

## 介质阻挡放电引发氮氧化物等离子体化学反应\*

孙 琪 朱爱民 牛金海 徐 勇 宋志民

(大连理工大学化工学院等离子体物理化学实验室, 大连 116024)

**摘要** 在 523 K 介质阻挡放电条件下, 研究了不同气体组分体系中 NO 的转化. 实验表明, 在无氧体系(NO/N<sub>2</sub>)中, 转化的 NO 主要分解为 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>. 在富氧(NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)条件下, 由于 NO 和 NO<sub>2</sub> 的生成, NO 的转化率最低. 体系中加入 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>)时, NO 转化率与 NO/N<sub>2</sub> 体系几乎一样, 与 NO 相比, 生成的 O 更易与 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 作用, 几乎没有 NO<sub>2</sub> 的生成. 当 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 共存时(NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>), NO 主要被氧化为 NO<sub>2</sub>. 当能量密度为 125 J·L<sup>-1</sup> 时, 与其它体系相比, NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系中 NO 转化率和 NO<sub>2</sub> 生成量最大, 转化每个 NO 分子能耗最小(61 eV). 体系中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 主要被氧化为 CO. 四个体系中 N<sub>2</sub>O 的生成量都较少. 讨论了介质阻挡放电条件下上述四个体系可能的反应机制.

**关键词:** 介质阻挡放电, 氮氧化物, 乙烯, 等离子体化学, 发射光谱

**中图分类号:** X701, O643

氮氧化物是引起酸雨、光化学烟雾等破坏地球生态环境的主要大气污染物. 非平衡等离子体被认为是一种极具潜力的治理氮氧化物污染的方法<sup>[1-5]</sup>. 产生非平衡等离子体方法之一是介质阻挡放电, 即至少有一个电极被介质覆盖、由交流电源(频率几十 Hz 到几百 kHz)所激励的非平衡态气体放电. 非平衡等离子体的电子温度高达 10<sup>4</sup> K 以上, 而气体温度却可低到数百度甚至室温. 该等离子体中具有足够高能量的电子(平均电子能量为 1~10 eV), 通过非弹性碰撞使气体分子激发、离解和电离, 从而实现化学反应和能量的有效利用. 一般废气排放中的氮氧化物主要是 NO 和少量 NO<sub>2</sub>, 将氮氧化物经还原转化为氮气是理想的脱除方法, 但在富氧条件下单独使用等离子体不能有效实现氮氧化物转化为氮气<sup>[5]</sup>. 最近发现在富氧条件下将非平衡等离子体和催化剂结合可以通过还原途径脱除氮氧化物<sup>[6-7]</sup>. 因此, 深入理解气相脱除氮氧化物的等离子体化学将有助于等离子体和催化剂的联合应用. 本文利用 50 Hz 交流电源激励的介质阻挡放电, 在 523 K 研究了 NO/N<sub>2</sub>, NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 四个体系中 NO 转化的特性, 以期等离子体和催化剂有效结合提供必要的实验依据.

## 1 实验部分

### 1.1 等离子体发生装置

实验用介质阻挡放电反应器是内径 10 mm、厚 1 mm 的石英管, 其中心有一直径 2 mm 的不锈钢棒与交流高压电源输出端相连. 管外以不锈钢网(其长度控制放电空间大小)紧密缠绕, 该网与交流高压电源的接地端相连. 介质阻挡放电反应器用电炉加热, 测温热电偶紧靠反应器外壁放置. 电源为 50 Hz, 电压 0~40 kV 可调的市频交流高压电源(大连理工大学特种电源厂制).

### 1.2 实验用气体

实验用气体均为高纯 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> ( $\varphi = 99.999\%$ ), 及用高纯气制备的混合气 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 和 NO/N<sub>2</sub>(大连光明特种气体厂). 气体流量由质量流量控制仪(北京七星华创电子股份有限公司)控制. 典型的反应气组成为:  $5.3 \times 10^{-4}$  NO,  $6.5 \times 10^{-4}$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $5.8 \times 10^{-2}$  O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为平衡气. 空速(GHSV) 12000 h<sup>-1</sup>.

### 1.3 尾气检测

产物中 NO 和 NO<sub>2</sub> 浓度用氮氧化物分析仪测定(ML98401 型, 美国). N<sub>2</sub>O、CO 和 CO<sub>2</sub> 用红外型气体分析仪检测(S710 Sick/Maihak, 德国). O<sub>2</sub> 及其它成分的变化趋势用大气压直连质谱在线监测(Balzers Omistar422 型, 德国).

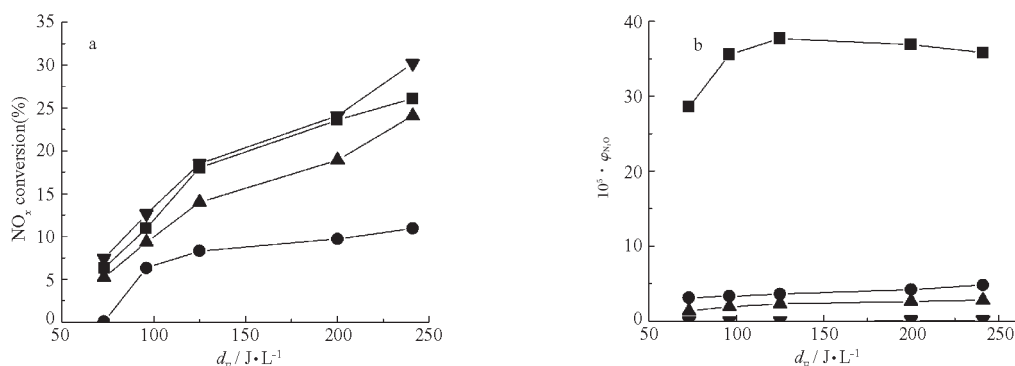


图 1 不同体系中能量密度对 NO<sub>x</sub> 转化(a)和 NO<sub>2</sub> 生成量(b)的影响

Fig. 1 Effect of energy density on NO<sub>x</sub> conversion(a) and concentration of formed NO<sub>2</sub>(b) with different reacting gas mixtures

$C_2H_4/NO/O_2/N_2$ (■),  $NO/O_2/N_2$ (●),  $NO/N_2$ (▲),  $NO/C_2H_4/N_2$ (▼)

reaction conditions: 523 K, GHSV(gas hourly space velocity) 12000 h<sup>-1</sup>,  $6.5 \times 10^{-4}$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $5.3 \times 10^{-4}$  NO,  $5.8 \times 10^{-2}$  O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>

#### 1.4 等离子体发射光谱测定

对不同气体组分体系进行发射光谱(200~900 nm, Acton-SP-300i)原位测定. 对应放电区间, 在加热电炉上开一石英窗, 经透镜聚光, 用光纤将等离子体放电产生的光传导入单色仪, 输入计算机, 经过软件处理得到发射光谱图.

## 2 结果与讨论

激发或离解气体分子需要一定的能量, 因此介质阻挡放电输入反应体系的能量是非常重要的. 定义能量密度(energy density,  $d_E$ ) ( $J \cdot L^{-1}$ ) = 放电功率(W)/气体流速( $L \cdot s^{-1}$ ), 利用李萨如(Lissajous)图形测得放电功率<sup>[8]</sup>. 在 523 K 和空速 12000 h<sup>-1</sup> 条件下, 改变等离子体输入反应体系的能量密度, 考察了 NO/N<sub>2</sub>, NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 四个体系转化 NO<sub>x</sub> 效率(图 1a) 及生成 NO<sub>2</sub>(图 1b)、N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和 CO 量的变化(图 2). 图 1a 表明随能量密度( $d_E$ ) 的增加, 四个体系的 NO<sub>x</sub> 转化率都增加, NO<sub>x</sub> 转化率由大到小依次为 NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> > NO/N<sub>2</sub> > NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 图 1b 表明在 523 K 下, 不同体系 NO<sub>2</sub> 的生成量明显不同. NO/N<sub>2</sub> 体系中, 没放电时 NO<sub>2</sub> 为 0, 随输入放电能量密度的增加 NO<sub>2</sub> 生成量最大为  $2.8 \times 10^{-5}$ . NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 体系中 NO<sub>2</sub> 的量随能量密度的增加达到  $4.8 \times 10^{-5}$  ( $241 J \cdot L^{-1}$ ). NO/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 体系几乎没有检测到 NO<sub>2</sub>. 在  $d_E = 125 J \cdot L^{-1}$  时 NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 体系中 NO<sub>2</sub> 的量达到  $3.77 \times 10^{-4}$ , 可见当 O<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 同时存在, NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 的量明显增加.

图 2 显示了介质阻挡放电条件下四个体系中

N<sub>2</sub>O、CO 和 CO<sub>2</sub> 的生成量变化. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 体系中 N<sub>2</sub>O、CO 和 CO<sub>2</sub> 的生成量最大, 且随能量密度的增加, 三种产物的量明显增加. NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系 CO 和 CO<sub>2</sub> 的生成量较 NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 体系明显减少, 说明不加入 O<sub>2</sub>, 仅 NO 分解产生的 O 与 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 反应生成少量的 CO 和 CO<sub>2</sub>. 两个含 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 体系生成 CO 浓度明显大于 CO<sub>2</sub> 浓度. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 体系中 N<sub>2</sub>O 的生成量最大,  $d_E = 241 J \cdot L^{-1}$  时为  $1.3 \times 10^{-5}$ , 在全部能量密度变化范围内其他体系 N<sub>2</sub>O 的生成量均不超过  $5 \times 10^{-6}$ .

在 523 K, 空速 12000 h<sup>-1</sup> 条件下, 用大气压直连质谱考察了 NO/N<sub>2</sub> 体系中 O<sub>2</sub> 的变化趋势(图 3). 实验表明随输入反应体系中能量密度的增加, 生成 O<sub>2</sub> 的量也明显增加, O<sub>2</sub> 来自 NO 分解:  $2NO = N_2 + O_2$ . 由图 1 和图 2 的定量分析可知, 当  $d_E = 241 J \cdot$

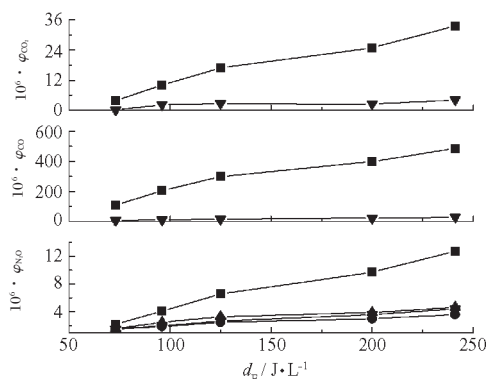


图 2 不同体系中能量密度对 N<sub>2</sub>O, CO 和 CO<sub>2</sub> 生成量的影响

Fig. 2 Effect of energy density on concentrations of formed N<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> with different reacting gas mixtures

Reaction conditions are the same as Fig. 1

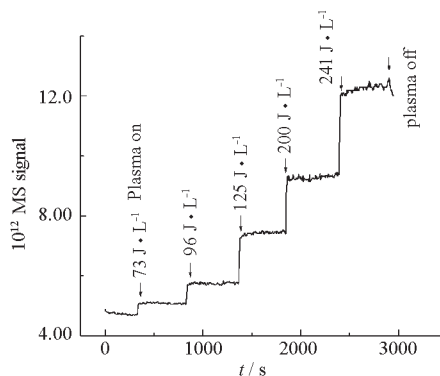


图3 NO/N<sub>2</sub> 体系中不同能量密度下 O<sub>2</sub> 的质谱峰强度变化

Fig. 3 MS signal of O<sub>2</sub> at different energy density in NO/N<sub>2</sub> system

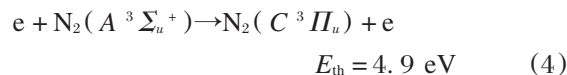
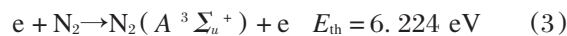
Reaction conditions: 523 K, GHSV 12000 h<sup>-1</sup>, 5.3 × 10<sup>-4</sup> NO in N<sub>2</sub>

L<sup>-1</sup> 时, 5.3 × 10<sup>-4</sup> NO 转化率为 29.4%, 即转化了 1.56 × 10<sup>-4</sup> 的 NO, 此时生成了极少量的 NO<sub>2</sub> (2.8 × 10<sup>-5</sup>) 和 N<sub>2</sub>O (4.0 × 10<sup>-6</sup>), 可见 NO/N<sub>2</sub> 体系中, NO 分解为 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 是主要反应.

在  $d_E = 125 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 比较了四个体系的各项指标, 结果列于表 1. 在此能量密度下, 四个体系生成 N<sub>2</sub>O 的量都很少. NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系中 NO<sub>2</sub> 的选择性为 0, 与 NO/N<sub>2</sub> 体系 NO<sub>2</sub> 的选择性 23.2% 相比, 在无 O<sub>2</sub> 存在下, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 可抑制 NO<sub>2</sub> 的生成. 在 O<sub>2</sub> 存在下, 体系 NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中 NO<sub>2</sub> 的选择性为 40.7%, 说明氧气的作用之一是氧化 NO 为 NO<sub>2</sub>, 但效率并不高. 在 O<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 存在下, 体系 NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 中 NO<sub>2</sub> 的选择性达到 78.9%, 此时 NO 大部分被氧化为 NO<sub>2</sub>. 各含氧体系 NO<sub>2</sub> 的选择性均增加, 因此含氧体系 NO<sub>x</sub> 转化率都降低. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 被氧化生成 CO 的量明显高于 CO<sub>2</sub> 的量, 如 NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 体系中 CO 为 2.98 × 10<sup>-4</sup>, CO<sub>2</sub> 仅为 1.7 × 10<sup>-5</sup>.

在相同条件下, NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 体系转化 NO 的能耗最小, 即转化每个 NO 分子需 61 eV.

使用单色仪原位考察了上述四个体系的发射光谱, 得到了一些激发态物种的基本信息. 图 4 显示了在 523 K、空速 12000 h<sup>-1</sup> 和  $d_E$  为 125 J · L<sup>-1</sup> 条件下, 发射光谱波长 200 ~ 500 nm 范围内两个体系 (a) 5.3 × 10<sup>-4</sup> NO (b) 6.5 × 10<sup>-4</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/5.3 × 10<sup>-4</sup> NO 的发射光谱. 实验表明两个体系都可观察到 N<sub>2</sub> 的第二正带跃迁 (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>). N<sub>2</sub> 的第二正带的产生是由高能电子与 N<sub>2</sub> 直接碰撞的结果<sup>[9-10]</sup>, 即可能发生下面的反应 ( $E_{th}$  为引发反应的最低电子能量):



通过反应(1)、(3)和(4), N<sub>2</sub> 的基态或亚稳态 (A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) 与介质阻挡放电产生的高能电子碰撞可以形成 N<sub>2</sub> 的 C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> 态 (能量是 11.05 eV). 而 N<sub>2</sub> 的分解能是 9.760 eV, 因此等离子体中高能态电子或粒子可有效分解基态及激发态 N<sub>2</sub> 为 N 原子, 接下来 N 原子及其它活性粒子引发等离子体化学反应.

在 NO/N<sub>2</sub> 体系, 发射光谱波长 200 ~ 290 nm 范围内观察到较强的 NO γ-带 (A<sup>2</sup>Σ → X<sup>2</sup>Π) 和很弱的 NO β-带 (B<sup>2</sup>Π → X<sup>2</sup>Π) 跃迁. 加入 6.5 × 10<sup>-4</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NO/N<sub>2</sub>) 后, 与 NO/N<sub>2</sub> 体系相比 N<sub>2</sub> 的第二正带谱带强度相对增加, 而 NO γ-带谱带强度相对减弱, NO β-带消失. 尽管介质阻挡放电可产生高能电子直接分解 NO:



表 1 在相同反应条件下 NO/N<sub>2</sub>、NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 和 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 四体系转化 NO 各项指标比较

Table 1 A comparison of the conversion of NO in NO/N<sub>2</sub>, NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> and NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> systems at the same reaction conditions

	NO/N <sub>2</sub>	NO/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	NO/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	NO/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
NO conversion (%)	18.5	14.3	18.5	85.4
NO <sub>x</sub> conversion (%)	14	8.3	18.5	18.0
NO <sub>2</sub> selectivity (%)	23.2	40.7	0	78.9
energy consumption (eV/NO molecule converted)	296	383	296	61.0
10 <sup>6</sup> · φ <sub>N<sub>2</sub>O</sub>	3	2	3	7
10 <sup>6</sup> · φ <sub>CO</sub>	-	-	15	298
10 <sup>6</sup> · φ <sub>CO<sub>2</sub></sub>	-	-	3	17

Reaction conditions: 523 K,  $d_E$  125 J · L<sup>-1</sup>, GHSV 12000 h<sup>-1</sup>, 6.5 × 10<sup>-4</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 5.3 × 10<sup>-4</sup> NO, 0.058 O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>

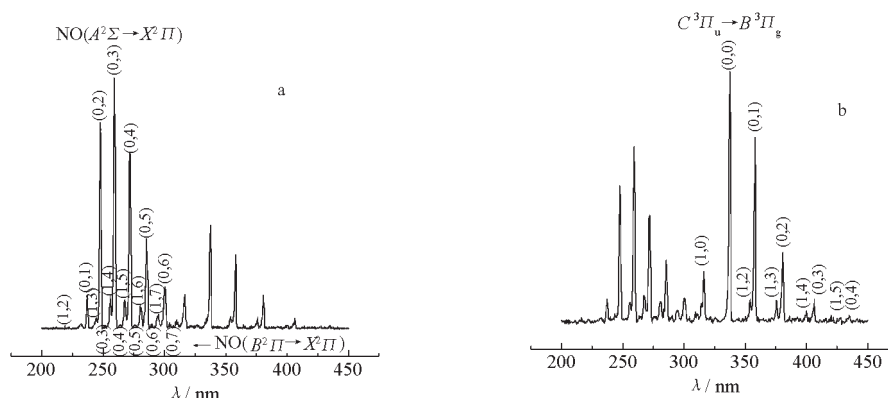


图4 介质阻挡放电下不同气体体系发射光谱原位测定

Fig. 4 *In-situ* optical emission spectra under discharges with different reacting gas mixtures(a)  $5.3 \times 10^{-4}$  NO, (b)  $6.5 \times 10^{-4}$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/ $5.3 \times 10^{-4}$  NO, Reaction conditions: 523 K,  $d_e$  125 J·L<sup>-1</sup>, GHSV 12000 h<sup>-1</sup>

但通常认为高能电子主要将其能量传给载气 N<sub>2</sub>, 产生 N 和 N<sub>2</sub> 活性物种, 后者再与基态或激发态的 NO 作用, 从而更有利于 NO 的转化. 在等离子体条件下, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 可能会产生一些碎片, 但在大气压条件下没能观察到明显的相关谱峰. 加入 5.8% O<sub>2</sub> 后 (NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), 除 N<sub>2</sub> 的第二正带外, 其它谱带消失 (图略), 这可能与 O<sub>2</sub> 分子对一些电子激发态物种是非常有效的淬灭剂有关<sup>[11]</sup>. 可见在 NO/N<sub>2</sub> 体系中加入 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、O<sub>2</sub> 或同时加入两者都明显影响反应气体中的活性物种数量和分布, 进而影响 NO 转化的机制. 值得指出的是介质阻挡放电发射光谱的原位检测 (200 ~ 900 nm) 是在大气压、523 K 和空速 12000 h<sup>-1</sup> 条件下进行的, 体系中粒子碰撞频率较高, 难以检测到一些更短寿命的活性物种, 如原子和自由基等. 在相同实验条件下使用大气压直连质谱对生成的稳定物种也进行了检测, 由于反应气体中产生的较大质谱峰 N<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 28$ ) 和 NO<sup>+</sup> ( $m/z = 30$ ) 等干扰, 也未能观察到新的物种. 考虑到仪器误差, 如果生成新物种, 其浓度也应在  $1 \times 10^{-5}$  以下.

根据实验数据和有关文献 [11-13] 报道, 我们认为在不同条件下介质阻挡放电转化 NO 的主要机制可能如下:

在 NO/N<sub>2</sub> 体系中, 从发射光谱实验推测可产生具有一定能量的 N 原子, 该 N 原子主要发生如下反应, 分解 NO



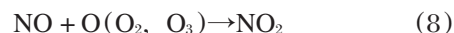
这与该体系主要发生 NO 分解的实验结果是一致的.

在含氧体系 (NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 中, 具有一定能量的 N 原子可起正反两个方面的作用. 一方面发生上

述反应 (6) 分解 NO, 同时与 O<sub>2</sub> 反应生成 NO:



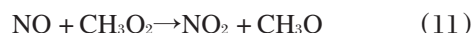
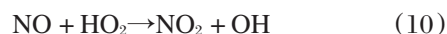
在介质阻挡放电条件下 O<sub>2</sub> 可生成更强氧化性的 O 和 O<sub>3</sub>, 使部分 NO 通过反应 (8) 生成 NO<sub>2</sub>, 而 NO<sub>2</sub> 与 O 原子又进一步反应生成 NO<sup>[21]</sup>:



可见 O<sub>2</sub> 的存在对脱除 NO 有负作用, 因此该含氧体系转化 NO 效率降低.

在 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NO/N<sub>2</sub> 体系中, 实验结果表明该体系几乎没有 NO<sub>2</sub> 的生成, 可能是体系中 NO 分解生成的 O 原子与 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 反应比其与 NO 反应更易进行, 从而抑制了反应 (8).

在 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系中, 实验表明 NO 被高效氧化为 NO<sub>2</sub>, 文献报道该体系中产生了具有更强氧化性的烃类过氧化物 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 和 HO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>, 通过如下反应:



有效氧化 NO 为 NO<sub>2</sub>.

由上可知, 实验中使用的介质阻挡放电可在反应气体中产生大量活性粒子, 从而有效引发氮氧化物等离子体化学反应. 在无氧条件下 (NO/N<sub>2</sub> 和 NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>), 介质阻挡放电主要将 NO 分解为 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>. 在富氧条件下 (NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), 介质阻挡放电可生成部分氮氧化物, NO 转化率降低. 在 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系中, 由于 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 共存介质阻挡放电可有效地将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 而 NO<sub>x</sub> 被 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 选择还原的程度很小.



## References

- 1 Luo, J.; Suib, S. L.; Marquez, M.; Hayashi, Y.; Matsumoto, H. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*: 7954
- 2 Penetrante, B. M.; Brusasco, R. M.; Merritt, B. T.; Vogtlin, G. E. *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*(10): 1829
- 3 Chung, J. W.; Cho, M. H.; Son, B. H.; Mok, Y. S.; Namkung, W. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2000**, *20*(4): 495
- 4 McLaren, C. R.; Mathur, V. K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*: 2779
- 5 Khacef, A.; Cormier, J. M.; Pouvesle, J. M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, *35*: 1491
- 6 Miessner, H.; Francke, K. P.; Rudolph, R. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2002**, *36*: 53
- 7 Yoon, S.; Panov, A. G.; Tonkyn, R. G.; Ebeling, A. C.; Barlow, S. E.; Balmer, M. L. *Catal. Today*, **2002**, *72*: 243
- 8 Rosenthal, L.; Davis, D. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **1975**, *11*: 328
- 9 Vinogradov, I. P.; Wiesemann, K. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1997**, *6*: 307
- 10 Shimizu, K.; Oda, T. *Sci. Technol. Advan. Materials*, **2001**, *2*: 577
- 11 Niessen, W.; Wolf, O.; Schruft, R.; Neiger, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998**, *31*: 542
- 12 Gentile, A. C. *J. Appl. Phys.*, **1995**, *78*(3): 2074
- 13 Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson Jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*: 881

## Plasma-induced Conversion of Nitrogen Oxides in a Dielectric Barrier Discharge Reactor\*

SUN, Qi      ZHU, Ai-Min      NIU, Jin-Hai      XU, Yong      SONG, Zhi-Min

(Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

**Abstract** In order to understand the mechanism of NO<sub>x</sub> removal in non-thermal plasma, the conversion of NO with different reacting gas mixtures under atmospheric pressure has been studied using dielectric barrier discharge plasma at 523 K. Experiments demonstrate that in the NO/N<sub>2</sub> system, NO decomposition to N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> is in the majority. In the NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> system, NO conversion is the lowest for the formation of NO<sub>2</sub> and NO. In the NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> system, NO is reduced to N<sub>2</sub> at the same NO conversion as that in the NO/N<sub>2</sub> system. Because the O atoms from NO decomposition are consumed more effectively by reaction of O and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> than reaction of O and NO, NO<sub>2</sub> formation is not observed. Dielectric barrier discharge is a very effective means for oxidizing NO to NO<sub>2</sub> in the NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> system. At the energy density of 125 J·L<sup>-1</sup>, NO conversion and concentration of NO<sub>2</sub> formed in the NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> system are the highest, the energy consumption is the lowest, 61 eV per converted NO molecule. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> is mainly oxidized to CO in the dielectric barrier discharge plasma. A small amount of N<sub>2</sub>O is formed in the four systems. The *in-situ* optical emission spectra (200 ~ 900 nm) have also been investigated under atmospheric pressure at 523 K. The observations of N<sub>2</sub> second positive band, NO γ-band and NO β-band with different gas mixtures imply that some excited-state active species from plasma-induced processes can effectively convert NO. Finally, mechanisms for the NO conversion in the four systems were proposed on the basis of experiment and relative literature.

**Keywords:** Dielectric barrier discharge, NO<sub>x</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Plasma chemistry, Optical emission spectroscopy