

بکارگیری زئولیت طبیعی فعال شده با اسید کلریدریک در سنتز نانوکاتالیست Cu/Clinoptilolite-CeO₂ برای اکسیداسیون ترکیبات فرار آلی موجود در هوای آلوده در دمای پایین

لیلا یوسفی^۱، محمد حقیقی^{۲*}، سمیه الهیاری^۳، رضا شکرانی^۴

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

نانوکاتالیست های Cu/CeO₂-clinoptilolite حاوی ۵،۱۰ و ۱۵٪ مس با استفاده از روش سونوشیمی سنتز شد و با آنالیز های BET، XRD، FTIR و FESEM تعیین خصوصیات گردید. نتایج آنالیز ها نشان داد با افزایش مقدار فاز فعال سطح ویژه کاتالیست افزایش یافته و مورفولوژی آن متخلخل و زبر میشود. اما در مقابل توزیع فاز فعال و گروههای عاملی از تغییر مقدار مس تاثیر نمیپذیرند. نتایج اکسیداسیون هوای آلوده به تولوئن با استفاده از این کاتالیست ها در محدوده دمایی ۳۵۰-۱۵۰ °C و محدوده غلظت خوراک ppm ۳۰۰۰-۱۰۰۰ نشان داد نانوکاتالیست Cu/CeO₂-clinoptilolite ۱۵٪ از دیگر کاتالیست های مطالعه شده در حذف تولوئن فعال تر است. برخلاف دما که تاثیر مثبتی در عملکرد کاتالیست دارد و بیشترین حذف تولوئن در بالاترین دمای مورد مطالعه مشاهده میشود، افزایش غلظت خوراک منجر به کاهش کارایی آن میشود. علاوه بر این آزمون پایداری کاتالیست Cu/CeO₂-clinoptilolite نشان داد این کاتالیست در محیط واکنش پایدار است و میزان تبدیل اولیه خود را به خوبی حفظ میکند.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، Cu/Clinoptilolite-CeO₂، زئولیت طبیعی، فعال سازی با اسید، ترکیبات فرار آلی، اکسیداسیون.

۱- مقدمه

از مهمترین ترکیبات فرار آلی (VOC) بنزن و مشتقات آن مانند تولوئن هستند. برای حذف تولوئن از پسماند های گازی کارخانه ها میتوان از روشهای تخریبی یا بازیابی استفاده کرد. در روشهای بازیابی که عمدتاً فیزیکی هستند تولوئن بازیابی شده ولی از بین نمیرود. در روشهای تخریبی ماده فرار آلی کاملاً حذف شده یا به ماده کم ضرر دیگری تبدیل میشود. یکی از روشهای تخریبی اکسیداسیون کاتالیستی است که به کمک آن ماده فرار آلی پس از عبور از یک مبدل حرارتی از یک بستر کاتالیستی نیز عبور میکند. کاتالیست محدوده دمایی را پایین آورده و از این طریق کمک شایانی در ذخیره انرژی و سرمایه مینماید [۱، ۲]. کاتالیست های این فرآیند به دو دسته تقسیم میشوند: فلزات با ارزش و اکسید فلزات واسطه. اکسید فلزات واسطه ارزان و فراوان هستند و در برابر بسیاری از سموم شیمیایی مقاومند. علاوه بر فاز فعال پایه نیز نقش مهمی در فرایند اکسیداسیون کاتالیستی ایفا میکند. زئولیت ها بویژه زئولیت های طبیعی یکی از مواد مناسب برای حذف مواد فرار آلی هستند. زئولیت ها به دلیل ساختار متخلخل خود امکان جذب و ذخیره ماده فرار آلی را برای واکنش کاتالیستی افزایش میدهند [۳]. یکی دیگر از پایه های کاتالیستی موثر سریا است. سریا به دلیل خواص اکسایشی و کاهش خود و همچنین امکان ذخیره

۱- کارشناس مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

اکسیژن مورد نیاز برای واکنش کاربرد بسیاری در حذف مواد فرار آلی دارد. یک روش مرسوم برای سنتز کاتالیستهای فلزات واسطه بر روی پایه ترکیبی سریا- زئولیت طبیعی روش تلقیح است اما عدم توانایی در کنترل اندازه ذرات و توزیع آنها بر روی پایه از عیوب اصلی این روش است. در روش سونوشیمی فلز واسطه در حین سنتز بر روی پایه توزیع می یابد. در اثر تنش که مایع تحت تابش اولتراسوند تحمل میکند دما و فشار محلی بالا رفته و سرعت هسته زایی به شدت افزایش می یابد. در سرعت هسته زایی زیاد رشد ذره به صورت محدود انجام شده و اندازه ذرات به صورت کنترل شده کوچک باقی مانده و توزیع مناسبی برقرار میکنند [۴، ۵]. در این مقاله در ادامه کارهای انجام شده در زمینه حذف VOC ها در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست دانشگاه صنعتی سهند [۶-۸] کاتالیست مس بر روی پایه سریا-کلینوپتیلولیت به کمک روش سونوشیمی توزیع یافته و تاثیر در صدهای مختلف مس بر خواص ساختاری کاتالیست بررسی میشود. علاوه بر این درصدهای مختلف مس در اکسیداسیون کاتالیستی تولوئن به کار گرفته شده و تاثیر دما و غلظت تولوئن بر عملکرد آن بررسی میشود. در پایان آزمون پایداری نیز در محیط واکنش انجام میشود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

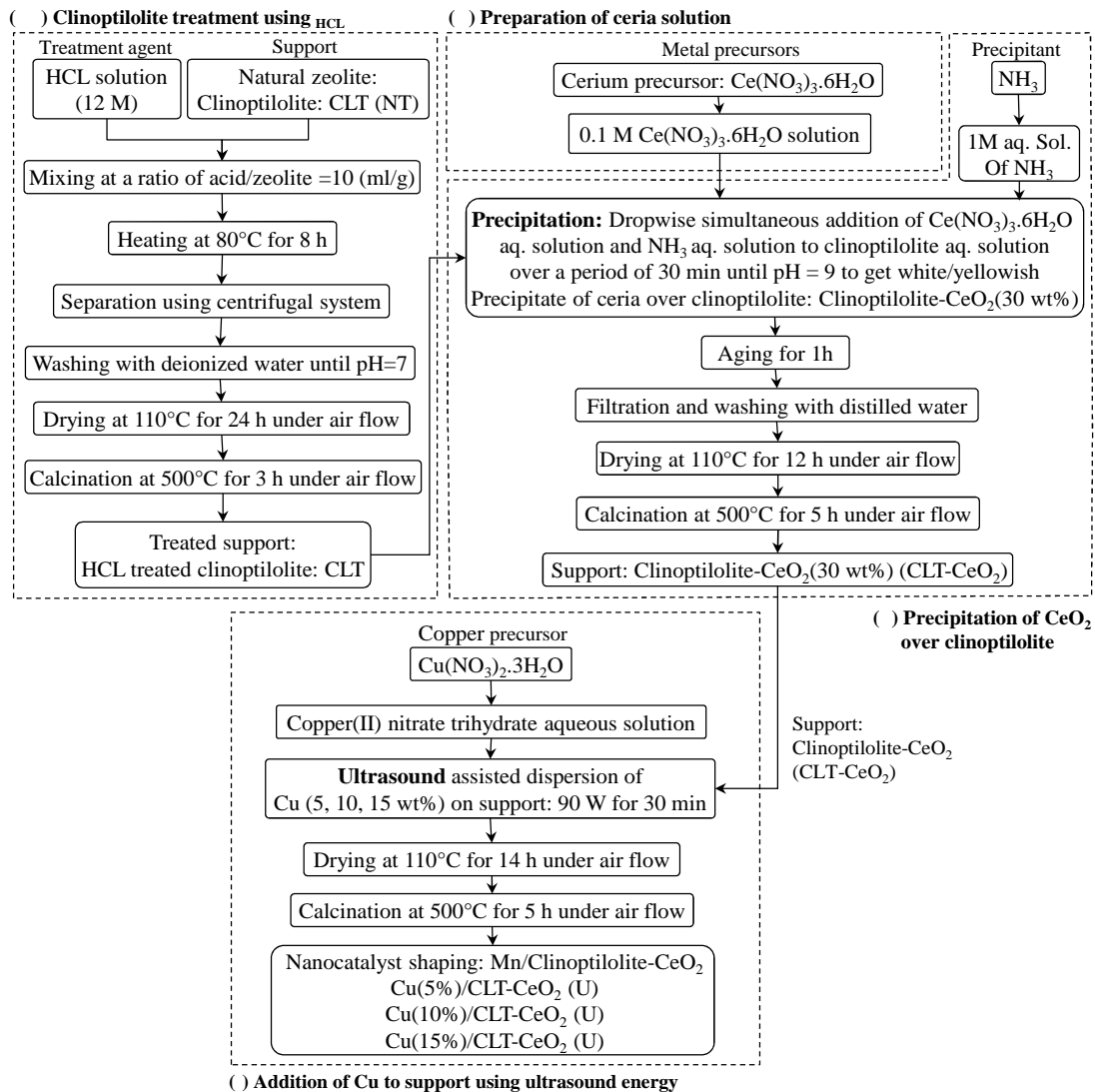
کلینوپتیلولیت میانه به عنوان بخشی از پایه، نیترات سریم به عنوان ماده آغازین سریا و نیترات نیکل به عنوان ماده آغازین فاز فعال مورد استفاده قرار گرفتند. محلول آمونیاک به عنوان رسوب دهنده، اسید کلریدریک به عنوان فرآوری کننده ساختار کلینوپتیلولیت و تولوئن به عنوان ماده فرار آلی از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچگونه فرآوری مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش سنتز

کلینوپتیلولیت طبیعی با استفاده از محلول ۱۲ مولار اسید کلریدریک با نسبت اسید به زئولیت ۱۰ ml/g در دمای °C ۸۰ به مدت ۸ ساعت فرآوری شد. دوغاب حاصله فیلتر شده و جامد بدست آمده آنقدر با آب شست و شو داده شد تا pH=۷ بدست آید. پس از خشک کردن و کلسینه کردن طبق شرایطی که در شکل ۱ توضیح داده شده است ماده حاصله تحت رسوب ذرات سریم قرار گرفت. بدین منظور محلول ۰/۱ مولار نیترات سریم به کمک محلول ۱ مولار آمونیاک بر روی محلول کلینوپتیلولیت فرآوری شده رسوب داده شد. محدوده pH=۹ و زمان رسوب دهی ۳۰ دقیقه بود. پس از پیر سازی، خشک کردن و کلسیناسیون پایه ترکیبی سریا-کلینوپتیلولیت بدست آمد. در مرحله سوم نمک نیترات نیکل با درصدهای مختلف بر روی پایه ترکیبی به کمک روش سونوشیمی تلقیح یافت. مدت تابش امواج ۳۰ دقیقه و توان اولتراسوند ۹۰ وات بود. خشک کردن در دمای °C ۱۱۰ به مدت ۱۴ ساعت انجام شد و زمان کلسیناسیون ۵ ساعت و در دمای °C ۵۰۰ بود.

۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

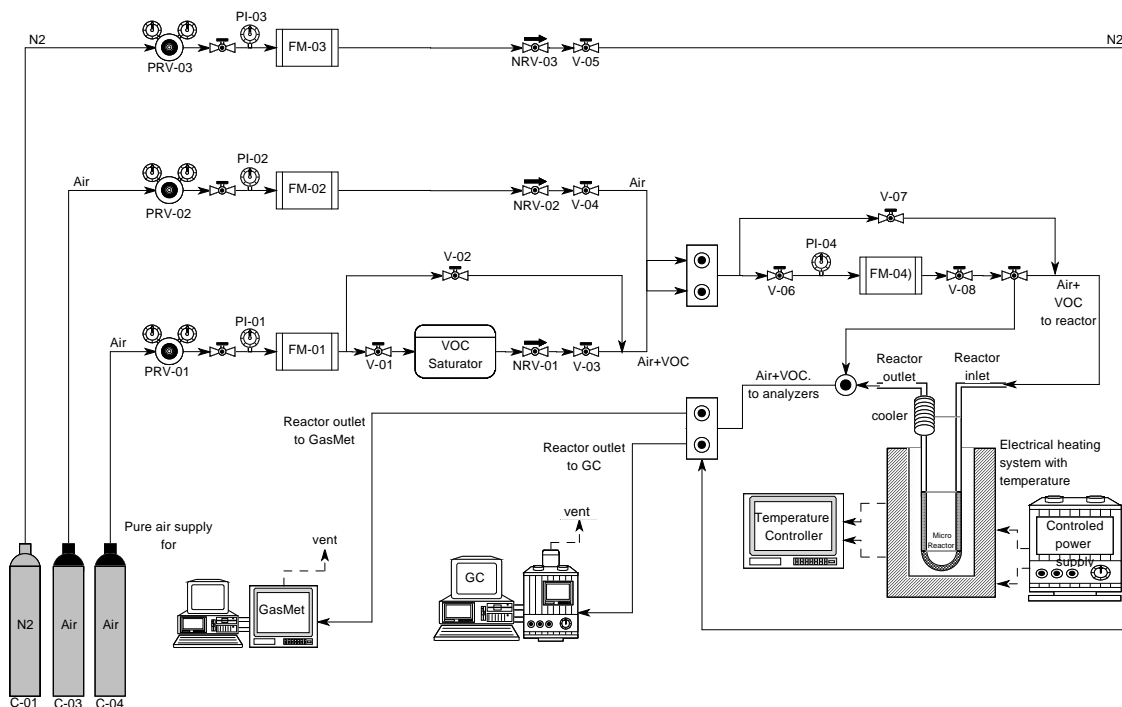
ساختار کریستالی کاتالیست Cu/CeO₂-clinoptilolite با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD در دیفرکتومتر (SIMENS-D500) با سرعت روبشی ° S⁻¹ ۰/۴ با ۲θ در محدوده ° ۷۰-۵ با استفاده از تشعشع CuK با طول موج ۰.۱۵۴۱۷۸ nm انجام شده است. مساحت سطح پایه و نانوکاتالیست سنتز شده به روش جذب و دفع سطحی نیتروژن در دمای °C ۱۹۶- تخمین زده شده است. این کار با استفاده از دستگاه BET-Quantachrome2000 انجام گرفت. مورفولوژی سطح نانوکاتالیست از طریق آنالیز FESEM، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی- انتشار فیلد مدل HITACHI 4160 مورد بررسی قرار گرفته است. جهت شناسایی مواد آلی و تعیین گروههای عاملی موجود در سطح، جذب مادون قرمز (FTIR) نمونهها با استفاده از طیفسنج Unicam4600 انجام گرفت.



شکل ۱- سنتز نانوکاتالیست با $Cu/Clinoptilolite-CeO_2$ با بکارگیری ژئولیت طبیعی فعال شده با اسید کلریدریک جهت استفاده در اکسیداسیون ترکیبات فرار آلی موجود در هوای آلوده در دمای پایین.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستها

شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سریا جهت اکسیداسیون کامل تولوئن در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی را نشان میدهد. واکنش اکسایش در راکتور U شکل پیرکس با قطر داخلی ۶ میلیمتر انجام شد. برای تولید هوای آلوده به تولوئن از یک اشباع کننده استفاده شد. هوای خالص وارد اشباع کننده شده و با حمل مقدار معینی از تولوئن مایع هوای آلوده مورد نیاز برای آزمایش را فراهم کرد. راکتور داخل یک کوره الکتریکی قرار داشت که دمای مورد نیاز برای واکنش ($350^{\circ}C - 150^{\circ}C$) را فراهم میکرد. قبل از انجام واکنش کاتالیست ها در دمای $120^{\circ}C$ گرم شدند تا امکان جذب تولوئن به حداقل برسد. مقدار کاتالیست در راکتور ۰/۵ گرم و دبی هوای آلوده ورودی ۷۰ ml/min بود. مقدار WHSV ۶۰۰۰ و غلظت تولوئن از ۱۰۰۰ ppm تا ۳۰۰۰ ppm متغیر بود. نتایج واکنش با استفاده از کروماتوگرافی گازی مجهز به ستون Plot-U و دکتور FID ارزیابی گردید.



شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{Cu/Clinoptilolite-CeO}_2$ سنتزی با بکارگیری ژئولیت طبیعی فعال شده با اسید کلریدریک جهت استفاده در اکسیداسیون ترکیبات فرار آلی موجود در هوای آلوده در دمای پایین.

۳- نتایج و بحث

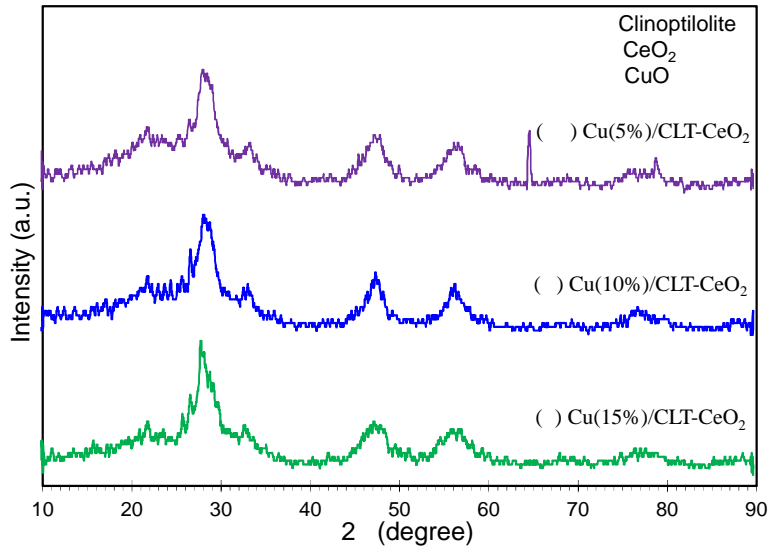
۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

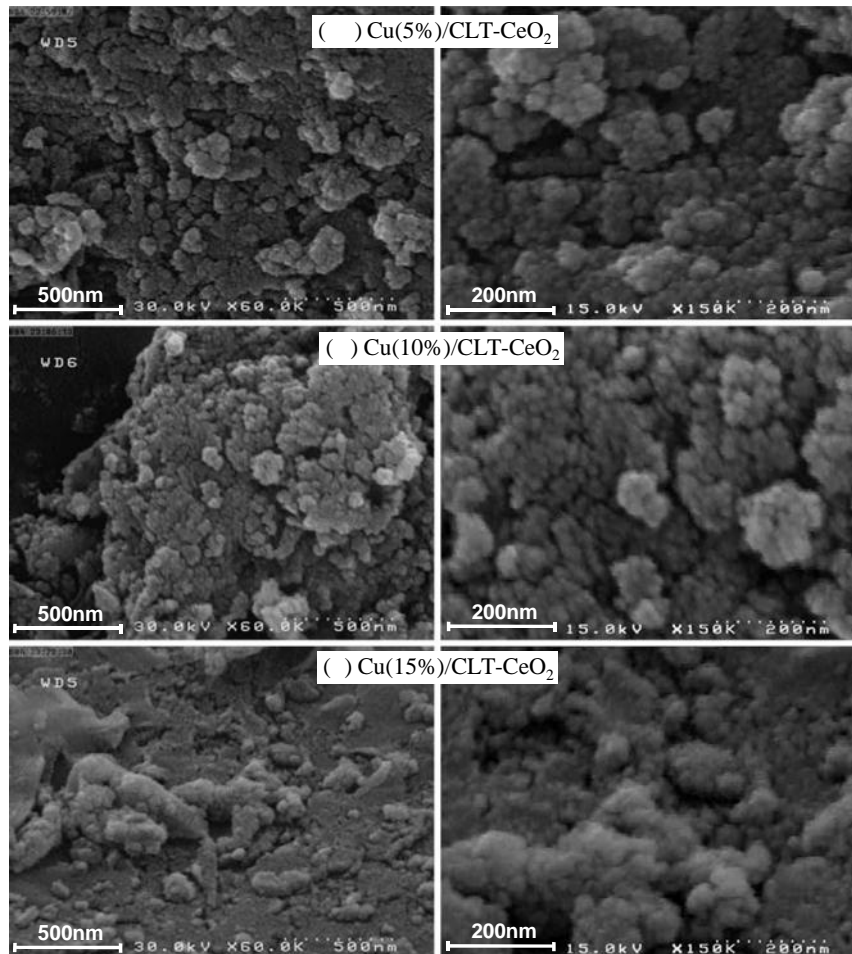
شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز XRD را برای کاتالیست های $\text{Cu/Clinoptilolite-CeO}_2$ با ترکیب درصد های مختلف مس ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪ را نشان می دهد. این تصاویر حاکی از آن است که با افزایش فلز فعال هیچگونه پیکی که نمایانگر کریستال های مس باشد دیده نشده است که به پراکندگی خوب فاز فعال بر روی پایه مربوط است. ۳۳.۲، ۲۸.۸، ۴۷.۷ مربوط به اکسید سریم سنتز شده می باشد. پیک های پهن و ضعیف در این ناحیه بیانگر وجود ساختار نسبتاً آمورف سریا هستند. با توجه به شکل، در ۹.۸، ۱۱.۲، ۲۲.۴، ۲۲.۷، ۲۶.۱، ۲۸.۲، ۳۰.۰، ۳۲.۰ = ۲ پیک های مربوط به کلینوپتیلولیت می باشد پهن و بسیار ضعیف هستند که این امر به دلیل اسید شویی کلینوپتیلولیت بوده که باعث از بین رفتن ساختار کریستالی آن شده است. بعلاوه در نمودارهای بدست آمده هیچ پیکی که نمایانگر نا خالصی در ترکیبات مورد استفاده باشد مشاهده نشده است.

۳-۱-۲ آنالیز FESEM

تصاویر FESEM کاتالیست های $\text{Cu/Clinoptilolite-CeO}_2$ با مقادیر مختلف مس در شکل ۴ نشان داده شده است. ذرات در هر سه کاتالیست کروی و کوچک بوده و کاملاً در محدوده نانو مواد قرار میگیرند. به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات که از آثار روش سونوشیمی است میل به تشکیل کلوخه زیاد بوده و در هر سه کاتالیست کلوخه هایی از ذرات مشاهده میشود. در کاتالیست ۱۵٪ مس مورفولوژی کاتالیست تخت است و به نظر میرسد تقابل خوبی بین ذرات وجود دارد. علاوه بر این ساختار متخلخل تری نسبت به دو کاتالیست دیگر به وجود آمده است. به نظر میرسد کاتالیست فوق سطح زبری دارد در حالیکه سطح کاتالیست های ۵٪ و ۱۰٪ نسبتاً هموار است.



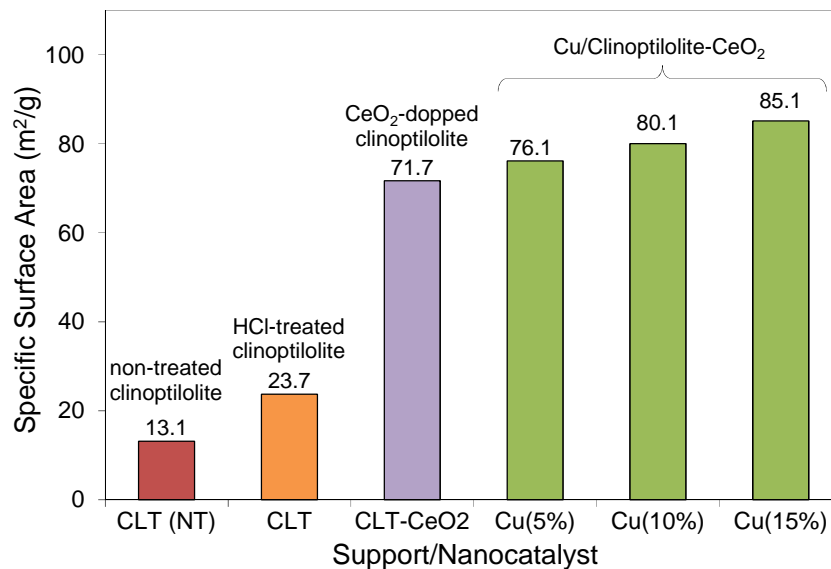
شکل ۳- کریستالوگرافی نانوکاتالیستهای $\text{Cu/Clinoptilolite-CeO}_2$ سنتزی با بکارگیری زئولیت طبیعی فعال شده با اسید کلریدریک.



شکل ۴- مورفولوژی نانوکاتالیستهای $\text{Cu/Clinoptilolite-CeO}_2$ سنتزی با بکارگیری زئولیت طبیعی فعال شده با اسید کلریدریک.

۳-۱-۳- آنالیز BET

نتایج آنالیز BET در شکل ۵ نشان داده شده است. کلینوپتیلولیت سطح کمی معادل با $13 \text{ m}^2/\text{gr}$ دارد اما با اسید شویی سطح ویژه آن افزایش یافته که نشان دهنده تاثیر اسید بر ایجاد خلل و فرج در ساختار زئولیت است. همانطور که نتایج XRD نشان داد کلینوپتیلولیت پس از اسید شویی ساختار کریستالی خود را از دست داده است که این مسئله در افزایش سطح مخصوص آن اثر شگرفی دارد. با رسوب سریا بر زئولیت فرآوری شده سطح ویژه بسیار زیاد شده است که این مسئله به دلیل ذرات بسیار کوچک و آمورف سریا و همچنین حضور رسوب دهنده آمونیاک است که در حین سنتز به ایجاد خلل فرج و افزایش سطح ویژه منجر شده است. با افزودن مس به پایه ترکیبی انتظار میرفت که مقدار سطح ویژه کاهش یابد اما بر خلاف انتظار این مقدار افزایش یافت. این امر به دلیل ذرات بسیار کوچک و آمورف نیکل و همچنین تاثیر امواج اولتراسوند است. در اثر سونوشیمی پایه کاتالیست نیز تحت تاثیر قرار گرفته و در نتیجه سطح ویژه کاتالیست افزایش یافته است. با افزایش مقدار نیکل سطح ویژه بیشتری نیز مشاهده شده است. این نتیجه با آنچه در FESEM مشاهده شد کاملاً در تطابق است. ساختار کاتالیست ۱۵٪ مس متخلخل تر و سطح آن زیر تر از دیگر کاتالیست ها بود که این امر در افزایش سطح مخصوص آن موثر است.



شکل ۵- سطح مخصوص نانوکاتالیستهای Cu/Clinoptilolite-CeO₂ سنتزی با بکارگیری زئولیت طبیعی فعال شده با اسید کلریدریک.

۳-۱-۴- آنالیز FTIR

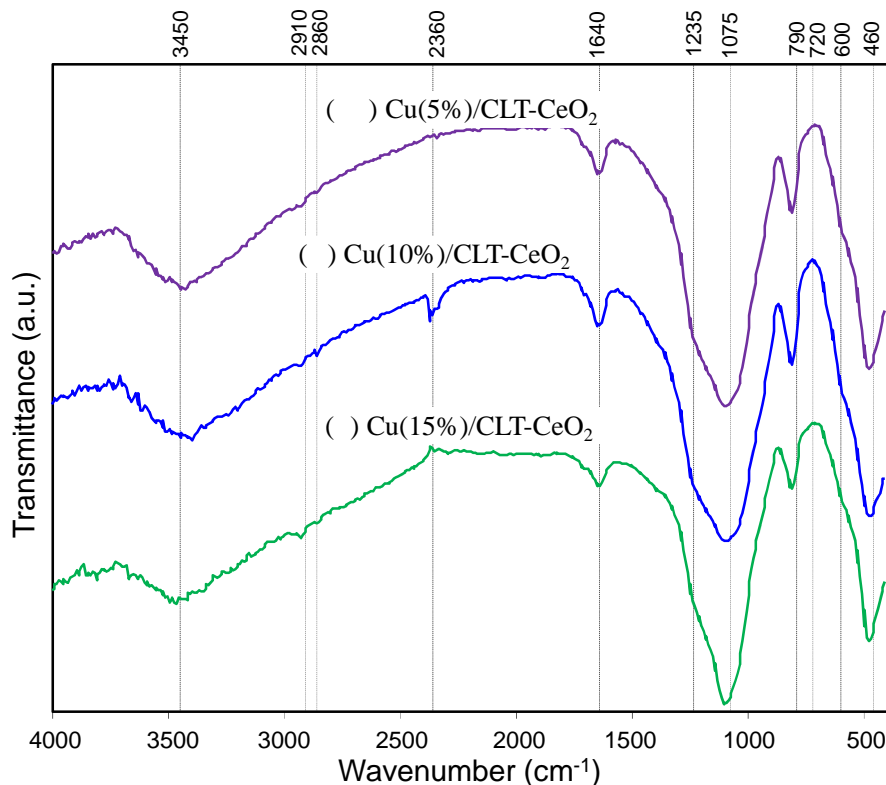
آنالیز گروههای عاملی روی سطح کاتالیست های Cu/Clinoptilolite-CeO₂ در شکل ۶ نشان داده شده است. پیکهای 1640 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} مربوط به آبهای جذب شده بر روی زئولیت هستند که در هر سه کاتالیست مشابه است [۹-۱۱]. این امر نشان میدهد تغییر مقدار مس در جذب آب توسط پایه تاثیر گذار نیست. پیکهای زیر 1000 cm^{-1} مربوط به اکسیدهای فلزی هستند که در هر سه کاتالیست مشابه است. این مسئله در XRD نیز مشاهده شده بود.

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Cu/Clinoptilolite-CeO₂ در اکسیداسیون ترکیبات فرار آلی

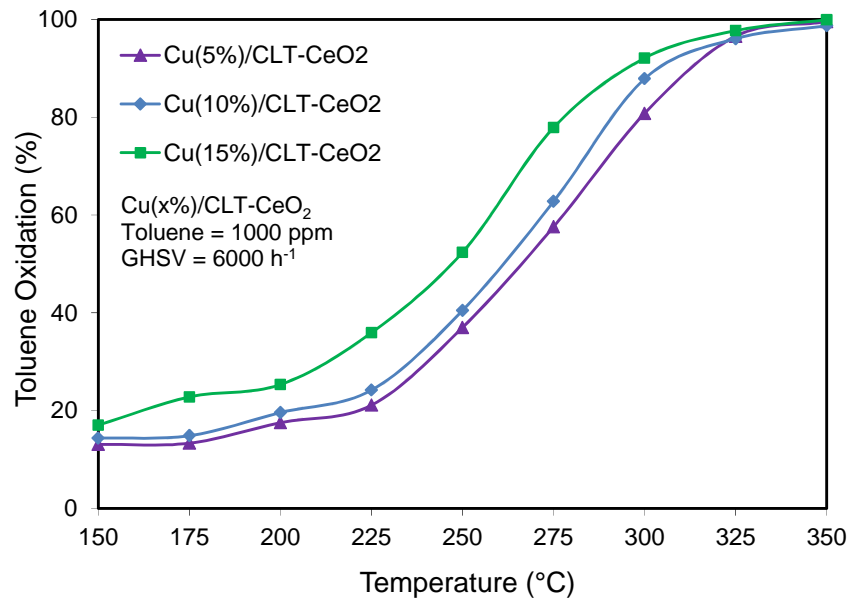
شکل ۷ تاثیر دما را بر عملکرد کاتالیست های Cu/CeO₂-clinoptilolite با درص های مختلف مس نشان میدهد. در دماهای پایین و دماهای بالا عملکرد سه کاتالیست مشابه است. این امر نشان میدهد در دماهای بالا و پایین اتفاقی غیر اکسیداسیون کاتالیستی اتفاق میافتد. احتمالاً در دماهای پایین آنچه به عنوان حذف تولوئن برداشت شده است تنها حذف

فیزیکی از طریق جذب است و آنچه در دماهای بالا مشاهده شده است تجزیه حرارتی تولوئن است که در فاز گازی اتفاق می افتد و سایتهای کاتالیستی و نوع آنها در این محدوده های دمایی چندان تاثیر گذار نیستند. دما تاثیر مثبتی بر حذف تولوئن دارد. در دمای 150°C درصد حذف تولوئن به طور متوسط 15% است در حالیکه با افزایش دما این مقدار افزایش یافته و در دمای 350°C به 100% میرسد. افزایش مقدار فاز فعال مس موجب افزایش مقدار حذف تولوئن میشود. با افزایش مقدار فلز فعال سایتهای انجام واکنش افزایش می یابد لذا عملکرد کاتالیست نیز بهبود پیدا میکند. افزایش عملکرد کاتالیست بویژه وقتی درصد فاز فعال از 10% به 15% تغییر میکند بیشتر محسوس است. این مشاهده با استفاده از نتایج BET و FESEM کاتالیست 15% مس به راحتی قابل تفسیر است. کاتالیست 15% مس علاوه بر داشتن تعداد زیادتر فاز فعال سطح ویژه زیادی داشته و ساختار متخلخل و خشنی دارد که دسترسی تولوئن به مس را افزایش میدهد.

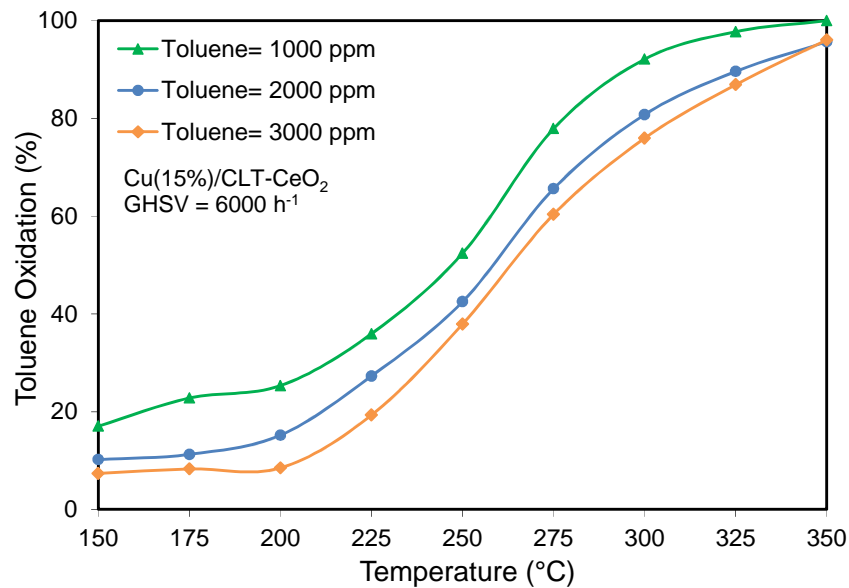
شکل ۸ تاثیر غلظت های مختلف خوراک ورودی را بر عملکرد کاتالیست $\text{Cu/CeO}_2\text{-clinoptilolite}$ نشان میدهد. افزایش مقدار تولوئن در خوراک ورودی مقدار عملکرد کاتالیست را کاهش میدهد. دلیل این امر توانایی محدود هر کاتالیست برای حذف مقدار معینی تولوئن است. با افزایش مقدار تولوئن در حالیکه توانایی کاتالیست ثابت مانده است مقدار زیادی تولوئن تبدیل نیافته باقی میماند که در نتیجه درصد حذف تولوئن را کاهش میدهد. از طرفی مقدار زیاد تولوئن روی سطح کاتالیست را پوشانده و دسترسی به مس را برای سایر تولوئنها جذب شده مشکل میکند لذا کارایی کاتالیست کاهش می یابد.



شکل ۶- آنالیز FTIR نانو کاتالیستهای $\text{Cu/Clinoptilolite-CeO}_2$ سنتزی با بکارگیری ژئولیت طبیعی فعال شده با اسید کلریدریک.

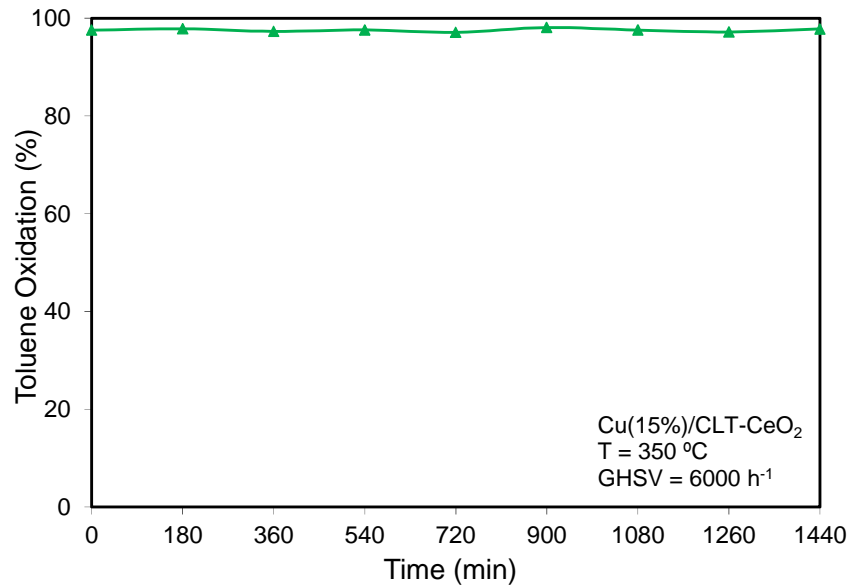


شکل ۷- اکسیداسیون ترکیبات فرار آلی روی نانوکاتالیست Cu/Clinoptilolite-CeO₂ در دماهای مختلف.



شکل ۸- عملکرد نانوکاتالیست Cu/Clinoptilolite-CeO₂ در غلظتهای مختلف برای اکسیداسیون ترکیبات فرار آلی.

نتایج آزمون پایداری کاتالیست Cu/CeO₂-clinoptilolite در شکل ۹ نشان داده شده است. این کاتالیست پایداری خوبی در محیط واکنش دارد. دلایل عمده ناپایداری کاتالیستهای واکنش اکسیداسیون کاتالیستی مواد فرار آلی، سینتر شدن جزء فعال یا مسموم شدن سایتهای فعال با مواد آلاینده است. استفاده از فلزات واسطه احتمال مسموم شدن سایتهای فعال را کاهش داده و از طرفی استفاده از روش سونوشیمی برای توزیع فلز مس احتمال سینتر شدن را کاهش میدهد.



شکل ۹- پایداری نانوکاتالیست Cu/Clinoptilolite-CeO₂ در اکسیداسیون ترکیبات فرار آلی موجود در هوای آلوده در دمای پایین.

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از اکسیداسیون تولوئن با استفاده از کاتالیست های Cu/CeO₂-clinoptilolite %۱۵ و ۱۰ و ۵ را میتوان در چند جمله خلاصه کرد:

- با افزایش مقدار فلز فعال، توزیع مناسب مس بر روی پایه تحت تاثیر قرار نگرفته است که دلیل این امر روش سنتز سونوشیمی و توانایی آن در توزیع اجزاء فاز فعال حتی در درصد های بالا است.
- سطح ویژه بیشتر و ساختار متخلخل تر و زبر تری که در مقدار مس ۱۵٪ مشاهده شد عملکرد این کاتالیست را در حذف تولوئن افزایش داد.
- با افزایش مقدار تولوئن در خوراک توانایی کاتالیست Cu/CeO₂-clinoptilolite در حذف تولوئن کاهش یافت.
- کاتالیست Cu/CeO₂-clinoptilolite به دلیل ساختار مناسب که ناشی از کاربرد مواد و روش سنتز مناسب است در محیط واکنش پایداری خوبی دارد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می نمایند.

مراجع

- 1- Shim, W.G. and Kim, S.C., "Heterogeneous adsorption and catalytic oxidation of benzene, toluene and xylene over spent and chemically regenerated platinum catalyst supported on activated carbon", Applied Surface Science, 256, pp. 5566-5571, 2010.
- 2- Takashima, H., Karches, M., and Kanno, Y., "Catalytic decomposition of trichloroethylene over Pt-/Ni-catalyst under microwave heating", Applied Surface Science, 254, pp. 2023-2030, 2008.
- 3- Armbruster, T., "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research", Vol. Volume 135, Elsevier, 2001.



- 4- Suslick, K.S. and Editor-in-Chief: Robert, A.M., "Sonoluminescence and sonochemistry", Academic Press, 2003.
- 5- Suslick, K.S., Editors-in-Chief: J.A.M., and Meyer, T.J., "Sonochemistry", Pergamon, 2003.
- 6- Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., and Saedy, S., "Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs", Journal of Hazardous Materials, 186, pp. 1445-1454, 2011.
- 7- Jamalzadeh, Z., Haghghi, M., and Asgari, N., "Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pd/carbon-clinoptilolite-CeO₂ catalyst for abatement of xylene from waste gas streams at low temperature", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014.
- 8- Rahmani, F., Haghghi, M., and Estifae, P., "Synthesis and characterization of Pt/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst used for toluene abatement from waste gas streams at low temperature: Conventional vs. plasma-ultrasound hybrid synthesis methods", Microporous and Mesoporous Materials, 185, pp. 213-223, 2014.
- 9- Allahyari, S., Haghghi, M., Ebadi, A., and Hosseinzadeh, S., "Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured CuO-ZnO-Al₂O₃ over HZSM-5: Effect of Precursor and Irradiation Power on Nanocatalyst Properties and Catalytic Performance for Direct Syngas to DME", Ultrasonics Sonochemistry, 21, pp. 663-673, 2014.
- 10- Sajjadi, S.M., Haghghi, M., Alizadeh Eslami, A., and Rahmani, F., "Hydrogen Production via CO₂-Reforming of Methane over Cu and Co Doped Ni/Al₂O₃ Nanocatalyst: Impregnation vs. Sol-Gel Method and Effect of Process Conditions and Promoter", J Sol-Gel Sci Technol, 67, pp. 601-617, 2013.
- 11- Rahemi, N., Haghghi, M., Babaluo, A.A., Fallah Jafari, M., and Khorram, S., "Conversion of CH₄/CO₂ to Syngas over Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalyst Synthesized via Plasma Assisted Co-impregnation Method: Surface Properties and Catalytic Performance", Journal of Applied Physics, 114, pp. 0943011-09430110, 2013.