報 文

空气中窒素酸化物の酸化 および還元反応に関する研究(8)

——紫外線照射による窒素中の NO_x - NH_3 系における NO および NH_3 の挙動——

Oxidation and Reduction of Nitrogen Oxides in Air (8)

— The behaviors of NO and NH_3 in NO - NH_3 - N_2 mixture under the UV irradiation —

鍵谷 勤*・荻田 堯*

八田 博司*・金山 久純*

The behaviors of N_2O , NO and NH_3 in N_2O - NH_3 - N_2 and NO - NH_3 - N_2 mixture under the UV irradiation were studied at room temperature. The decomposition rate of NH_3 in NH_3 - N_2 mixture under the UV irradiation was proportional to the concentration of NH_3 , and the rate under a low pressure mercury lamp irradiation was three times larger than that under a high pressure mercury lamp irradiation. No effect of NH_3 and N_2O was observed on the decomposition rate of N_2O and NH_3 under the irradiation with a low pressure mercury lamp. While N_2O did not change and NH_3 decomposed slowly by the irradiation with a high pressure mercury lamp, and the rate was not affected by N_2O .

NO and NH_3 in NO - NH_3 - N_2 mixture decomposed rapidly with the formation of small amount of N_2O as a by-product under a low pressure mercury lamp irradiation. The amount of NO decomposed was nearly equal to that of NH_3 , the rate of decomposition of NH_3 increased with the increase of the concentration of NO , and was expressed by the following equation :

$$d[\text{NH}_3]/d\theta = k_1[\text{NH}_3] + k_2[\text{NH}_3][\text{NO}]^{1/2} \quad [\theta; W/F(\text{watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1})]$$

The decomposition rate of NO in NO - NH_3 - N_2 mixture under a low pressure mercury lamp irradiation was nearly equal to the decomposition rate of NH_3 , and was ten times larger than that under a high pressure mercury lamp irradiation. The yield of N_2O (less than 10% of the amount of NO decomposed) increased proportionally to the amount of NH_3 decomposed and the concentration of NO .

室温において、紫外線照射下の N_2O - NH_3 - N_2 系および NO - NH_3 - N_2 系の N_2O 、 NO および NH_3 の挙動を調べた。 NH_3 - N_2 系の NH_3 に紫外線を照射した場合の NH_3 減少速度は NH_3 濃度の一次に比例し、低圧水銀灯を照射したときの反応速度は高圧水銀灯を照射した場合の3倍も大きかった。低圧水銀灯照射下の N_2O - NH_3 - N_2 系における NH_3 および N_2O の減少速度は N_2O および NH_3 共存の影響を受けなかった。また高圧水銀灯を照射しても N_2O は変化せず、 NH_3 も N_2O 共存の影響を受けず、ゆっくり減少した。 NO - NH_3 - N_2 系に低圧水銀灯を照射すると、 NO および NH_3 はともに急速に減少し、少量の N_2O が副生した。 NO 減少量はほぼ NH_3 のそれに等しい。また NH_3 減少速度は NO 添加量とともに増大し、その速度は次式で表わされた。

$$d[\text{NH}_3]/d\theta = k_1[\text{NH}_3] + k_2[\text{NH}_3][\text{NO}]^{1/2} \quad [\theta; W/F(\text{watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1})]$$

低圧水銀灯照射下の NO - NH_3 - N_2 系における NO の減少速度は NH_3 添加量とともに増大し、その速度は NH_3 減少速度にはほぼ等しく、高圧水銀灯を照射した場合の10倍も大きかった。副生する N_2O の量(NO 減少量の10%以下)は NH_3 の分解量および NO 濃度に比例して増大した。

* 京都大学工学部石油化学教室

Tsutomu Kagiya, Takashi Ogita, Hiroshi Hatta and Hisanori Kanayama
Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University : Yoshida-honcho, Sakyo-ku Kyoto-shi 606 Japan

1. 緒 言

著者らは、空気中の窒素酸化物（一酸化窒素と二酸化窒素）にアンモニア共存下で紫外線を照射すると、 N_2 と H_2O に分解することを報告した。^{1) 2)}

このことに関連して、前報において、 NH_3 共存下の暗反応における NO および NO_2 の挙動を調べ、 NO と NH_3 は常温では反応しないこと、および NO_2 は NH_3 と反応して、 NH_4NO_3 、 NH_4NO_2 、 N_2 および H_2O 等を生ずることなどを明らかにした。³⁾

今回は、 $NO_x-NH_3-N_2$ 系に各種水銀灯の紫外線を照射した場合の NO_x および NH_3 の挙動を調べ、反応速度論的検討を行なった結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

NO および NO_2 は窒素で希釈された1,930 ppmおよび1,960 ppmのガスボンベ入りの標準ガス（高千穂化学工業K.K製）を用いた。 NH_3 は液化アンモニア（製鉄化学工業K.K製）または2,000 ppm（窒素中）の標準ガス（製鉄化学工業製）を用い、希釈用窒素はボンベ入りの高純度窒素（京都帝酸K.K製）を用いた。

2.2 実験装置および方法

流通型光反応装置による紫外線照射実験はつぎの方法で行なった。まず、試料ガスを所定濃度に調整して50ℓテドラーバッグに入れる。100 W 高圧水銀灯および60 W 低圧水銀灯を内蔵した内容積770 mlのガラス製流通型光反応器（英光社製）をあらかじめ真空中にしたのちに水銀灯を点灯する。水銀灯の負荷電流が一定になったことを確かめた後に、テドラーバッグより所定流量で試料ガスを送入して光反応を行ない、光反応器の出口における反応気体の一部を採取して分析試料とした。

化学発光法による窒素酸化物分析装置（堀場LCA-11、堀場製作所製）のサンプリング口を開口して空気を吸引させ（3ℓ/min）、あらかじめ所定濃度の NO_x 含有空気（5 ml）を注入して検量線を作成し、試料中の NO と NO_2 を定量した。また、 NH_3 および N_2O はクロモソルブ103を充てんしたカラムを用いたガスク

ロマトグラフィー（GC-6A、島津製作所製）で分析した。

3. 結果および考察

3.1 NH_3-N_2 系および $N_2O-NH_3-N_2$ 系における NH_3 および N_2O の挙動

3.1.1 紫外線照射下の NH_3-N_2 系における NH_3 の挙動

NH_3 は220 nm以下の波長の光を吸収して NH_2 と H に解離し、 H_2NNH_2 と H_2 が生成することが知られている。⁴⁾ 本研究においては、 NH_3 を2,000 ppm含有する

N_2 を光反応器に通じて低圧水銀灯または高圧水銀灯を照射し、光反応器出口におけるアンモニア濃度（ $[NH_3]$ ）と単位ガス流量当りの照射電力（ W/F [$\text{watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1}$ ））の関係を調べた（図-1）。

低圧水銀灯および高圧水銀灯を照射したいずれの場合にも、反応時間因子 W/F の増大とともに $[NH_3]$

Fig. 1 Concentration and conversion of NH_3 in the UV reaction of NH_3-N_2 system / ● ; conversion ($[NH_3]_0$; 500 ppm), ● ; conversion ($[NH_3]_0$; 1000 ppm), □ ; concentration, ○ ; conversion ($[NH_3]_0$; 2000 ppm) under a low pressure mercury lamp irradiation / ▲ ; conversion ($[NH_3]_0$; 500 ppm), ▲ ; conversion ($[NH_3]_0$; 1000 ppm), ■ ; concentration, △ ; conversion ($[NH_3]_0$; 2000 ppm) under a high pressure mercury lamp irradiation

- 1) 鍵谷 勤, 武本勝雄, 宇山良公, 日化, 1976, 941
- 2) 鍵谷 勤, 土居邦宏, 八田博司, 吾妻健国, 日化, 1979, 132
- 3) 鍵谷 勤, 荻田 堯, 八田博司, 環境技術, Vol. 8 (1979)

- 4) 例えば, W. A. Noyes, Jr. and P. A. Leighton, "The Photochemistry of Gases," Reinhold Publishing Corp., New York (1941)

Fig. 2 1st order plot for the UV reaction of $\text{NH}_3\text{-N}_2$ system $[\text{NH}_3]_0$ (ppm): ●; 500, ◐; 1000, ○; 2000 (under a low pressure mercury lamp irradiation) $[\text{NH}_3]_0$ (ppm): ▲; 500, △; 1000, △; 2000 (under a high pressure mercury lamp irradiation)

は減少した。また、低圧水銀灯を照射した系における NH_3 の減少速度は高圧水銀灯を照射した場合よりも大きかった。

つぎに、 $[\text{NH}_3]_0$ の異なる $\text{NH}_3\text{-N}_2$ 系における NH_3 減少率と W/F の関係を調べると(図-1), $[\text{NH}_3]_0$ に無関係にそれぞれ一本の曲線で表わされた。図-1より, $\ln[\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_3]$ と W/F の関係を調べると(図-2), いずれの場合にも原点を通る直線関係が成立し, NH_3 減少速度は $[\text{NH}_3]$ の一次に比例し, 低圧水銀灯照射下の反応速度は高圧水銀灯照射の場合の3倍も大きいことがわかった。

$$-\frac{d[\text{NH}_3]}{d\theta} = k_2[\text{NH}_3] \quad (\theta = W/F) \quad \cdots(2)$$

$$k_2 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ } \ell \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{低圧水銀灯照射})$$

$$k_2 = 8.8 \times 10^{-4} \text{ } \ell \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{高圧水銀灯照射})$$

C. C. McDnald らは、流通系において NH_3 および H_2NNH_2 に紫外線を照射し, NH_3 の減少量と N_2 および H_2NNH_2 生成量の和の間に、勾配が1.0の直線関係

が成立することを認めている⁵⁾。本実験においても、次のような素反応によって H_2NNH_2 , N_2 および H_2 が生成しているものと考えられる。

Fig. 3 Conversion of NH_3 and N_2O in the UV reaction of $\text{N}_2\text{O-NH}_3\text{-N}_2$ system under a low pressure mercury lamp irradiation ($[\text{N}_2\text{O}]_0$: 1000 ppm, $[\text{NH}_3]_0$: 1000 ppm) / ○; conversion of N_2O ($\text{N}_2\text{O-N}_2$ system) / △; conversion of NH_3 ($\text{NH}_3\text{-N}_2$ system) / ●; conversion of N_2O , ▲; conversion of NH_3 ($\text{N}_2\text{O-NH}_3\text{-N}_2$ system)

3.1.2 紫外線照射下の $\text{N}_2\text{O-NH}_3\text{-N}_2$ 系における N_2O および NH_3 の挙動

すでに述べたように, $\text{N}_2\text{O-N}_2$ 系に低圧水銀灯を照射すると N_2O は N_2 と O_2 に分解し, その速度は $[\text{N}_2\text{O}]$ の一次に比例する⁶⁾。 $\text{N}_2\text{O-NH}_3\text{-N}_2$ 系 ($[\text{N}_2\text{O}]_0$: 1,000 ppm, $[\text{NH}_3]_0$: 2,000 ppm) に低圧水銀灯を照射すると, N_2O および NH_3 の減少が観察されたが, NO_x (NO と NO_2) は生成しなかった。

$\text{N}_2\text{O-N}_2$ 系, $\text{N}_2\text{O-NH}_3\text{-N}_2$ 系および $\text{NH}_3\text{-N}_2$ 系に低圧水銀灯を照射した場合の N_2O 減少率あるいは NH_3 減少率と W/F の関係を調べると(図-3), N_2O 減少率は NH_3 共存の有無に無関係に一本の曲線で表わさ

5) C. C. McDnald, A. Kahn, and H. E. Gunning, J. Phys. chem., 22, 908 (1954)

6) 鍵谷 勤, 荻田 堯, 八田博司, 環境技術, Vol. 8, 56 (1979)

れ、 NH_3 減少率も N_2O 共存の有無に無関係に一本の曲線で表わされた。以上の結果から、低圧水銀灯照射下の N_2O - NH_3 - N_2 系における N_2O および NH_3 の分解生成物は、それぞれ NH_3 および N_2O と反応せずに分解していると考えられる。また、 N_2O の分解速度は NH_3 の分解速度の約 1/10 であった。

つぎに、 N_2O - NH_3 - N_2 系 ($[\text{N}_2\text{O}]_0$; 1,000 ppm, $[\text{NH}_3]_0$; 2,000 ppm) に高圧水銀灯を照射したが、既報の N_2O - N_2 系の場合と同様に、 N_2O は変化しなかった。また、 NH_3 の減少速度は前節の NH_3 - N_2 系の場合の速度と等しく、低圧水銀灯照射の場合の約 1/3 で、この場合も N_2O 共存の影響を受けないことがわかった。

3.2 NO - NH_3 - N_2 系の光化学反応

3.2.1 低圧および高圧水銀灯照射下における NO - NH_3 - N_2 系の光反応

NO - NH_3 - N_2 系 ($[\text{NO}]_0$; 980 ppm, $[\text{NH}_3]_0$; 1000 ppm) に低圧および高圧水銀灯を照射して NO , NH_3 および N_2O の挙動を調べた (図-4)。いずれの場合にも、 W/F の増大とともに NO および NH_3 は減少し、

Fig. 4 Concentration of NO , N_2O , NH_3 and NO_2 in the UV reaction of NO - NH_3 - N_2 system ($[\text{NO}]_0$; 980 ppm, $[\text{NH}_3]_0$; 1000 ppm) / $\square$; $[\text{NH}_3]$, $\circ$; $[\text{NO}]$, ∇ ; $[\text{NO}_2]$, $\triangle$; $[\text{N}_2\text{O}]$ under a low pressure mercury lamp irradiation / $\blacksquare$; $[\text{NH}_3]$, $\bullet$; $[\text{NO}]$, $\blacktriangledown$; $[\text{NO}_2]$, $\blacktriangle$; $[\text{N}_2\text{O}]$ under a high pressure mercury lamp irradiation

少量の N_2O (変化率 1~2%) と微量の NO_2 も生成したが、低圧水銀灯照射の場合には、 W/F が増大すると消滅し、高圧水銀灯照射の場合には W/F とともに増大した。

同一 ($1.0 \times 10^2 \text{ watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1}$) W/F における低圧水銀灯照射下の NO の分解率 (50%) は高圧水銀灯を照射した場合 (約 5%) の 10 倍も大きかった。また、同一 W/F ($1.0 \times 10^2 \text{ watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1}$) における低圧水銀灯照射下の N_2O の分解率 (約 3%) (図-4) と比べると、 NO が著しく分解 (50%) していることがわかる。

前報で述べたように、 NO - NH_3 - N_2 系の暗反応では、 NO と NH_3 は反応せず、 NO - N_2 系に高圧水銀灯を照射しても NO は変化しない。一方、低圧水銀灯を照射すると NO は N_2 と O_2 に分解し、 NO_2 と N_2O を生成する⁷⁾。しかし、後述するように、低圧水銀灯照射下の NO - NH_3 - N_2 系における NO の減少速度は NO - N_2 系の場合の約 10 倍 ($[\text{NH}_3]_0/[\text{NO}] = 1.0$ の場合) も大きい (図-11)。これらの結果より、 NO - NH_3 - N_2 系に紫外線を照射すると、 NH_3 の分解によって生じた NH_2 と

Fig. 5 Relation between $-\Delta\text{NO}$ and $-\Delta\text{NH}_3$ in the UV reaction of NO - NH_3 - N_2 system under a low pressure mercury lamp irradiation / $[\text{NO}]_0$: 465 ppm, $[\text{NH}_3]_0/[\text{NO}]_0$: $\triangle$; 2.12 / $[\text{NO}]_0$: 980 ppm, $[\text{NH}_3]_0/[\text{NO}]_0$: $\bullet$; 1.02, $\circ$; 2.04, $\circ$; 2.85 / $[\text{NO}]_0$: 1830 ppm, $[\text{NH}_3]_0/[\text{NO}]_0$: $\square$; 0.53

7) 鎌谷 勤, 荻田 堯, 八田博司, 環境技術, Vol. 8, 182 (1979)

Fig. 6 Conversion of NH_3 in the UV reaction of NH_3-N_2 system under a low pressure mercury lamp irradiation ($[\text{NH}_3]_0$; 1000 ppm) $[\text{NO}]_0$ (ppm): ●; 0, ●; 465, ◐; 980, ○; 1830

NO が反応して分解するものと考えられる⁸⁾

3. 2. 2 低圧水銀灯照射下の物質収支および NH_3 の減少速度

$\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ 系 ($[\text{NO}]_0$; 465~1,790 ppm, $[\text{NH}_3]_0$; 1,000~2,755 ppm) に低圧水銀灯を照射した場合の NO 減少量と NH_3 減少量の関係を調べると (図-5), $[\text{NO}]_0$ および $[\text{NH}_3]_0$ に無関係に, 勾配が 1.1 の原点を通る直線関係が成立し, NH_3 と NO はほぼ等モルで反応することがわかった。

$\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ 系 ($[\text{NO}]_0$; 0~1,830 ppm, $[\text{NH}_3]_0$; 1,000 ppm) に低圧水銀灯を照射した場合の NH_3 減少率と W/F の関係を調べると (図-6), 同一 W/F における NH_3 減少率が $[\text{NO}]_0$ の増大とともに増大することから, NH_3 減少反応は NO の共存によって促進されることがわかった。

3.1 で述べたように, NH_3-N_2 系の NH_3 減少速度は $[\text{NH}_3]$ の一次に比例する。そこで, NH_3 減少反応の比速度と $[\text{NO}]^{1/2}$ の関係を調べると (図-7), $[\text{NH}_3]_0$ に無関係に一本の直線で表わされ, その勾配 ($0.55 \ell^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) および切片 ($2.4 \times 10^{-2} \ell \cdot$

Fig. 7 Relation between $d[\text{NH}_3]/d\theta/[\text{NH}_3]$ versus $[\text{NO}]_0$ in the UV reaction of $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ system under a low pressure mercury lamp irradiation / θ ; $W/F/[\text{NH}_3]_0$: 1000 ppm, $[\text{NO}]_0$: □; 0 ppm, ●; 465 ppm, ◐; 980 ppm, ○; 1830 ppm

$\text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) よりつぎの反応速度式が得られた。

$$-d[\text{NH}_3]/d\theta/[\text{NH}_3] = k_{11}[\text{NO}]^{1/2} + k' \quad \cdots(12)$$

$$k_{11} = 0.55 \ell^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k' = 0.24 \times 10^{-2} \ell \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\theta = W/F$$

(12)式を変形すると(13)式が得られる。

$$-d[\text{NH}_3]/d\theta = k'[\text{NH}_3] + k_{11}[\text{NH}_3][\text{NO}]^{1/2} \quad \cdots(13)$$

k' すなわち図-7の切片の値は NH_3-N_2 系の NH_3 減少速度定数であり, (2)式の NH_3 減少速度定数 ($0.26 \ell \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) と一致した。すなわち, NH_3 は低圧水銀灯照射によって NH_2 と H に解離し, NO が共存しない場合には, 主として H_2NNH_2 と H_2 および少量の N_2 を生成する。他方, NO が共存すると, NH_2 は NO と反応(11)して N_2 と H_2O に分解する。また, NH_3 と等モルの NO が共存すると NH_3 の分解速度は 2.2 倍にも増大する。これは, 低圧水銀灯照射によって NO が N と O に解離し, 分解した NO の 2 倍量の NH_3 と反応して 3 倍量の NH_2 を生じ, これが等量の NO と反応して分解するためであると考えられる。

なお, 反応(14)で生じた O 原子はつぎのように反応して NH_2 を生ぜしめる可能性もある。

8) G. Bedford, J. H. Thomas, J. chem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 2163 (1972)

しかし、 $\text{N}_2\text{O}-\text{NH}_3$ 系において N_2O と NH_3 が互いに独立に分解していたことより、これらの反応はあまり起こっていないと推察される。

他方、 $\text{NO}-\text{N}_2$ 系の NO の N および O への分解速度は $[\text{NO}]^{\frac{1}{2}}$ に比例し、(19)式のように表わされる。^{註)}

$$-d[\text{NO}]/d\theta = k_{\text{NO}}[\text{NO}]^{\frac{1}{2}} \quad \cdots \cdots (19)$$

したがって、 $\text{NO}-\text{N}_2$ 系および NH_3-N_2 系($[\text{NO}]$; 1,000 ppm, $[\text{NH}_3]$; 1,000 ppm)の NO および NH_3 の減少速度はそれぞれ(20)と(21)で与えられる。

$$-d[\text{NO}]/d\theta = 5.22 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \cdots \cdots (20)$$

$$-d[\text{NH}_3]/d\theta = 1.07 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \cdots \cdots (21)$$

$\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ 系においては、1分子の NO が N と O に光分解すると2分子の NH_3 が反応(15),(16)するから、 NO が共存する場合の NH_3 の減少速度は

$$\begin{aligned} -d[\text{NH}_3]/d\theta &= 1.07 \times 10^{-7} + 5.22 \times 10^{-8} \times 2 \\ &= 2.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \cdots \cdots (22) \end{aligned}$$

となる。この値と NO 無添加の NH_3 減少速度(21)の比(≈ 2.0)は実験結果(約2.2倍)とほぼ一致した。

ところで、高圧水銀灯を照射しても、 $\text{NO}-\text{N}_2$ 系の NO は変化しなかった。図-4より、高圧水銀灯照射下の $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ 系($[\text{NO}]$; 1,000 ppm, $[\text{NH}_3]$; 1,000 ppm)の NO および NH_3 の減少速度を求めると、

$$d[\text{NO}]/d\theta = 3.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{watt} \cdot \text{min}^{-1} \quad \cdots \cdots (23)$$

$$d[\text{NH}_3]/d\theta = 4.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{watt} \cdot \text{min}^{-1} \quad \cdots \cdots (24)$$

となり、両者はほぼ等しい。また、 NH_3-N_2 系($[\text{NH}_3]$; 1,000 ppm)の NH_3 減少速度を速度式(2)より求めると、

$$d[\text{NH}_3]/d\theta = 3.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{watt} \cdot \text{min}^{-1} \quad \cdots \cdots (25)$$

となる。すなわち、高圧水銀灯照射下における NH_3-N_2 系および $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ 系の NH_3 減少速度はほぼ等しく、 NO が共存しても NH_3 の分解は促進されないことがわかる。高圧水銀灯を照射しても NO の N および

Fig. 8 Conversion of NO in the UV reaction of $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ system under a low pressure mercury lamp irradiation ($[\text{NO}]_0$; 980 ppm) / $[\text{NH}_3]$ (ppm): Δ ; 0, $\bullet$; 1000, $\circ$; 1745, $\circ$; 2775

O への解離が起こらず、 NH_3 が NH_2 と H に光分解する反応(3)のみによって NH_2 が生じ、これが NO と反応して分解するのであろう。

また、 $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ 系の光反応においては、 NH_3 の光分解によって生じた H が NO と反応して HNO を生じ⁹⁾、これが連鎖担体となって、 H を消費するものと考えられる。

3.3.3 低圧水銀灯照射下の NO の減少速度

低圧水銀灯照射下における $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{N}_2$ 系($[\text{NO}]_0$; 980 ppm, $[\text{NH}_3]_0$; 0~2,775 ppm)中の NO 減少率と W/F の関係を調べると(図-8)、同- W/F における NO 減少率は $[\text{NH}_3]_0$ の増大とともに著しく増大することがわかった。

$[\text{NO}]_0$; 980 ppmの系について、半減所要電力($\tau_{0.5}$)の逆数と $[\text{NH}_3]_0$ の関係を調べると、勾配が $1.9 \times 10^4 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、切片が $0.10 \text{ l} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ の直線関係が成立し、半減期法で求めた NO の減少速度は $[\text{NH}_3]_0$ に正比例することがわかった。

註) 環境技術 Vol.8, 182 (1972)に記載した $\text{NO}-\text{N}_2$ 系の NO 分解速度($d[\text{NO}]/dt$)の値を $d[\text{NO}]/d\theta$ に換算した。

9) D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne, A. C. Lloyd, "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions," Vol. 2, Butterworths (1973)

Fig. 9 Relation between N_2O formed and NH_3 decomposed in the UV reaction of $NO-NH_3-N_2$ system under a low pressure mercury lamp irradiation ($[NO]_0$: 465 ppm, $[NH_3]_0$: $\triangle$; 980 ppm, $[NO]_0$: 980 ppm, $[NH_3]_0$: $\bullet$; 1000 ppm, $\bullet$; 1745, $\circ$; 2775, $[NO]_0$: 1830 ppm, $[NH_3]_0$: $\square$; 1000 ppm)

$$v_{NO} = 1/\tau_{0.5} = k_{28}[NH_3]_0 + k_{28'} \quad \cdots \cdots (28)$$

$$k_{28} = 1.9 \times 10^4 \ell^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{28'} = 0.10 \ell \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

(但し $[NO]_0$: 980 ppm の場合)

また, $\tau_{0.5}$ と $[NH_3]_0/[NO]_0$ の関係を調べると, $\tau_{0.5}$ は $[NO]_0$ に無関係に $[NH_3]_0/[NO]_0$ の増大とともに著しく減少し, $1/\tau_{0.5}$ との間には勾配が $0.89 \text{ watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1}$ の直線関係が成立した(図-9).

$$1/\tau_{0.5} = k_{29}[NH_3]/[NO]_0 + k_{29'} \quad \cdots \cdots (29)$$

$$k_{29} = 0.89 \text{ watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1}$$

$$k_{29'} = 0.10 \text{ watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1}$$

すなわち, NH_3 が等モル共存する系においては, NO の減少速度は $NO-N_2$ 系の約10倍に増大することがわかった.

前節で述べたように, 低圧水銀灯照射下の NO は N および O に解離し, これらが NH_3 と反応して, NO の光分解量の3倍量の NH_2 を生ずる(反応(15)~反応(18)). これらの反応で生成した NH_2 は NO と反応(11)して, すみやかに N_2 と H_2O に分解する. したがって, NH_3 が共存する場合には, 低圧水銀灯の照射によって1分子の NO が光分解すると, 3分子の NO が N_2 と H_2O に分解し, NH_3 の光分解によっても NH_2 を生じ(反応(3))て NO と反応する. NO と NH_3 の等モル混合物の

Fig. 10 N_2O formed versus NO decomposed in the UV reaction of $NO-NH_3-N_2$ system under a low pressure mercury lamp irradiation ($[NH_3]_0$: 1000 ppm) / $[NO]_0$: $\square$; 465 ppm $\bullet$; 980 ppm, $\triangle$; 1830 ppm

場合には, これらの反応によって NO の減少速度が著しく増大したものと考えられる.

3.3.4 $NO-NH_3-N_2$ 系の光反応における副反応

つぎに, N_2O 生成量と NH_3 減少量の関係を調べると(図-9), 原点を通る直線関係が成立し, その勾配は $[NH_3]_0$ に無関係で $[NO]_0$ に正比例する. また, $[NH_3]_0$; 1,000 ppm における N_2O 生成量と NO 減少量の間にも直線関係が成り立ち(図-10), その勾配と $[NO]_0$ の間にも原点を通る直線関係が得られた(図-11). これらの結果から

$$\Delta N_2O / -\Delta NH_3 = 8.2 \times 10^2 \ell \cdot \text{mol}^{-1} [NO]_0 \quad \cdots (30)$$

および

Fig. 11 Relation between $-\Delta N_2O/\Delta NH_3$ ($\circ$) and N_2O NO ($\bullet$) versus $[NO]_0$ in the UV reaction of $NO-NH_3-N_2$ system under a low pressure mercury lamp irradiation ($[NH_3]_0$: 1000 ppm)

$$\Delta N_2O / -\Delta NO = 7.6 \times 10^2 \ell \cdot \text{mol}^{-1} [\text{NO}]_0 \quad \cdots (31)$$

なる関係が成り立ち、NO および NH₃ の減少量に対する N₂O 生成量の比はいずれも [NO]₀ に正比例することがわかった。

(30)式の両片を $\Delta \theta$ で割って変形すると、

$$\Delta N_2O / \Delta \theta = -k'' [\text{NO}]_0 \cdot \Delta \text{NH}_3 / \Delta \theta \quad \cdots (32)$$

$$k'' = 8.2 \times 10^2 \ell \cdot \text{mol}^{-1}$$

なる関係が得られ、N₂O 生成速度と NH₃ 減少速度の比は [NO] に比例することがわかる。(32)式に(31)式を代入すると、

$$\begin{aligned} \Delta N_2O / \Delta \theta &= k'' [\text{NO}]_0 [\text{NH}_3]_0 (k' + k_{11} [\text{NO}]_0^{\frac{1}{2}}) \\ &= k' k'' [\text{NO}]_0 [\text{NH}_3]_0 (1 + k_{33} [\text{NO}]_0^{\frac{1}{2}}) \\ &\cdots \cdots \cdots (33) \end{aligned}$$

$$k' = 0.24 \times 10^{-2} \ell \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{11} = 0.55 \ell^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{watt}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{33} = 2.3 \times 10^2 \ell^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{\frac{1}{2}}$$

が得られる。以上の結果より、N₂O の生成速度は NH₃ の減少速度の約 1/30 ([NO]₀; 1,000 ppm の場合)で、[NO]₀ に比例して増加することがわかった。

N₂O 生成反応の機構については明らかではないが、NO-NH₃-N₂系の光反応においては、NH₃ の光分解によって生成した H と NO が反応して HNO を生じ⁹⁾、これが常温で熱分解することにより N₂O と H₂O を生じるもの¹⁰⁾と考えられる。

他方、Wiebe らは、HNO と NO が反応して N₂ と HNO₃ を与える反応も常温で起こると報告してい

る¹⁰⁾。いずれにしても、これらの反応によって全 NO 変化量の数%の N₂O が副反応により生成していると考えられる。

4. 結 論

紫外線照射下の N₂O-NH₃-N₂系および NO-NH₃-N₂系の N₂O, NO および NH₃ の挙動を調べ、

- 1) NH₃-N₂系の NH₃に紫外線を照射した場合の NH₃ 減少速度は NH₃ 濃度の一次に比例し、低圧水銀灯を照射した時の反応速度は、高圧水銀灯を照射した場合の3倍も大きい。

- 2) 低圧水銀灯照射下の N₂O-NH₃-N₂系における NH₃ および N₂O の減少速度は N₂O および NH₃ 共存の影響を受けない。高圧水銀灯を照射しても N₂O は変化せず、NH₃ も N₂O 共存の影響を受けず、ゆっくり減少する。

- 3) NO-NH₃-N₂系に低圧水銀灯を照射すると、NO および NH₃ は急速に減少し、少量の N₂O (NO 減少量の10%以下)が副生する。NO と NH₃ はほぼ等モルで反応し、NH₃ 減少速度は NO 添加量と共に増大する。また、その速度は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} d[\text{NH}_3]/d\theta &= k' [\text{NH}_3] + k_{11} [\text{NH}_3] [\text{NO}]^{\frac{1}{2}} \\ &(\theta; W/F(\text{watt} \cdot \text{min} \cdot \ell^{-1})) \end{aligned}$$

- 4) 低圧水銀灯照射下の NO-NH₃-N₂系の NO の減少速度は NH₃ 添加量と共に増大し、その速度は NH₃ 減少速度にほぼ等しく、高圧水銀灯を照射した場合の10倍も大きい。

ことなどを明らかにした。

(54. 7. 7 受付)

10) H. A. Wiebe and Julian, Heicken, J. Am. Chem. Soc., 95, 1 (1973)