平台将与汤森路透公司合作,拟利用 WOK 国际检索系统平台,与 SCI 数据库在同一平台内实现文献链接和国际引文检索,在更大范围内向世界科技同行展示和推广中国最重要的科研成果.提名论文均为 2011~2014 年在学科领域内被引率排名居前的论文.本次环境学科共有 65 篇文章入选“领跑者 5000”提名论文.