

تبدیل متان به هیدروکربن‌های با ارزش‌تر و متانول در پلاسمای تخلیه با مانع دی الکتریک

محمدعلی خداقلی، ناصر سیدمتین و امیرحسین جلیلی:
شرکت ملی نفت ایران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

چکیده

در این مقاله نتایج آزمایش‌ها برای تبدیل متان به هیدروکربن‌های بالاتر و متانول در راکتور تخلیه با مانع دی الکتریک کوارتز آورده شده است. آزمایش‌ها در فشار و دمای محیط انجام گرفته است، بالاترین ولتاژ اعمالی به راکتور ۲۳۰۰۰ ولت در فرکانس ۵۰ هرتز بوده است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهند که افزایش ولتاژ تبدیل متان را به صورت خطی افزایش می‌دهد، اما تأثیر معناداری بر گزینش‌پذیری محصولات ندارد. وجود هلیوم در برهم‌کنش الکترون-متان باعث شده است که تبدیل‌پذیری متان افزایش پیدا کند. اضافه کردن اکسیژن به جریان خوراک باعث افزایش تبدیل متان تا سه برابر شد. در فشارهای بسیار جزئی اکسیژن در خوراک و یک ولتاژ آستانه ۲۰۰۰ ولتی محصول اصلی متانول، با بازده ۱٪ و گزینش‌پذیری ۴۰٪ بوده است.

مقدمه

حدود ۷۰ تا ۹۰ درصد گاز طبیعی را متان تشکیل می‌دهد که بیش‌ترین استفاده صنعتی آن در حال حاضر به عنوان سوخت در نیروگاه‌های تولید برق و یا در منازل است. از این رو تبدیل اقتصادی متان به هیدروکربن‌های با ارزش‌تر از اهمیت به سزایی برخوردار است. انتقال گاز با خط لوله از مناطق دورافتاده به مراکز صنعتی بسیار پرهزینه و در بیش‌تر موارد غیر اقتصادی است. از این رو تبدیل گاز طبیعی به محصولات مایع در جوار این مخازن و انتقال این محصولات با تانکر اقتصادی‌تر است.

متان با فرمینگ آب و یا گاز کربنیک و در مجاورت کاتالیست‌های نیکل و اکسید نیکل در دماهای بالاتر از ۱۰۲۰ کلوین به گاز سنتز (CO, H_2) تبدیل می‌شود. گاز سنتز تبدیل به متانول می‌شود و یا با فرآیند فیشر - تروپش و در فشارهای بالاتر از ۱۰ بار به سوخت‌های مایع تبدیل می‌شود.

چند سالی است که تحقیقات وسیعی برای تبدیل متان به هیدروکربن‌های با ارزش‌تر تنها در یک مرحله در تعدادی از کشورهای صنعتی و در ایران صورت گرفته است که به نام زوج شدن اکسایشی متان^۱ (OCM) معروف است. در این فرآیند متان با اکسیژن و در مجاورت یک کاتالیست و در دمای ۱۰۰ کلوین به اتیلن، اتان،

۱. Oxidative Coupling of Methane

منواکسید کربن و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود. تمام این روش‌ها چون در دمای بسیار زیاد و یا فشارهای بالا صورت می‌گیرند بسیار پر هزینه‌اند. اخیراً تبدیل متان به الفین‌ها، گاز سنتز و متانول با استفاده از تخلیه الکتریکی گاز متان و یا پلاسما بررسی شده است [۱۴]-[۱]. تخلیه الکتریکی در یک گاز در فشار پایین‌تر از ۷۶۰ تور منجر به یک پلاسمای غیر تعادلی در حجم گاز می‌شود به طوری که دمای الکترون‌ها ممکن است تا حدود ۱۰۰۰۰۰۰ کلوین افزایش یابند، در حالی که یون‌ها، رادیکال‌ها، مولکول‌ها و سایر گونه‌ها افزایش دمای ناچیزی خواهند داشت، و این به دلیل تفاوت جرم الکترون با سایر ذرات موجود در محیط است؛ زیرا نیروی اعمال شده به ذره از طرف میدان الکتریکی متناسب با بار الکتریکی ذره است. دمای کل گاز ممکن است حتی در دمای اتاق باقی بماند. در بیش‌تر تکنیک‌های پلاسمایی رادیکال‌های آزادی که در اثر برانگیختگی، تجزیه و یونیزاسیون مولکول‌های گاز ایجاد می‌شوند باعث سنتز مواد جدید می‌گردند. با کنترل انرژی الکترون‌ها با طراحی مناسب راکتورهای تخلیه الکتریکی می‌توان گزینش‌پذیری محصولات مطلوب را بهبود بخشید.

پلاسمای با مانع دی‌الکتریک

پلاسمای با مانع دی‌الکتریک معمولاً وقتی ایجاد می‌شود که یک یا هر دو الکتروود با یک دی‌الکتریک (شیشه، کوارتز و یا سرامیک) پوشانده می‌شود، فضای بین دو الکتروود از یک گاز پر می‌شود و ولتاژی متناوب با دامنه بزرگ انرژی لازم تخلیه را تأمین می‌کند. در فضای بین دو الکتروود تخلیه‌های میکروسکوپی حجم زیادی پلاسما ایجاد می‌کنند. در یک نوسان کامل یک موج سینوسی، دوره تناوب میکروتخلیه‌ها ممکن است چندین بار تکرار شوند. به طور خلاصه، وجود ماده دی‌الکتریک در این فرآیند چند مزیت دارد که عبارتند از:

۱. مقدار باری را که یک میکروتخلیه حمل می‌کند محدود می‌سازد در نتیجه از وقوع قوس الکتریکی جلوگیری می‌شود.
۲. مانع دی‌الکتریک باعث می‌شود که پتانسیل لازم برای شکست گاز افزایش یابد. بنا بر این، الکترون‌های پر انرژی ایجاد می‌شوند.
۳. تخلیه پایدار در شرایط اتمسفریک انجام می‌پذیرد.

مقالات زیادی وجود دارد که نشان می‌دهند با استفاده از پلاسما در فشار اتمسفریک و در مجاورت یک کاتالیست و یا بدون کاتالیست می‌توان متان را به هیدروکربن‌های سنگین‌تر و یا گاز سنتز و متانول تبدیل کرد. مالیسون و همکارانش در سال ۱۹۹۸ با ایجاد پلاسما در یک راکتور تخلیه‌ها له، در حالی که دمای واکنش‌ها بین ۲۷۰ تا ۹۲۰ کلوین متغیر بوده است، میزان تبدیل متان را به حدود ۵۰٪ رسانده‌اند که گزینش‌پذیری مطلوب به سمت تولید استیلن بوده است. همین گروه در یک راکتور با الکتروودهای صفحه‌ای و با مانع دی‌الکتریک شیشه در دمای اتاق و فشار اتمسفریک متان خالص را به هیدروکربن‌های C_2 و C_2+ تبدیل کردند [۱۱]، [۲]، [۳]، [۴]، [۵]. الیسون و همکارانش با استفاده از یک راکتور با دو استوانه هم‌محور و با مانع

دی‌الکتریک کوارتز و اعمال ولتاژهایی تا ۲۰۰۰۰ ولت، متان را در حضور اکسیژن و یا منواکسید کربن به متانول تبدیل کرده‌اند [۵]، [۶]، [۷]، [۸]، [۹].

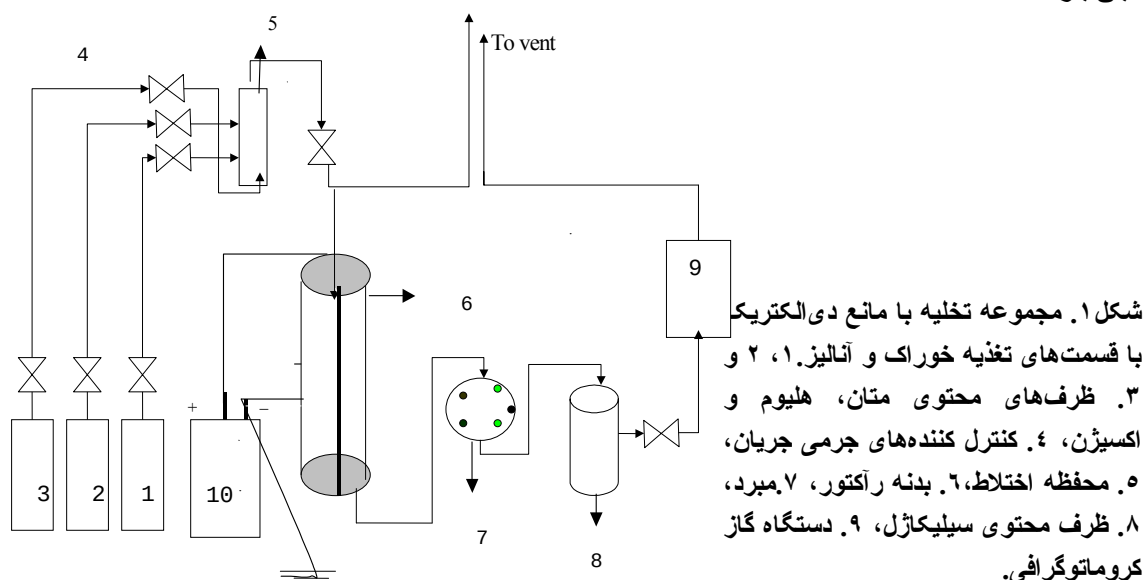
گرچه با نتایج این تحقیق و اصولاً روش‌های پلاسمایی در تبدیل گاز متان تا تولید صنعتی هنوز راه طولانی در پیش است، در روش‌های پلاسمایی امکان ایجاد تغییرات اساسی تا رسیدن به شرایط بهینه وجود دارد. این تغییرات عبارتند از: ۱. نوع تخلیه الکتریکی. ۲. شکل موج ولتاژ اعمالی. ۳. کاربرد کاتالیست مناسب. در مورد نوع تخلیه می‌توان از جریان مستقیم یا متناوب از ۳۰ تا ۱۰۰۰ هرتز تا ولتاژهای ۵۰۰۰ ولت با فاصله دو الکتروود حدود ۱ سانتی‌متر بدون مانع دی‌الکتریک استفاده کرد. اعمال جنین ولتاژهایی به دو الکتروود تخت باعث می‌شود سیستم تخلیه به سمت قوس الکتریکی میل کند که این نوع تخلیه از نوع حرارتی است و بازده مناسبی ندارد. به همین دلیل یکی از الکتروودها را با ابعاد بسیار کوچک‌تر انتخاب می‌کنند مثل صفحه- نقطه و صفحه- میله به این شکل تخلیه گفته می‌شود در تخلیه از نوع ها له مرجع‌های ۴-۱، ۹ و ۱۰ از این نوع تخلیه الکتریکی استفاده کرده‌اند. نویسندگان این نوشتار با استفاده از تخلیه ها له متناوب تبدیل متان را تا ۸۰٪ و با بازده نهایی به محصولات با ارزش برتر از متان تا حدود ۳۴٪ ثبت کرده‌اند که این نتایج در آینده نزدیک منتشر خواهند شد. با پالسی کردن ولتاژ در فرکانس‌های مختلف شکل موج اعمالی را می‌توان تغییر داد. مرجع‌های ۱۴-۱۲ با به‌کارگیری شکل موج‌ها پالسی با زمان خیزش ولتاژ نانو ثانیه و فرکانس‌های ۸۰۰۰-۱۰۰۰ هرتز به بهبود قابل توجهی در بازده انرژی تا حد ۱/۲ mmol/Kj رسیده‌اند که هنوز با سیستم پلاسمای با قوس الکتریکی جریان مستقیم با بازده ۳/۱ میلی‌مول بر کیلوژول که قبلاً به تولید صنعتی رسیده بود فاصله زیادی دارد و به دلیل غیراقتصادی بودن بعداً متوقف شد. کاتالیست‌های مختلفی را نیز در منطقه فعال تخلیه الکتریکی می‌توان قرار داد که در منابع ۴-۱ به تفصیل از تأثیر آن‌ها بر تبدیل متان و بهبود گزینش‌پذیری به محصولات با ارزش‌تر بحث شده است. اما روش دیگری که می‌توان متان را در یک مرحله به فرآورده‌های با ارزش برتر تبدیل کرد و از سال ۱۹۸۳ تا کنون در حال انجام است و به نام زوج شدن اکسایشی متان (OCM) معروف است چند اشکال اساسی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان این موارد را برشمرد: ۱. اتلاف بسیار زیاد انرژی به دلیل آن‌که واکنش‌ها در دماهای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرند. ۲. فرسایش و خوردگی شدید ادوات در چنین دماهای زیادی. ۳. آزمایش‌ها وقتی در راکتورهای مایکرو انجام می‌گیرند مشکلات کمتر به چشم می‌آیند در تولید نیمه صنعتی کلوخه شدن کاتالیست به دلیل دمای زیاد راکتور یکی از مشکلات اساسی می‌شود. ۴. وجود شیب‌های مختلف حرارتی از دیواره بیرونی به مرکز راکتور که در بعضی از مناطق باعث سوخته شدن کاتالیست و در نقاط دیگر پایین‌تر از حد آستانه واکنش کاتالیست است.

هدف اصلی در این کار تعیین پارامترهای مؤثر در تولید فرآورده‌های با ارزش برتر از متان و در درجه اول

متانول است. با استفاده از یک رآکتور استوانه‌ای با مانع دی‌الکتریک کوارتز و ایجاد پلازما با اعمال ولتاژهایی تا ۲۳۰۰۰ ولت با شکل موج سینوسی و فرکانس ۵۰ هرتز متان به محصولات با ارزشی چون متانول، اتیلن و اتان تبدیل شده است. بالاترین بازده متانول ۱٪ با گزینش‌پذیری ۴۰٪ بوده است.

انجام آزمایش‌ها

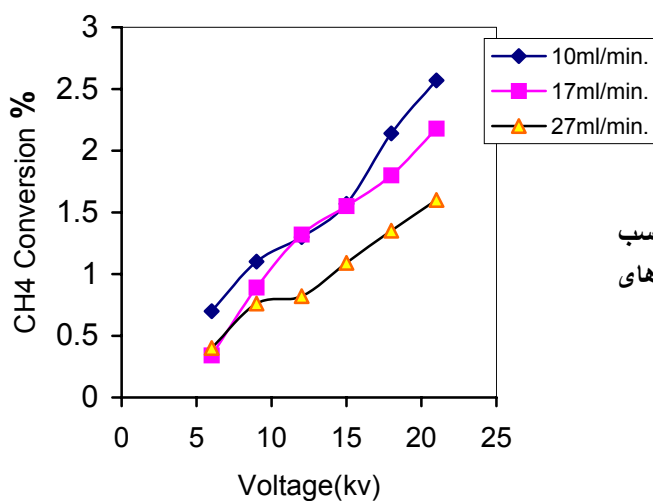
نمای عمومی سامانه تبدیل متان در رآکتور تخلیه الکتریکی با مانع دی‌الکتریک کوارتز در شکل ۱ نشان داده شده است. تمام آزمایش‌ها در فشار و دمای محیط انجام شده‌اند. جریان خوراک شامل گازهای متان، هلیوم و اکسیژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ با جریان سنج‌های جرمی تنظیم شده‌اند. گازها قبل از ورود به رآکتور با عبور از مخزن اختلاط (mixing chamber) کاملاً مخلوط می‌شوند. محصولات با یک دستگاه گاز کروماتوگراف (Shimadzo-6A) که به آشکارساز TCD و دو ستون Propack-Q و غربال مولکولی 13X مجهز است شناسایی کیفی و کمی می‌شوند. رآکتور از لوله‌ای از جنس کوارتز که قطر داخلی آن ۹/۵ میلی‌متر و قطر خارجی آن ۱۲ میلی‌متر است ساخته شده است. طول قسمت مؤثری که در آنجا پدیده تخلیه اتفاق می‌افتد ۱۵۰ میلی‌متر است. الکتروود بیرونی از ورقه (فویل) آلومینیم است که بر روی سطح بیرونی لوله کوارتز پیچیده شده است و در همه آزمایش‌ها در پتانسیل صفر (زمین) است. الکتروود داخلی به قطر ۱/۶ میلی‌متر از جنس SS-316 است و بر روی محور داخلی لوله کوارتز قرار دارد. به این ترتیب حجم مؤثر رآکتور ۱۰/۳۰ میلی‌لیتر است.



مشاهدات و نتایج

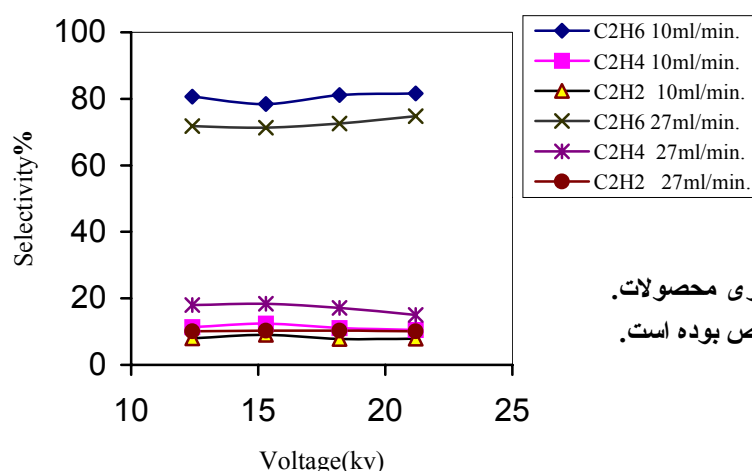
الف- تأثیر ولتاژ

شکل ۲ نحوه تغییرات میزان تبدیل متان را با ولتاژ نشان می‌دهد. برای تمامی جریان‌های خوراک تبدیل متان با افزایش ولتاژ اعمال شده افزایش می‌یابد. با افزایش ولتاژ تعداد الکترون‌هایی که انرژی سینتیکی برابر و یا بیش‌تر از انرژی یونیزاسیون گاز متان دارند طبق رابطه بولتزمن افزایش می‌یابند. افزایش میزان تبدیل متان به دلیل افزایش تعداد الکترون‌های پرنرژی و در نتیجه افزایش احتمال برخورد الکترون‌های پرنرژی با مولکول‌های متان است.



شکل ۲. تغییرات تبدیل متان خالص بر حسب ولتاژ اعمال شده به رآکتور در جریان‌های متفاوت خوراک به رآکتور.

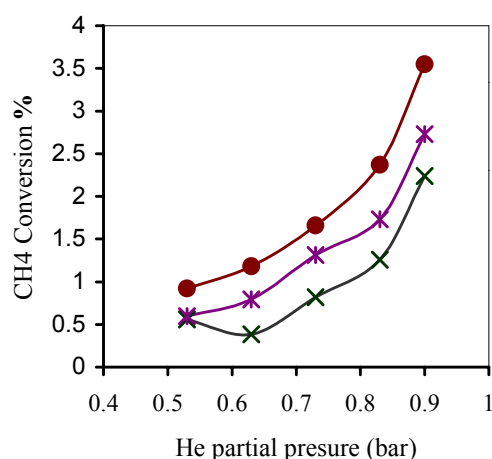
شکل ۳ گزینش‌پذیری اتان، اتیلن و استیلن با تغییرات ولتاژ اعمالی به رآکتور را در دو سطح خوراک ۱۰ و ۲۷ میلی‌لیتر در دقیقه را با جریان خوراک متان خالص نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات ولتاژ تأثیر ناچیزی بر انتخاب‌پذیری محصولات دارد.



شکل ۳. تأثیر ولتاژ بر گزینش‌پذیری محصولات. جریان ورودی به رآکتور متان خالص بوده است.

ب- بررسی نقش هلیوم

برای بررسی اثر ذره سوم در تبدیل متان، گاز هلیوم با نسبت‌های متفاوت به متان خالص اضافه شد و در تمام شرایط جریان کل خوراک 100 ml/min تنظیم شده بود. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش فشار جزئی هلیوم در جریان خوراک میزان تبدیل متان در ولتاژهای مختلف افزایش نشان می‌دهد. این موضوع نشان دهنده آن است که اتم‌های هلیوم در محیط پلاسما در حالت برانگیخته قرار گرفته‌اند که در انتقال انرژی الکترون‌ها به مولکول‌های متان تأثیر مستقیم دارند.

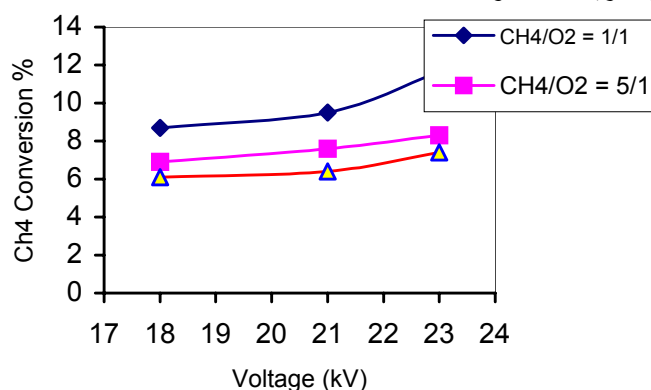


شکل ۴. تغییرات تبدیل متان با افزایش فشار جزئی هلیوم در خوراک. جریان کل ورودی به رآکتور 100 mL/min بوده است

ج. بررسی اثر اکسیژن

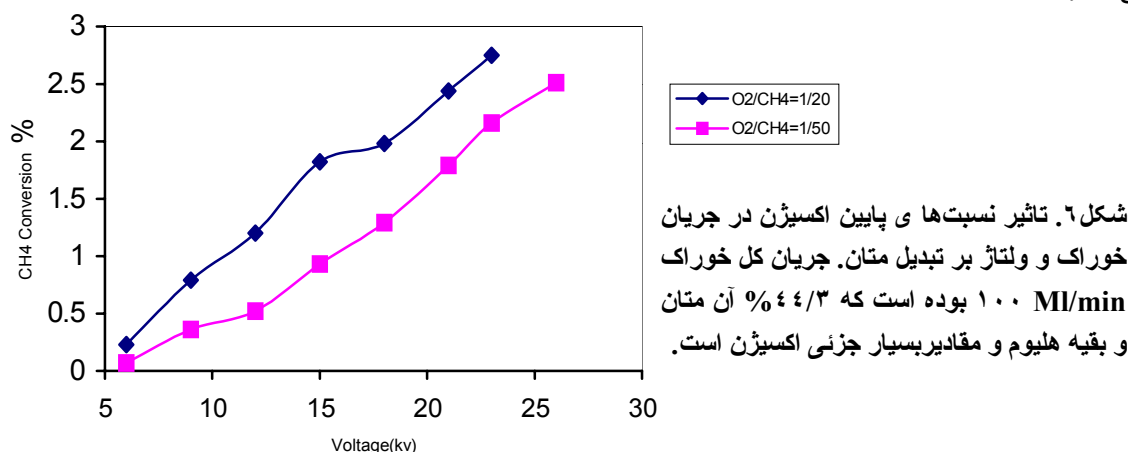
با اضافه کردن اکسیژن به خوراک، میزان تبدیل متان تا حدود ۱۲٪ افزایش یافت و محصولات به سمت مواد باارزشی مثل اتانول و اتیلن جابه‌جا شد. در تمام آزمایش‌های انجام شده با اکسیژن جریان کل خوراک 100 ml/min بوده است. علاوه بر اکسیژن و متان، هلیوم نیز به عنوان گاز تسهیل‌کننده واکنش‌ها به خوراک اضافه شده است.

شکل ۵ میزان تبدیل متان را در سطح $44/3\%$ متان خالص را در دو نسبت مختلف اکسیژن در خوراک نشان می‌دهد. میزان تبدیل متان با افزایش ولتاژ روندی صعودی دارد و با افزایش فشار جزئی اکسیژن در خوراک تبدیل متان نیز افزایش می‌یابد تا به حدود ۱۲٪ در ولتاژ ۲۰ کیلوولت می‌رسد. محصولات واکنش شامل اتان، اتیلن، استیلن، گاز کربنیک و با گزینش‌پذیری زیاد به متانول است.

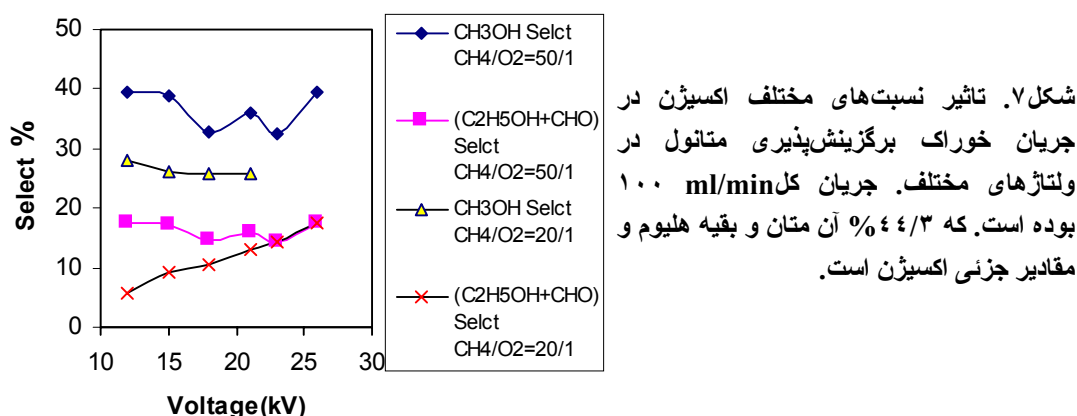


شکل ۵. تاثیر نسبت‌های مختلف اکسیژن در جریان خوراک و ولتاژ بر تبدیل متان. جریان کل خوراک 100 ml/min بوده است که $44/3\%$ آن متان و بقیه هلیوم و اکسیژن است.

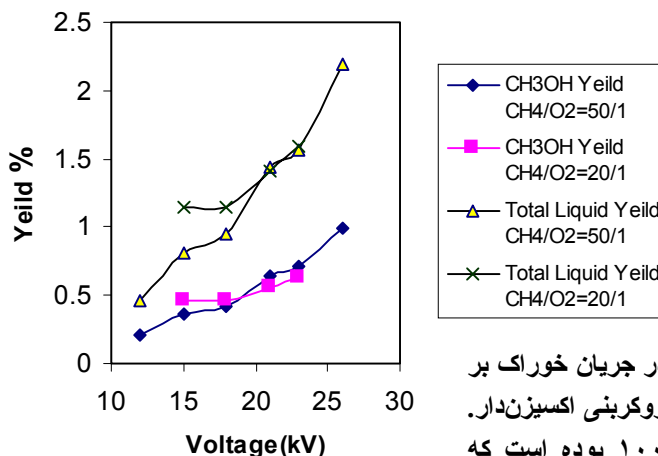
شکل ۶ میزان تبدیل متان در مقدارهای پایین اکسیژن در خوراک را نشان می‌دهد. در مقایسه با مقادیر بالای اکسیژن در خوراک میزان تبدیل متان کاهش زیادی را نشان می‌دهد، اما واکنش‌ها به سمت تولید متانول را نشان می‌دهند.



شکل ۷ تغییرات گزینش‌پذیری متانول و مجموع محصولات اتانول و فرمالدئید را در ولتاژها مختلف و در دو سطح فشار جزئی اکسیژن نشان می‌دهد. گزینش‌پذیری متانول در مقادیر پایین اکسیژن در خوراک بالاتر است، که به دلیل اکسیداسیون جزئی متان است. در مقادیر بالاتر اکسیژن در خوراک، قسمتی از واکنش‌ها به سمت اکسیداسیون کامل میل می‌کنند و محصولات به سمت تولید گاز کربنیک و آب جابه‌جا می‌شوند. نکته بعدی وجود حالت آستانه در تشکیل مولکول متانول و سایر هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار است کمتر از ۱۲ کیلوولت، متانول تشکیل نمی‌شود محصولات قبل از این ولتاژ آستانه، مقادیر جزئی الفین‌ها و دی‌اکسید کربن بود.



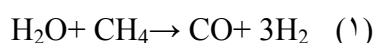
شکل ۸ بازده متانول و سایر محصولات مایع شامل متانول، اتانول، فرمالدئید و آب را در ولتاژهای مختلف نشان می‌دهد بالاترین بازده متانول با ۱٪ در مقادیر جزئی اکسیژن اضافه شده به خوراک است. در مقادیر بالاتر اکسیژن در خوراک گاز کربنیک، الفین‌ها و هیدروکربن‌های C_2 ایجاد می‌شود.



شکل ۸. تاثیر نسبت‌های مختلف اکسیژن در جریان خوراک بر بازده نهایی متانول و تمام محصولات هیدروکربنی اکسیژن‌دار. جریان کل ورودی به رآکتور ۱۰۰ ml/min بوده است که ۴/۳٪ آن متان و بقیه هلیوم و مقادیر جزیی اکسیژن است.

نتیجه گیری

تبدیل گاز متان که قسمت عمده گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد با پلاسمای مانع دی‌الکتریک بررسی شد. آزمایش‌ها با متان خالص، متان-هلیوم، و متان-اکسیژن-هلیوم انجام شد. در تمام آزمایش‌ها تبدیل متان با افزایش ولتاژ افزایش می‌یافت و با کاهش زمان اقامت گازها در رآکتور سطوح پایین‌تری از تبدیل متان مشاهده شد. طی آزمایش‌ها مشاهده شد که وجود هلیوم در جریان خوراک تبدیل متان را بهبود می‌بخشد. وقتی جریان خوراک متان خالص است محصولات عبارتند از الفین‌ها و C_2+ . وقتی اکسیژن به خوراک اضافه شود میزان تبدیل متان افزایش چشمگیری را نشان داد و محصول اصلی متانول بود. از نکات بارز این تحقیق گزینش‌پذیری زیاد محصولات به سمت متانول در فشارهای جزیی پایین اکسیژن (حتی ۱/۵۰ = متان/اکسیژن) در خوراک بود. بالاترین بازده متانول ۱٪ است که با توجه به فرکانس پایین منبع تغذیه بازده قابل تاملی است. متانول در حال حاضر از طریق گاز سنتز که مخلوطی است از CO و H_2 تهیه می‌شود.



$$\Delta H^0 = +229.7 \text{ kg/mol}$$

چون واکنش تهیه گاز سنتز از متان گرماگیر است کل فرآیند بسیار پرهزینه است. فرآیند تهیه متانول از گاز سنتز با کاتالیست مس و در دمای $250^\circ C$ و فشار ۵۰ بار صورت می‌گیرد.



$$\Delta H^0 = -136.6 \text{ kg/mol}$$

نظر به این که واکنش گرمازا است معمولاً چنین واکنش‌هایی بازده اندکی دارند [۷].

بازده نهایی تولید متانول از گاز سنتز حدود ۲٪ است که به دلیل آنکه انرژی زیادی نیز در این فرآیند مصرف می‌شود توجیه اقتصادی ندارد که بازده‌های حدود ۱۰٪ را طلب می‌کند. تبدیل متان در فاز گازی که

بیش از ۱۰۰ سال است ادامه دارد، بازدهی کمتر از ۲٪ داشته است که به دلیل آن است که میزان تبدیل متان وقتی بیش‌تر از ۵٪ می‌شود به معنای آن است که مقادیر بیش‌تری اکسیژن به خوراک اضافه شود که این خود باعث افزایش تولید گاز کربنیک می‌شود و مقدار متانول کاهش می‌یابد [۷]. نتایج این تحقیق نیز نشان می‌دهد که بازده متانول در مقادیر کمتر اکسیژن در خوراک بالاتر است. نویسندگان مرجع ۷ با راکتوری شبیه به راکتور مورد استفاده این نوشتار با اعمال ولتاژهای تا ۲۰ kV قله به قله و فرکانس ۳۰ kHz با اکسید کننده‌های اکسیژن و هوا در نهایت گزینش‌پذیری ۳۰٪ متانول را گزارش کرده‌اند که بازده نهایی متانول به ترتیب ۳٪ با اکسید کننده اکسیژن و ۲٪ با اکسید کننده هوا بوده است. در مرجع ۶ الیاسون و همکاران در یک راکتور با مانع دی‌الکتریک کوارتز و فرکانس ۳۰ kHz متان را به هیدروکربن‌های C₁-C₄ و مجموع بازده نهایی متانول و اتانول تا ۴۰٪ تبدیل کرده‌اند.

تمام این محصولات ارزشی بیش از متان دارند. پلاسمای با مانع دی‌الکتریک می‌تواند روشی ساده برای تبدیل متان باشد. از نکات بارز دیگر این تحقیق انجام آزمایش‌ها در دما و فشار محیط است. تجهیزات آن ساده، ارزان و در دسترس است. در تخلیه با مانع دی‌الکتریک در واقع تخلیه در یک خازن صورت می‌گیرد که یکی از الکترودها میله فلزی درون لوله راکتور است، بدنه از جنس کوارتز و گاز داخل راکتور دی‌الکتریک این خازن و فویل آلومینیم بر روی سطح بیرونی لوله راکتور دیگر الکترودها را تشکیل می‌دهد. در این صورت هر چه فرکانس منبع تغذیه بالاتر باشد، عبور جریان الکتریکی در یک ولتاژ خاص بیش‌تر خواهد شد و واکنش‌های شیمیایی در ولتاژهای پایین‌تری صورت می‌گیرند. بدیهی است که در تحقیقات آینده باید سعی شود که منبع تغذیه الکتریکی تا فرکانس‌های ۲۰ KHz را تأمین کنند. فناوری ساخت چنین دستگاهی که ولتاژهای با دامنه ۱۰ KV را نیز ایجاد کند در زمان انجام این تحقیق در بازار داخلی در دسترس نبود. در ضمن امواج رادیویی ساطع شده از این نوع منابع تغذیه الکترونیک مدل‌های قدیمی‌تر گاز کروماتوگرافی و اسیلوسکوپ‌های موجود در آزمایشگاه را تا حدود زیادی تحت تأثیر قرار می‌دهد. تبدیل متان به فرآورده‌های با ارزش برتر از متان در یک مرحله با صرف انرژی کمتر بی‌شک چالشی جهانی است که روش‌های پلاسمایی نیز پتانسیل آن را دارند تا مثل تولید ازون که بیش از صد سال است که تولید صنعتی آن با روش تخلیه الکتریکی در هوا شروع شده است مشکل را به طور نسبی حل کند.

منابع

1. Jun Liu, C., Marafee, A., Hill, B., Mallinson, R. and Lobban, L., *Ind.Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3295-3301.
2. Jun Liu, C., Mallinson, R. and Lobban, L., *Applied Catalysis A: General*, 178(1999)17-27.

3. Marafee, A., Jun liu, C., Xu, Gen., Mallinson, R., and Lobban, L., *Ind.Eng. Chem. Res.* 36(1997) 632-637.
4. Jun, Liu C., Mallinson, R. and Lobban, L., *Journal of Catalysis*, 179(1998)326- 334.
5. Thanyachotpaiboon, k., Chavadej, S., Caldwell, T.A., Lobban, L. and Mallinson, R.G., *AIChE Journal*, 44 (1998) 2252-2257.
6. Eliasson, B., Liu, C., and Kogelschatz, U., *Ind.Eng.Chem.Res.* 39 (2000)1221-1227.
7. Zhou, L.M., Xue, B., Kogelschatz, U. and Eliasson, B., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*.18(1998) 375-395.
8. Eliasson, B., Kogelschatz, U., Xue, B., and Li-Ming, Zhou. *Ind.Eng.Chem.Res.* 37(1987) 3350-3357.
9. Jiang, Tao, Liu, Yang, Lio, Chang – jun, Gen – hui, Xu., Eliason, B. and Xue, B., *Catalysis Today* 72 (2002) 229-235.
10. M.A.Khodagholi, N.Seyed Matin, *J.Sci.Teacher Training University* Vol.3 No.2(2003)215-228, summer.
11. M.A.Khodagholi, N.Seyed Matin, *Journal of Sciences, Islamic Azad University* Vol.14, No.52 Summer (2004).
12. Shuliag Yao, Ejimi Suzuki, Akira Nakayama, *Thin Solid Films* 390 pp 165-169 (2001). 13. Mamoru Okumoto, Akira Mizuno, *Catalysis Today*. 71(2001) 210-217.
14. S.L.Yao, E.Suzuki, N. Meng, and A. Nakayama, *Energy and Fuels*. 15(2001) 1300-1303.