

Fotokatalytisk klordannelse fra jernklorid-aerosoler kan oxidere metan

En naturlig mekanisme kan blive en fremtidig metan-fjernelsesmetode.

Af Marie Kathrine Mikkelsen,
Luisa Pennacchio og Matthew
S. Johnson, Kemisk Institut,
Københavns Universitet

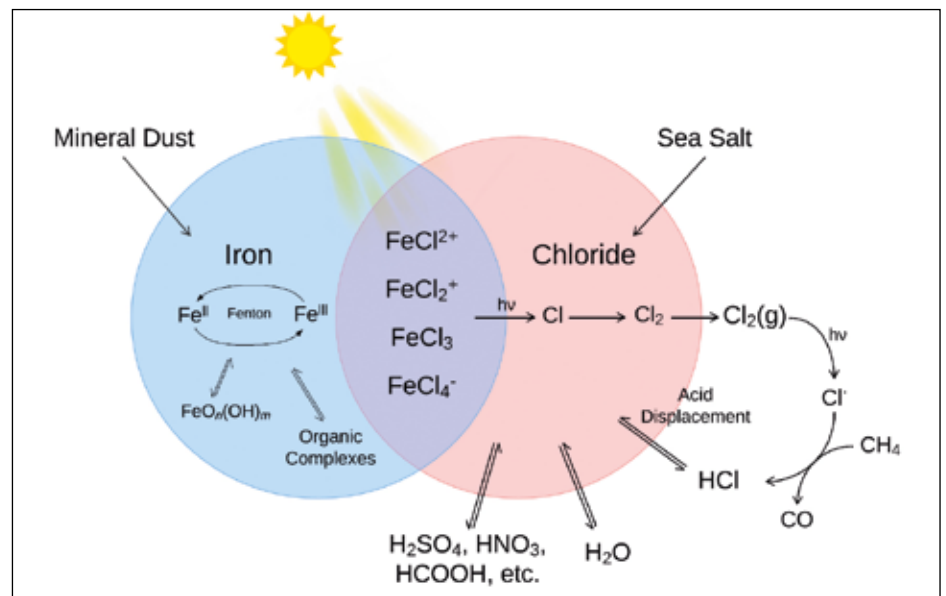
Der har i de seneste år været øget fokus på metan (CH_4) fjernelse, da drivhusgasen varmer atmosfæren 82 gange mere end CO_2 over en periode på 20 år [1, 2]. Ser man på den naturlige måde, hvorpå CH_4 bliver fjernet i atmosfæren, sker det primært ved reaktion med hydroxylradikalet (OH) eller klorradikalet (Cl). Studier har vist, at der naturligt sker en forhen uforklarlig forøgelse af Cl over Nordatlanten, hvilket fremmer fjernelsen af CH_4 . Denne artikel omhandler, hvordan opdagelsen af en naturlig mekanisme hvor fotolyse af jernsalt-aerosoler kan udnyttes til at fremme dannelsen af Cl og derved muliggøre en metode til at øge fjernelsen af CH_4 .

Jernsalt aerosol-mekanismen

Tidligere forskning har vist, at klor kan aktiveres fotokemisk fra syreholdig jern(III)klorid [3,4]. Denne mekanisme har Mikkelsen et al. (2023) undersøgt dybdegående [5].

Figur 1 viser, hvordan jern fra støv og klor fra havspray kan danne jern(III)klorider i et lavt pH-regime. Sollys driver en ligand til metalladningsoverførsel ved Cl^- til Cl^0 og Fe(III) til Fe(II) . Denne proces danner klorradikaler, der kan oxidere CH_4 , hvilket danner HCl . Partiklen genoptager HCl i den vandige fase og sørger derfor for, at miljøet forbliver surt. Fenton-reaktionen driver oxidationen af Fe(II) til Fe(III) ved hjælp af hydrogenperoxid. Dette gør mekanismen katalytisk i både jern- og klorressourcer.

Ved brug af en vand-fase-model drevet af fysiske egenskaber, blev det på-



Figur 1. De primære dannelses- og fjernelsesreaktioner for jern(II) og jern(III) ioner samt klorid i en atmosfærisk aerosol. Derudover deres indflydelse på dannelsen af jern(III)klorider under lave pH-betingelser [5].

vist, at FeCl_2^+ er den vigtigste kromofor for klorproduktionen, da den forekommer mest i vandig fase.

Det var forhen uvist, om jern(III)klorider kunne blive fotolyseret af sollys. Derfor blev der også gjort brug af kvantekemiske beregninger til at bestemme absorbansraten og energitærsklerne for dissociation af jern(III)kloriderne. Disse beregninger konkluderede, at alle specier absorberer lys i det synlige spektrum, hvilket blev beregnet i både vakuum, fast fase, havvand og vand. For både FeCl_2^+ , FeCl_3 , og FeCl_4^- var den laveste energitærskel ved 573 nm.

Mikkelsen et al. (2023) påviste endvidere mekanismen eksperimentelt ved forskellige bølgelængder fra 408 til 601 nm for at lokalisere, ved hvilken bølgelængde den er mest aktiv. Dette resulterede i etablering

af en aktiv rækkevidde fra 400 til 530 nm med et maksimum omkring 440 nm.

Målinger fra Barbados forklaret 20 år efter

Målinger af CO over Barbados fra 1996 til 2000 viste en sæsonmæssigt varierende isotopsammensætning ($\delta^{13}\text{C-CO}$), som ikke kunne forklares ved allerede kendte variationer, såsom dem forårsaget af fossile brændstoffer [6]. Ifølge Mak et al. (2003) var $\delta^{13}\text{C}$ mindre end -34‰ , især målt i sommermånederne, hvilket ikke kan forklares ved reaktionen af CH_4 og OH . Ifølge Mak et al. (2003) er den eneste forklaring en ukendt øget koncentration af Cl . Reaktionen mellem CH_4 og Cl ville give anledning til en lavere $\delta^{13}\text{C}$, grundet at reaktionen har en højere kinetisk isotopeffekt (KIE) på 66%. ▶

20 år senere udgav van Herpen et al. (2023) deres svar på den sæsonmæssigt varierende isotopsammensætning [7]. Her bliver forslået en mekanisme kaldet

”Mineral Dust-Sea spray Aerosols” (MDSA), der danner Cl ved blandingen af støv fra Sahara-ørkenen med havspray. På figur 2 ses $\delta^{13}\text{C}$ -målinger fra

Barbados og Tenerife [6], hvor de sorte punkter er observationer, den blå linje er en standard ”Community Earth System Model” (CESM) med traditionel kendt kemi, og den grå linje er en CESM, hvor MDSA-mekanismen er inkluderet. Det er tydeligt at se, hvordan den grå linje for Barbados stemmer overens med de variationer, der ses i $\delta^{13}\text{C}$ -observationerne, hvorimod der for Tenerife ikke ses samme variation i $\delta^{13}\text{C}$.

Modellen af van Herpen et al. (2023) viste, at der er brug for en sæsonbestemt Cl produktionsrate op mod $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, til at forklare CO-isotopanomalien [7].

Det kan ses på figur 3A, hvordan MDSA-mekanismen øger det månedlige gennemsnit af Cl, hvilket øger brøkdelen af CH_4 , der bliver oxideret af Cl. Dette leder til en lokal øget CH_4 fjernelsesrate på 20 procent (figur 3D), selvom OH-koncentrationen bliver mindsket med op til 10 procent (figur 3B og 3C). Deres model finder, at $3,8 \text{ Tg(Cl)} \text{ y}^{-1}$ produceres over Nordatlanten, hvilket vil gøre MDSA til den dominerende kilde til Cl i regionen. Hvis dette gør sig gældende på en global skala, ville Cl-produktionen stige med 41 procent [7].

Øget Cl-koncentration = mindre CH_4 ?

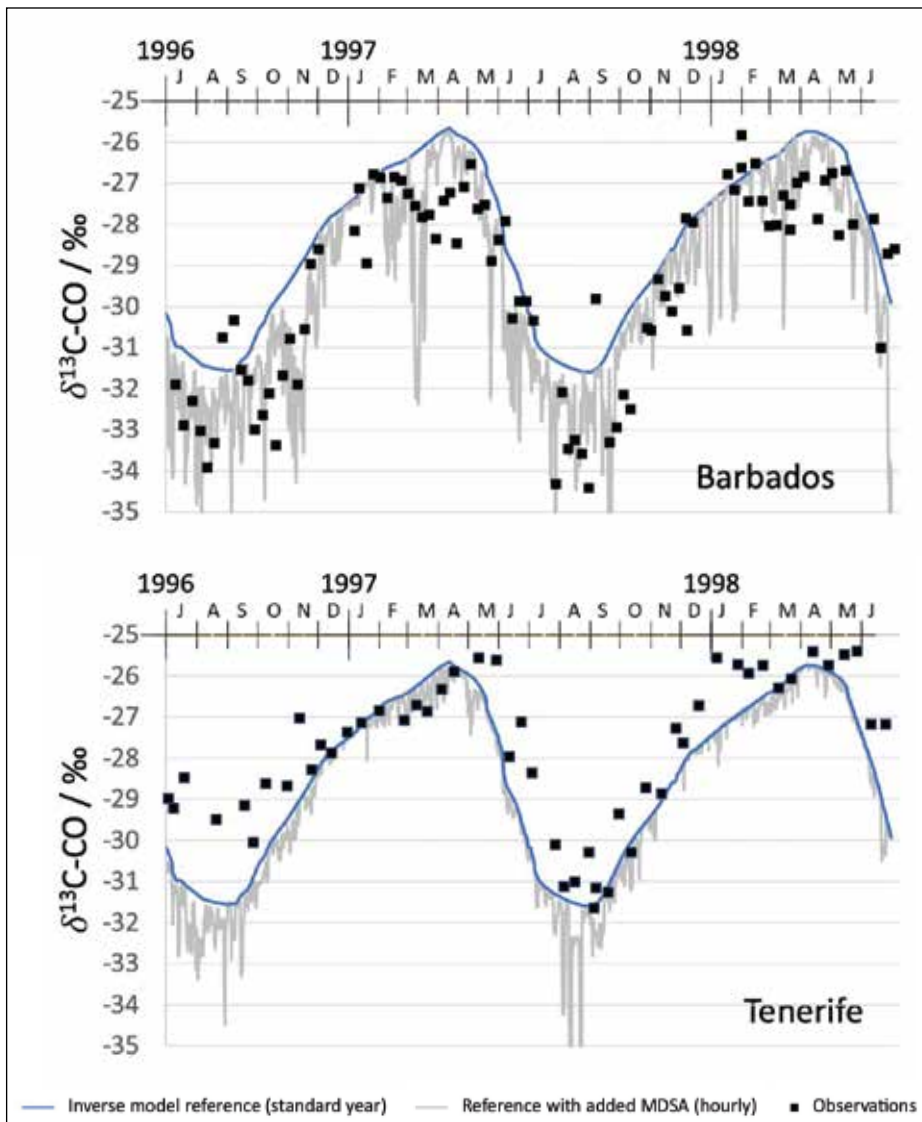
Det korte svar er ja og nej. En model af Pennacchio et al. (2023) viser, hvordan koncentrationen af NO_x påvirker fjernelsen af CH_4 [8]. Grundet reaktioner mellem NO_x og Cl-forbindelser, vil en NO_x -koncentration mellem 50-390 ppt lede til en øget livstid for CH_4 . På figur 4 ses et verdenskort over de områder, hvor NO_x -koncentrationen er mellem 40-400 ppt. Uden for dette område vil enhver addition af Cl give anledning til en kortere CH_4 livstid.

Hvis en strategi for Cl-tilførsel til atmosfæren ville være at gøre brug af skibe som implementeringsmetode (diskuteret i Pennacchio et al. (2023)), vil NO_x -koncentrationen ikke være favorabel for de fleste skibsrunder.

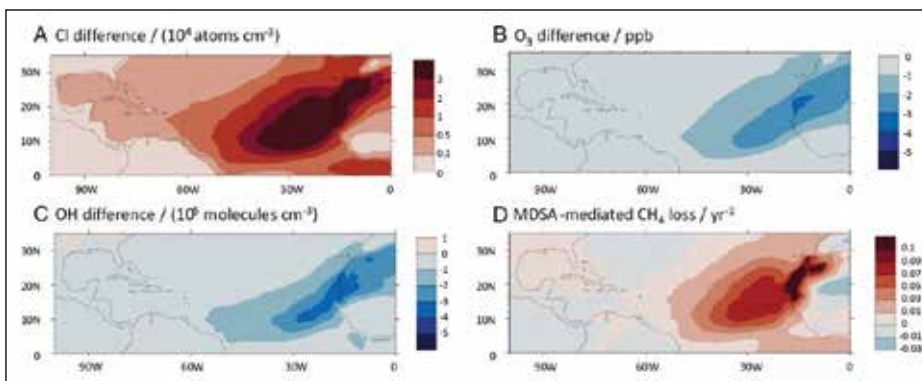
Det er derfor vigtigt at vurdere mængden og metoden, hvorpå Cl tilsættes, da interaktioner med klimaet og miljøet potentielt vil kunne påvirkes [9]. Det er derfor afgørende nøje at vurdere, om tilgangen er holdbar og socialt acceptabel, før en mulig implementering virkeliggøres.

Konklusion

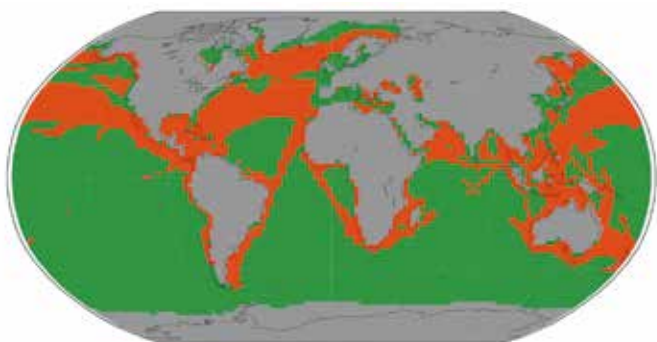
Denne artikel belyser, hvordan jernsalt aerosol-mekanismen kan generere Cl til at oxidere CH_4 , hvilket er katalytisk i både jern- og klorressourcer. Denne mekanisme blev observeret i 1990’erne ved Barbados, og først forklaret i 2023.



Figur 2. Tidsserie, der viser $\delta^{13}\text{C}$ -CO ifølge CESM-simulationer, hvor MDSA-mekanismen er inkluderet. Barbados (øverst) og Tenerife (nederst; timevis; grå linje), sammen med en invers box-modelsimulation baseret på traditionel kemi for et normalt år, brugt af Mak et al. (2003) (blå linje). Modellen reproducerer de negative observationer i $\delta^{13}\text{C}$ -CO data fra Mak et al. (2003) [6].



Figur 3. Konturplot af de årlige gennemsnitlige ændringer i marinegrænselaget for (A) [Cl], (B) $\Delta\text{X}_{\text{O}_3}$, (C) [OH] og (D) CH_4 fjernelsesrate grundet MDSA-fotokemien, der viser, hvordan MDSA-fotokemi påvirker CH_4 gennem effekten på OH og Cl.



Figur 4. Verdenskort, der viser de steder, hvor NO_x-koncentrationerne ikke er favorable, 40-400 ppt (rød), for oxidationen af metan med Cl. Kilde: Pennacchio et al. (2023) [8].

Blandingen mellem Sahara ørkensand og havspray kan lokalt resultere i en kortere livstid for CH₄. Denne mekanisme kan til gengæld blive påvirket af lokal forurening, såsom NO_x. En NO_x-koncentration mellem 50-390 ppt vil endvidere øge livstiden for CH₄. Derfor skal implementering af et sådan klima tiltag vurderes nøje.

E-mail:

Matthew S. Johnson: msj@chem.ku.dk

Referencer

1. Myhre G., Shindell D. and Pongratz J. 2013 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) URL: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.018>.
2. Forster P., Storelvmo T., Armour K., Collins W., Dufresne J.L., Frame D.,

Lunt D., Mauritsen T., Palmer M., Watanabe M., Wild M. and Zhang H. 2021 IPCC AR6 WGI p. 1017 URL <https://doi.org/10.1017/9781009157896.009>.

3. Wittmer, J., Bleicher, S., Ofner, J., & Zetzsch, C. (2015). Iron (iii)-induced activation of chloride from artificial sea-salt aerosol. *Environmental Chemistry*, 12 (4), 461-475.885 <https://doi.org/10.1071/EN14279>.
4. Wittmer, J., & Zetzsch, C. (2017). Photochemical activation of chlorine by iron oxide aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 74, 187-204. <https://doi.org/10.1007/s10874-016-9336-6>.
5. Mikkelsen, M.K., Liisberg, J.B., van Herpen, M.M.J.W., Mikkelsen, K.V., and Johnson, M.S.: Photocatalytic chloride to chlorine conversion by ionic iron in aqueous aerosols: A combined experimental, quantum chemical and chemical equilibrium model study. *Aerosol Research Discuss.*, 2023. <https://doi.org/10.5194/ar-2023-13>.
6. J.E. Mak, G. Kra, T. Sandomenico, P. Bergamaschi, The seasonally varying isotopic composition of the sources of carbon monoxide at Barbados, West Indies. *J. Geophys. Res. Atmos.* 108, 4635 (2003). <https://doi.org/10.1029/2003JD003419>.
7. van Herpen, M.M., Li, Q., Saiz-Lopez, A., Liisberg, J.B., Röckmann, T., Cuevas, C.A., Fernandez, R.P., Mak, J.E., Mahowald, N.M., Hess, P., Meidan, D., Stuut, J.-B., Johnson, M.S., Photocatalytic chlorine atom production on mineral dust-sea spray aerosols over the North Atlantic, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 120(31), e2303974120, 2023. <https://doi.org/10.1073/pnas.2303974120>.
8. Pennacchio L., van Herpen M., Meidan D., Saiz-Lopez A. and Johnson M.S. 2023 ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage This content is a preprint and has not been peer-reviewed. URL: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-3r8sf>.
9. Q. Li, D. Meidan, P. Hess, J.A. Añel, C.A. Cuevas, S. Doney, M.S. Johnson, D.E. Kinnison, R.P. Fernandez, M. van Herpen, L. Höglund-Isaksson, J.-F. Lamarque, T. Röckmann, N.M. Mahowald, A. Saiz-Lopez, Global environmental implications of atmospheric methane removal through chlorine-mediated chemistry-climate interactions, *Nature Communications* 14(4045), 2023. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39794-7>.


SCION
INSTRUMENTS

A Techcomp Company

PREMIUM CHROMATOGRAPHY

Boost productivity and generate data confidently with our premium gas and liquid chromatography solutions.



Please contact SAMSI, our regional distributor
Email: samsi@samsi.no | Phone: +4735975600
www.samsi.no



SCAN FOR MORE
INFORMATION

 scioninstruments.com