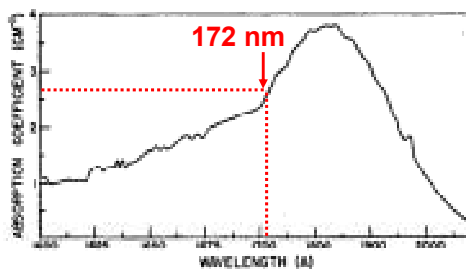


真空紫外ランプ照射による N_2O の光分解に関する研究(九大院総理工¹, 九大先導研², ウシオ電機³) ○加茂 直大¹,仙田 慎¹, 川原 将史¹, 川原 孝史¹, 辻 正治^{1,2}, 菱沼 宣是³

1. 緒言

N_2O は、対流圏に約 310 ppb 程度存在する微量成分で、その濃度は小さいながら、114 年という長い寿命を持つために、温暖化やオゾン層の破壊に大きく寄与することが知られている。 N_2O の発生源は、自然起源のものが約 60 %で、主に土壌や海洋における微生物活動によって発生する。一方、人為起源のものが約 40 %であり、病院や自動車、化学工場などから排出される。近年、人為的な N_2O 発生量の増加によって、 N_2O 濃度が上昇している。現在 NO_x 処理プロセスとして選択的触媒還元法 (SCR 法) が用いられているが、 NO や NO_2 は除去可能だが、 N_2O は O_2 や SO_x の存在下では触媒が被毒してしまうために処理が困難である。またパルスコロナ放電法などの放電法も使用されているが、窒素中では N_2O を高分解できるものの、空気中では N ラジカルと、空気中に存在する酸素が反応して、新たな NO_x が発生するという問題点がある。

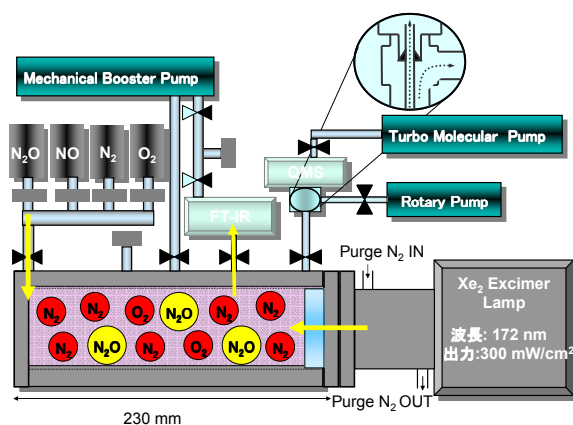
(172 nm : $1.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$)(C. Hubrich et al. *J. Photochem.*, 12, 93 (1980))Fig.1 N_2O の吸収断面積

そこで本研究では、172 nm ランプによる N_2O 光分解を検討した。 N_2 は 172 nm 光を吸収しないために N ラジカルを生成せず NO_x 生成しない。一方、Fig 1 のように、 N_2O は 172 nm 光を吸収し、かつ 172 nm 光子は 7.2 eV なので、 N_2O を分解できる ($\text{N}_2-\text{O}=1.67 \text{ eV}$, $\text{N}-\text{NO}=4.99 \text{ eV}$)。よって、 NO_x 生成の原因となる N を発生させない、新たな選択的 N_2O 除去方法の検討を試みた。

2. 実験

実験には Fig 2 で示されるような Xe_2 エキシマーランプ (300 mW/cm^2) を使用した。

$\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 又は $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ($\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$) 混合ガスを反応セル内に導入し、系内を大気圧に保った後、 Xe_2 エキシマーランプ光を照射した。混合ガス中の $\text{N}_2:\text{O}_2$ 比は四重極質量分析計 (QMS) で決定した。照射後の N_2O の残留率 (%), N_2 , O_2 , NO の生成率 (%) は、フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 分析法を用いて決定した。 N_2O 残留率は

Fig.2 Xe_2 エキシマーランプ実験装置の概略図

$[N_2O]/[N_2O]_0$ 比, NO の生成率は $[NO]/[N_2O]_0$ 比からそれぞれ求めた ($[N_2O]_0$ は N_2O の初濃度)。 O_3 濃度は、FT-IR スペクトルのピーク比から算出した。

[実験結果・考察]

Fig 3 に大気圧窒素雰囲気中で N_2O を 100 ppm 含む系 (N_2O/N_2) における光分解の照射時間依存性を示す。 Fig 3 より、 N_2O を NO や NO_2 のような有害な副生物は発生させることなく、 10 分で 86%、 30 分でほぼ 100% の分解率で光分解可能なことがわかった。 これは、 窒素雰囲気中では、 N_2O が 172 nm 光子により分解されるためであると考えられる。

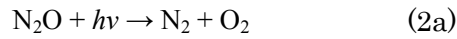
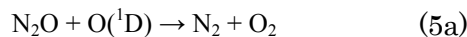
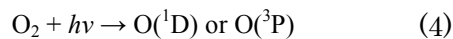
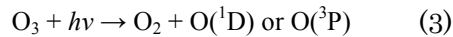
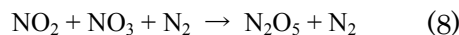
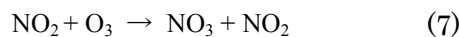
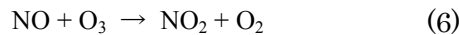


Fig 4 に大気圧空気雰囲気中で N_2O を 100 ppm 含む系 ($N_2O/N_2/O_2$) における光分解の照射時間依存性を示す。 Fig 4 より、 10 分で 34 %、 30 分で 76 % の N_2O を分解し、 O_3 が最大約 40000 ppm 発生した。 空気雰囲気下では、 N_2O より光吸収係数の 5 倍大きな O_2 が 2000 倍存在しているにもかかわらず、 N_2O が分解可能であるという事実は、 空気雰囲気下では、 172 nm 光が直接 N_2O を分解するのではなく、 172 nm 光により生じた $O(^1D)$ が N_2O を分解するためと考えられる。



(5b)式より発生した NO は、 発生した O_3 に酸化され、 最終的に HNO_3 になると考えられる。



($H_2O \rightarrow$ 不純物)

Fig5 より、 照射前に存在していた N_2O を示すスペクトルが 30 分の照射で小さくなっており、 HNO_3 を示すスペクトルが発生していることは、 N_2O が HNO_3 に変換されたことを示している。

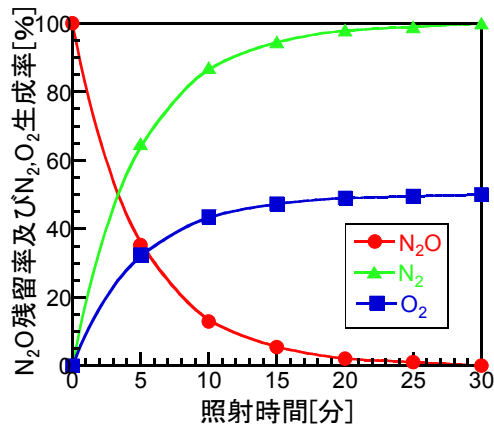


Fig 3. 窒素雰囲気中における 100 ppm N_2O 光分解 (照射時間 5~30 分)

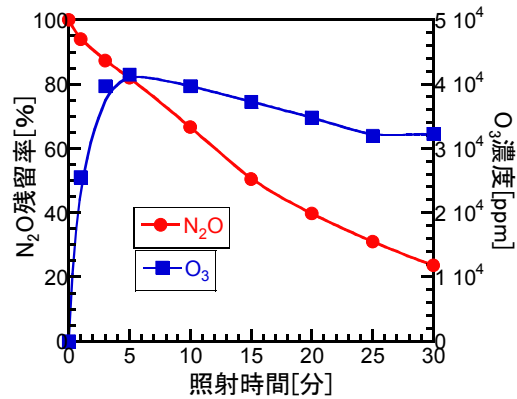


Fig 4. 空気雰囲気中 ($N_2:O_2=4:1$) における 100 ppm N_2O 光分解 (照射時間 1~30 分)

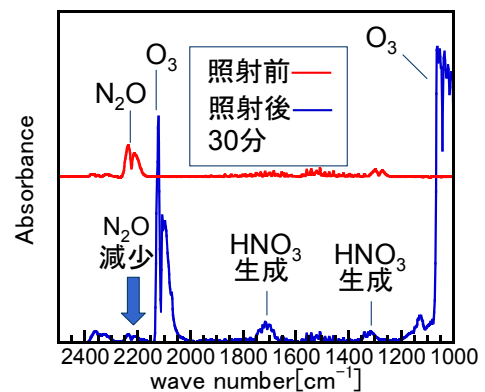


Fig 5. 空気雰囲気中の 100 ppm N_2O の 172 nm 照射前後の IR スペクトルの比較 (紫外照射時間 30 分)