

粒子状硝酸塩のモリブデン還元触媒による NO への変換効率

○定永靖宗¹⁾, 今林弘毅²⁾, 鈴江崇彦³⁾, 紀本英志³⁾, 紀本岳志³⁾, 竹中規訓¹⁾, 坂東博¹⁾

¹⁾ 大阪府立大学大学院工学研究科, ²⁾ 大阪府立大学工学部, ³⁾ 紀本電子工業 (株)

【はじめに】

大気中の全反応性窒素化合物 (NO_y) は 大気圏ではもちろん、生物圏や水圏などの窒素循環を考える際にも重要となる。 NO_y は NO , NO_2 , NO_3 , HONO , HNO_3 , N_2O_5 , PANs, 有機硝酸エステルの気相成分だけではなく、粒子状硝酸塩もそれに含まれる。 NO_y の総量を測定する方法としては、金もしくはモリブデン還元触媒により NO_y を還元し、その後オゾン化学発光式窒素酸化物計で還元された NO を定量する方法が一般的である。そのうち、金触媒を用いた場合では、アンモニアと硝酸との反応で生成する硝酸アンモニウムについては NO に還元されるが、硝酸が海塩粒子に取り込まれて生成する NaNO_3 などについてはほとんど還元されないことが観測や実験から明らかになっている。一方のモリブデン還元触媒については、変換されるか否かについても報告例がない。本研究では海塩粒子に硝酸が取り込まれて生成した粒子状硝酸塩を想定し、そのモデル化合物として、 NaNO_3 についてモリブデン還元触媒による変換効率を実験的に求めた。

【実験】

振動オリフィス式粒子発生器により単分散の NaNO_3 粒子を発生させた。その後、粒子を除去した空気によって希釈を行い、その空気を 588 K に加熱されたモリブデン還元触媒に 500 sccm の流量で導入した。還元により生成した NO をオゾン化学発光式窒素酸化物計で測定することにより、 NaNO_3 粒子の濃度を求めた。一方、同じ空気を 500 sccm の流量でテフロンフィルターに通し、粒子を捕集した。捕集後のフィルターを超純水で抽出後、イオンクロマトグラフで分析することにより、 NaNO_3 粒子濃度を求めた。両者で得られた粒子濃度を用いて、モリブデン還元触媒による NaNO_3 粒子の NO への変換効率を算出した。一方、変換効率が粒径に依存する可能性も考えられるため、粒径を変化させて同様の実験を行ない、変換効率の粒径依存性についても調べた。また、 NaNO_3 と NaCl との混合粒子についても同様な実験を行なった。

【結果と考察】

図 1 に NaNO_3 と $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ についての変換効率の粒径依存性を示す。まず、 NaNO_3 については、粒径が $3\ \mu\text{m}$ 程度であればモリブデン還元触媒によって、ほぼ 100% NO に変換されることが明らかになった。しかしながら、粒径が大きくなると、変換効率が減少し、 $9\ \mu\text{m}$ の場合では変換効率が 50% 程度となった。一方、 $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ 混合粒子の場合については、粒径 $3\ \mu\text{m}$ の場合ではもちろん、 $12\ \mu\text{m}$ の粒子であっても 90% 程度の高い変換効率を示し、 NaNO_3 の場合と異なる依存性を示した。

その理由について調べるため、変換効率を NO_3^- 濃度に対してプロットした。その結果を図 2 に示す。濃度が $500\ \mu\text{g m}^{-3}$ 程度までの場合は変換効率がほぼ 100% 前後であるが、それより高くなると変換効率が下がる傾向が見られた。また、粒子の粒径や NaCl の有無についての違いは見られず、 NaNO_3 粒子についての変換効率の低下は粒径が要因というよりも、粒子濃度が原因であると結論した。なお、海洋境界層では NO_3^- 濃度は数 $\mu\text{g m}^{-3}$ 程度と考えられるので、実大気の NO_y の測定では、海塩粒子由来の NO_3^- について、モリブデン還元触媒により、ほぼ定量的に測定が可能であると考えられる。

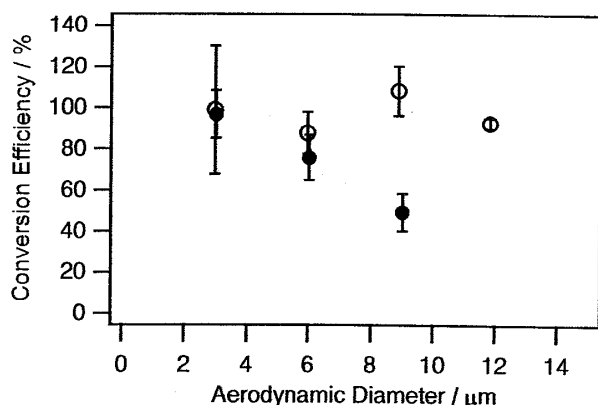


図 1. モリブデン還元触媒による硝酸塩の還元効率の粒径依存性。●: NaNO_3 , ○: $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ を示す。エラーバーは 1σ を示す。

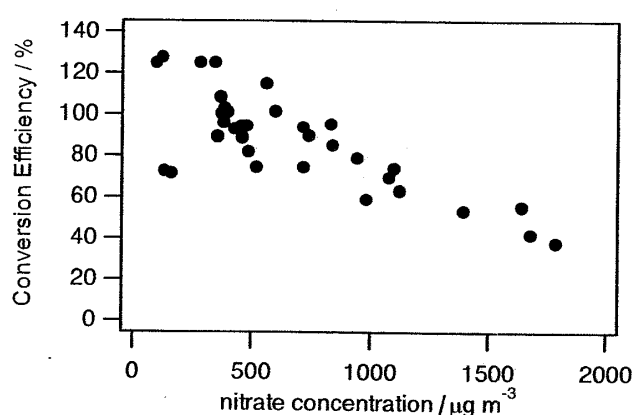


図 2. モリブデン還元触媒による硝酸塩の還元効率の粒子濃度依存性。