

تأثیر افزودن نیکل روی خواص و عملکرد نانوکاتالیست Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سریا جهت اکسیداسیون کامل تولوئن در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی

لیلا یوسفی^۱، محمد حقیقی^۲، سمیه الهیاری^۳

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

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

فلز واسطه نیکل با درصد های مختلف با استفاده از روش سونوشیمی بر روی پایه سریا-کلینوپتیلولیت سنتز شد و خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد کاتالیستی آن در اکسیداسیون هوای آلوده به تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج خصوصیت سنجی BET، XRD، FTIR و FESEM نشان داد ذرات نیکل حتی در درصد های بالا بسیار کوچک بوده و توزیع بسیار گسترده ای بر روی پایه دارند. تغییرات عملکرد کاتالیست با افزایش مقدار نیکل چندان چشمگیر نیست مثلا در دمای ۲۲۵ °C با تغییر درصد فاز فعال از ۵٪ به ۱۰٪ و ۱۵٪ حذف تولوئن از ۳۲٪ به ۳۴٪ و ۳۵٪ به ترتیب میرسد، اما عملکرد کاتالیست با تغییر پارامتر عملیاتی مانند غلظت تولوئن بسیار تغییر میکند طوری که در دمای ۲۲۵ °C با کاهش غلظت تولوئن از ۳۰۰۰ ppm به ۲۰۰۰ ppm و ۱۰۰۰ ppm، درصد حذف تولوئن به ۱۰٪، ۲۲٪ و ۳۵٪ میرسد. با افزایش دمای عملیاتی به دلیل انجام همزمان تجزیه حرارتی و اکسیداسیون کاتالیستی حذف کامل تولوئن محقق شد. علاوه بر این کاتالیست فوق پایداری خوبی نیز در محیط واکنش از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، Ni/Clinoptilolite، سریا، تولوئن، گازهای آلوده صنعتی، اکسیداسیون.

۱- مقدمه

مواد آلی که فشار بخار بالایی در دما و فشار محیط دارند مواد فرار آلی (VOC) نام داشته و نقش مهمی در آلودگی هوا ایفا میکنند [۱]. از بین روشهای متعددی که برای حذف آنها مورد بررسی قرار گرفته است روش اکسیداسیون کاتالیستی به دلیل نیاز به دماهای کمتر عملیاتی در ذخیره انرژی موثر بوده و از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. در این روش ماده آلی فرار به صورت کامل از بین رفته و تبدیل به آب و دی اکسید کربن میشود. کاتالیستهای مرسوم برای حذف مواد فرار آلی بویژه تولوئن که به فراوانی در خروجی گازی کارخانه ها یافت میشود فلزات نجیب پایه دار هستند. عدم فراوانی، قیمت بالا و حساسیت به برخی سموم باعث شده که محققان همواره به دنبال جایگزینی برای این مواد باشند. کاتالیستهای جایگزین باید در حالیکه فعالیت بالایی دارند از این عیوب مبرا باشند. اکسید فلزات واسطه ارزان و فراوان هستند و پایداری بهتری در محیط واکنش دارند لذا در سالهای اخیر تحقیقات زیادی برای استفاده از آنها به عنوان کاتالیست واکنش اکسایش کاتالیستی انجام شده است [۲-۴]. فعالیت کم اکسید فلزات واسطه با افزایش مقدار آنها در واحد جرم کاتالیست تا اندازه ای قابل جبران است. اما افزایش مقدار فاز فعال منجر به تشکیل کلوخه شده و امکان سینترینگ را در دماهای بالا افزایش میدهد. روشهای نوینی مانند سونوشیمی وجود دارند که در توزیع فلزات فعال بسیار موفق هستند. روش سونوشیمی بر مبنای اصل کاویتاسیون تعریف میشود. کاویتاسیون تشکیل، رشد و ترکیدگی حباب ایجاد شده در محیط مایع تحت تابش اولتراسوند است [۵، ۶]. در روش

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

سونوشیمی سنتز کاتالیست نمک فلز واسطه در آب حل شده و امواج اولتراسوند در حضور پایه بر آن تابیده میشود. در حین تابش کاپتاسیون اتفاق افتاده و در اثر ترکیبگی حبابهای موجود در محیط دما و فشار محلی بسیار افزایش می یابد. در این شرایط بحرانی نمک فلزات واسطه تجزیه شده و اتمهای فلزی تشکیل میشوند که به سرعت درون حفرات پایه بی حرکت میشوند. به دلیل محیط همگن امواج اولتراسوند توزیع بسیار همگنی از فلزات فعال بر روی پایه تشکیل میشود و همچنین به دلیل سرعت هسته زایی بالا که خاص روش سونوشیمی است اندازه ذرات بسیار کوچک است. در ادامه کارهای انجام شده برای حذف مواد فرار آلی از هوای آلوده در مرکز تحقیقات رآکتور و کاتالیست دانشگاه صنعتی سهند [۷-۹]، در این مقاله فلز فعال نیکل با درصدهای مختلف به کمک روش سنتز سونوشیمی بر روی پایه قرار گرفته و تاثیرات آن بر مورفولوژی، گروههای عاملی، فازهای کریستالی و سطح ویژه کاتالیست بررسی میشود. از طرف دیگر کاتالیستهای سنتز شده در اکسیداسیون کاتالیستی هوای آلوده به تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفته و اثر دما و غلظت آلاینده بر عملکرد کاتالیست بررسی میشود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

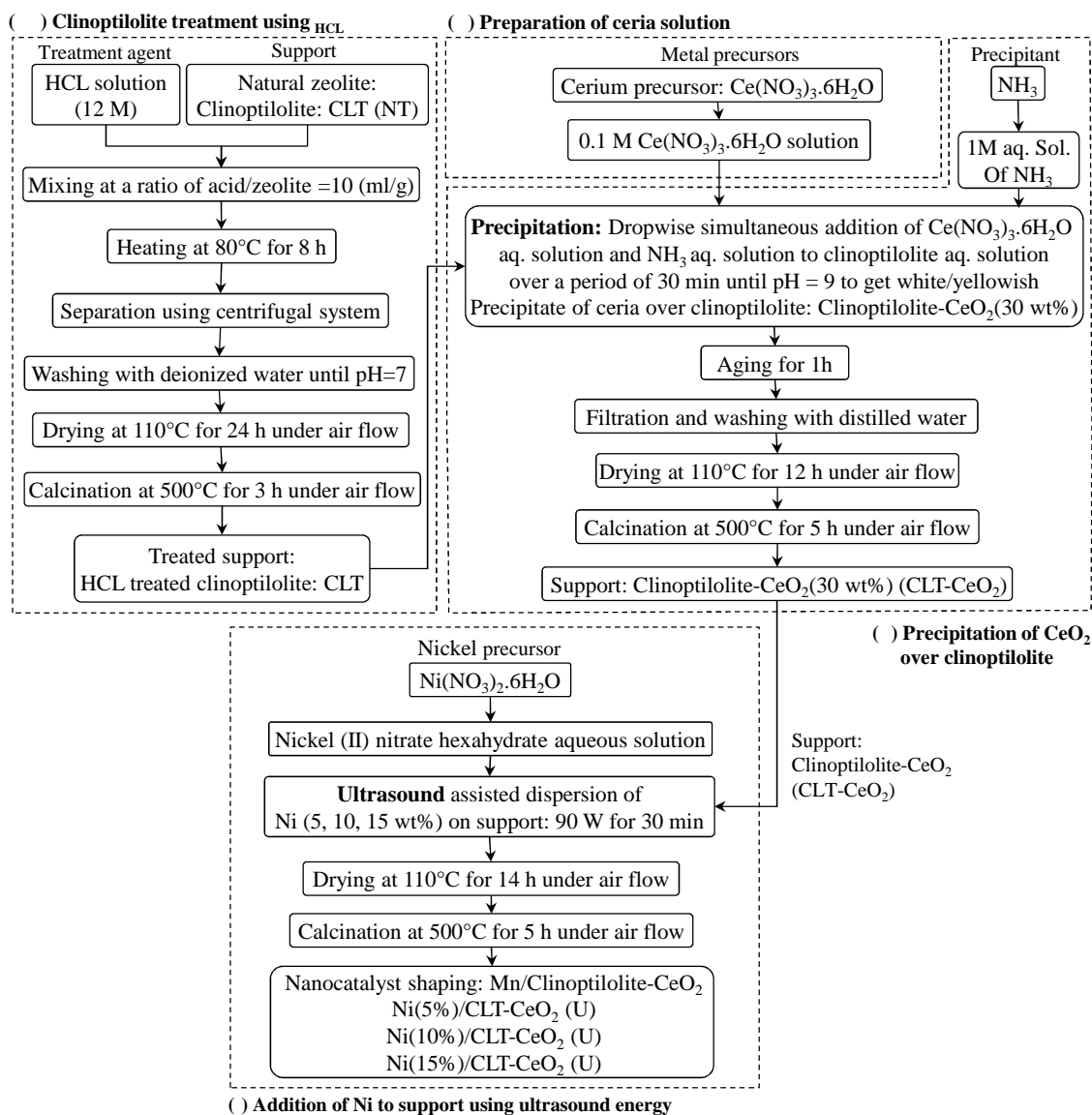
کلینوپتیلولیت میانه به عنوان بخشی از پایه، نیترات سریم به عنوان ماده آغازین سریم و نیترات نیکل به عنوان ماده آغازین فاز فعال مورد استفاده قرار گرفتند. محلول آمونیاک به عنوان رسوب دهنده، اسید کلریدریک به عنوان فرآوری کننده ساختار کلینوپتیلولیت و تولوئن به عنوان ماده فرار آلی از شرکت مرک خریداری شده و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

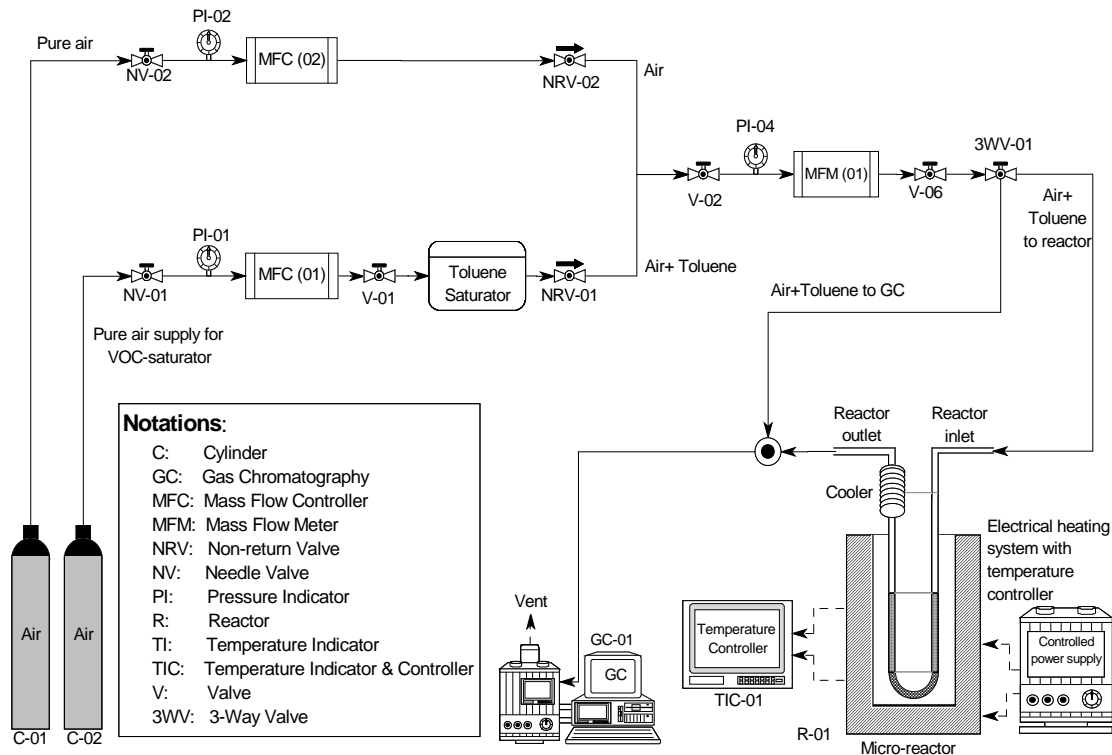
ساختار کریستالی کاتالیست Ni/CeO₂-clinoptilolite با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD در دیفرکتومتر (SIMENS-D500) با سرعت روبشی ° S⁻¹ ۰/۰۴ با ۲θ در محدوده ° ۵-۷۰ با استفاده از تشعشع CuK با طول موج nm 0.154178= انجام شده است. مساحت سطح پایه و نانوکاتالیست سنتز شده به روش جذب و دفع 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 Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سریا جهت اکسیداسیون کامل تولوئن در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی.

۴-۲- 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 (۳۵۰ °C - ۱۵۰) را فراهم میکرد. قبل از انجام واکنش کاتالیست ها در دمای ۱۲۰ °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 ۶۰۰ 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.



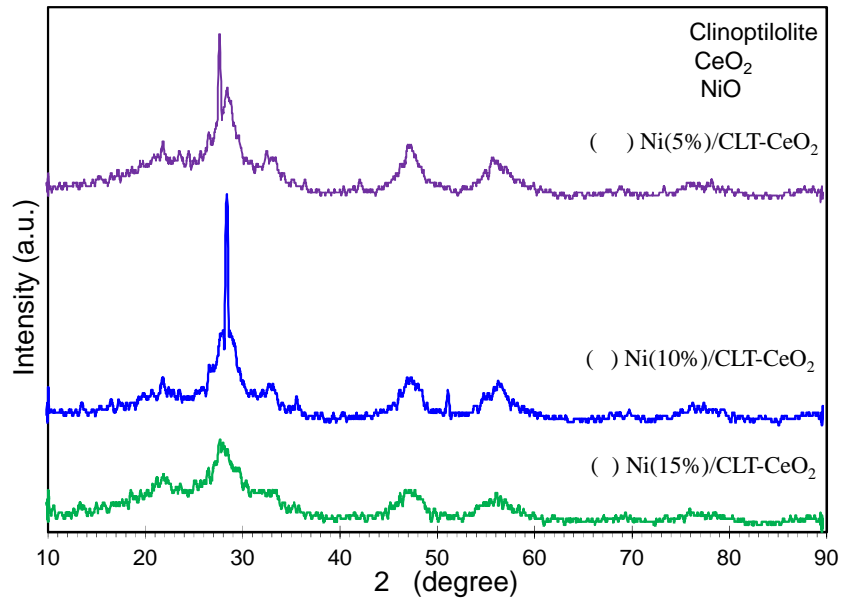
شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سریا جهت اکسیداسیون کامل تولوئن در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

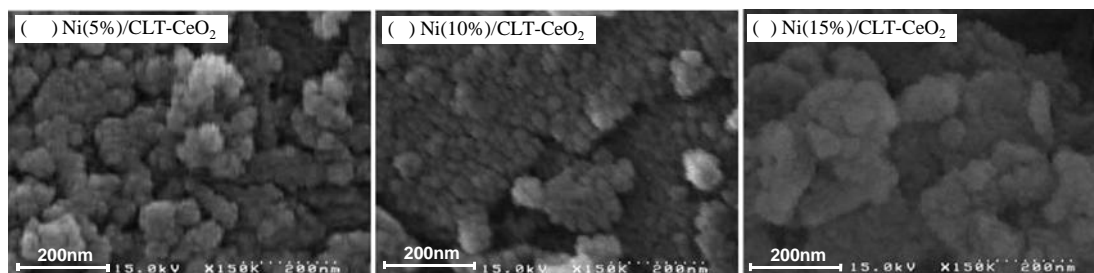
شکل ۳ نتایج XRD کاتالیست Ni/CeO₂-clinoptilolite را با درصدهای مختلف نیکل نشان میدهد. همانطور که از این شکل پیداست پیکهای مربوط به کلینوپتیلولیت شدت کمی دارند که تاثیر فرآوری با اسید را در تغییر ساختار کریستالی زنولیت نشان میدهد. پیکهای ضعیف و پهن مشاهده شده در زوایای ۲۸٫۸، ۳۳٫۲، ۴۷٫۷ طبق فایل‌های JCPDS نشان‌دهنده ذرات اکسید سریم با حالت کریستالی کم و توزیع بسیار همگن است. حالت کریستالی کم تضمین کننده تقابل خوب ذرات اکسید سریم با مواد دیگر موجود در کاتالیست است. پیکهای اکسید نیکل صرف نظر از مقدارشان در زوایای ۶۳، ۴۳٫۴، ۳۷٫۳، ۷۹٫۶، ۷۵٫۶ مشاهده نشده‌اند. این مسئله نشان میدهد ذرات نیکل آمورف و بسیار کوچک بوده که در نتیجه توزیع بسیار همگنی روی پایه دارند. این مشاهده تایید میکند روش سنتز سونوشیمی در سنتز کاتالیست‌ها با توزیع گسترده موفق بوده و حتی در درصد بالای فاز فعال نیز حالت آمورف و پراکندگی خوب ذرات نیکل تحت تاثیر قرار نگرفته است.



شکل ۳- کریستالوگرافی نانوکاتالیستهای Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سربا.

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

تصاویر FESEM کاتالیست های ۵ و ۱۰ و ۱۵٪ نیکل بر روی پایه سربا-کلینوپتیلولیت در شکل ۴ نشان داده شده است. ذرات کاتالیست در هر سه مورد بسیار کوچک بوده و سطح زبری دارند که از آثار تابش اولتراسوند است. وجود سطح زبر سطح ویژه کاتالیست را افزایش داده و محل انجام واکنش را زیاد میکند. در کاتالیست ۵٪ نیکل کلوخه های نامنظمی در ساختار مشاهده میشود. با افزایش مقدار نیکل به ۱۰٪ کلوخه ها از بین رفته و ساختار منظم و یکدست شده است. با افزایش مقدار نیکل به ۱۵٪ کلوخه ها بسیار درشت شده و مرز بین ذرات نیز مشاهده نمیشود. این مشاهده نشان میدهد در ۱۵٪ نیکل اندازه ذرات به قدری کوچک بوده که تمایل به ایجاد کلوخه افزایش یافته است.

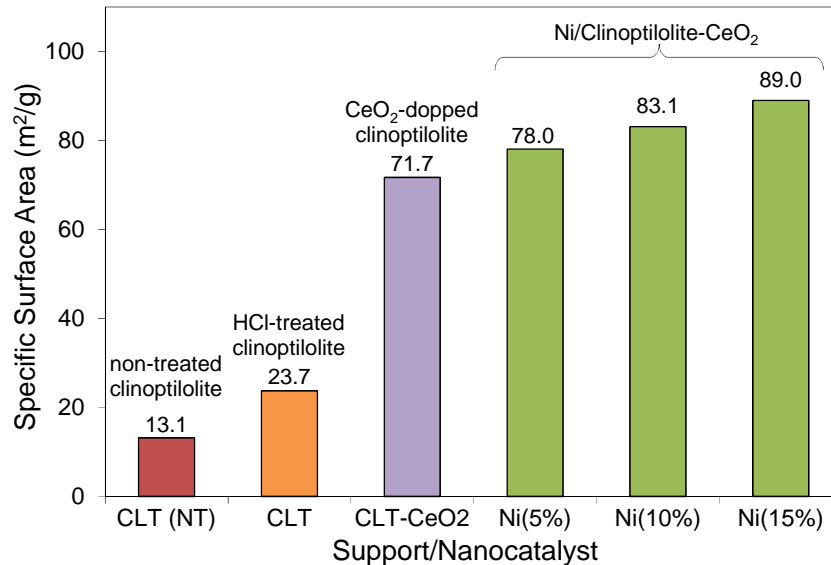


شکل ۴- مورفولوژی نانوکاتالیستهای Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سربا.

۳-۱-۳- آنالیز BET

نتایج آنالیز BET در شکل ۵ نشان داده شده است. با اسید شویی کاتالیست سطح ویژه آن افزایش یافته که نشان دهنده تاثیر اسید بر ایجاد خلل و فرج در ساختار زئولیت است. با رسوب سربا بر زئولیت فرآوری شده سطح ویژه بسیار تغییر یافته و زیاد شده است که این مسئله به دلیل ذرات بسیار کوچک سربا و همچنین حضور رسوب دهنده آمونیاک است که در حین سنتز به ایجاد خلل فرج و افزایش سطح ویژه منجر شده است. با افزودن نیکل 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.



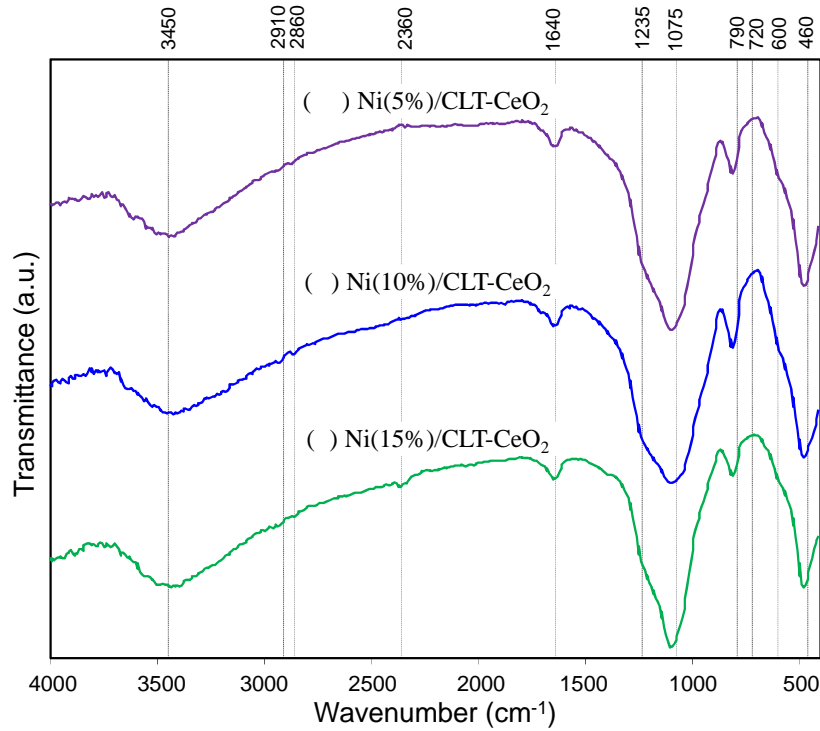
شکل ۵- سطح مخصوص نانوکاتالیستهای Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سریا.

۳-۱-۴- آنالیز FTIR

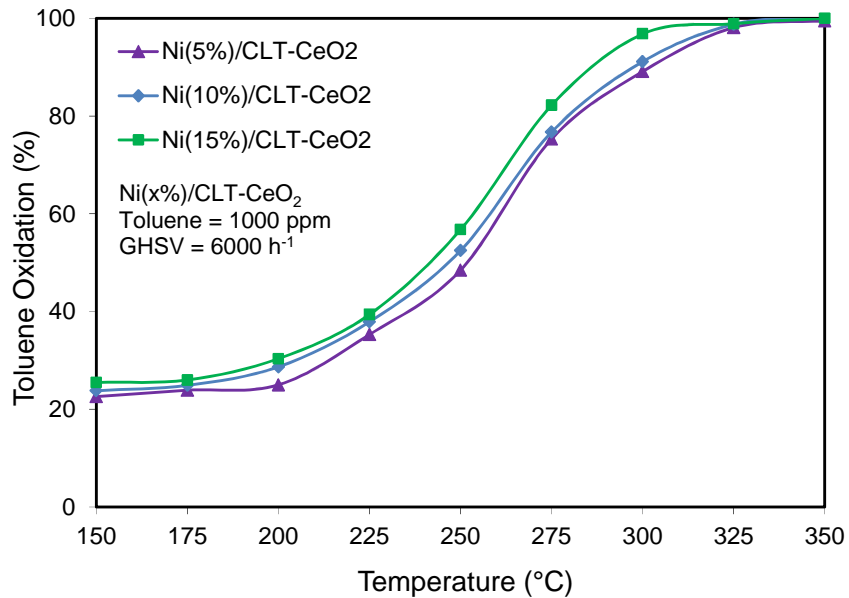
آنالیز گروههای عاملی روی سطح کاتالیست در شکل ۶ نشان داده شده است. پیکهای ناحیه زیر 1000 cm^{-1} مربوط به اکسیدهای فلزی (Ni-O, Si-O, Al-O و Ce-O) هستند که در هر سه مورد مشابه میباشند. این نتیجه با آنچه در XRD مشاهده شد در تطابق کامل است. زیرا در XRD نیز تایید شد با افزایش مقدار نیکل تغییری در فازهای اکسید سریم، اکسید نیکل و کلینوپتیلولیت مشاهده نمیشود. پیک ناحیه 1065 cm^{-1} مربوط به زئولیت بوده و بسیار به نسبت Si/Al حساس است. پیکهای ناحیه 3450 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} مربوط به مولکولهای آب هستند [۱۰-۱۳] که در هر سه مورد تغییر چندانی از خود نشان نمیدهند. این مشاهدات تایید میکند تغییر مقدار نیکل بر گروههای عاملی سطح کاتالیست تاثیری نمی گذارد.

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Ni/Clinoptilolite در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی

شکل ۷ تاثیر دما را بر عملکرد کاتالیستهای Ni/CeO₂-clinoptilolite با درصدهای مختلف نیکل نشان میدهد. در دماهای پایین و دماهای بالا عملکرد سه کاتالیست مشابه است. این امر نشان میدهد در دماهای بالا و پایین اتفاقی برای 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. در دماهای میانی درصد فاز فعال در عملکرد کاتالیست موثر بوده و با افزایش درصد فاز فعال عملکرد کاتالیست افزایش می یابد اما این تغییر چندان قابل توجه نیست. با اینکه با افزایش درصد فاز فعال سایتهای انجام واکنش افزایش می یابد اما از طرفی نیز کلوخه هایی در مورفولوژی کاتالیست ایجاد میشود. احتمالاً این کلوخه ها برخی سایتها را از دسترس خارج کرده لذا افزایش عملکرد کاتالیست آنچنان محسوس نیست.

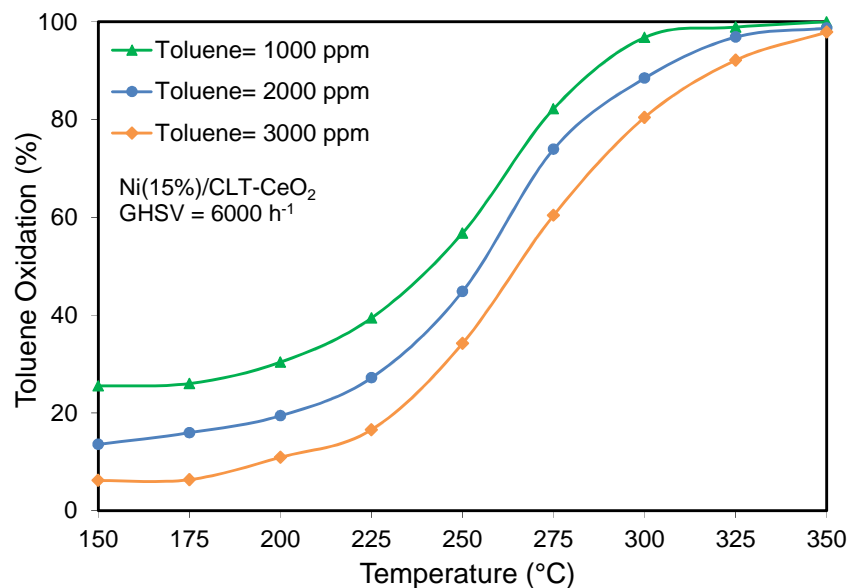


شکل ۶- آنالیز FTIR نانوکاتالیستهای Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سربا.



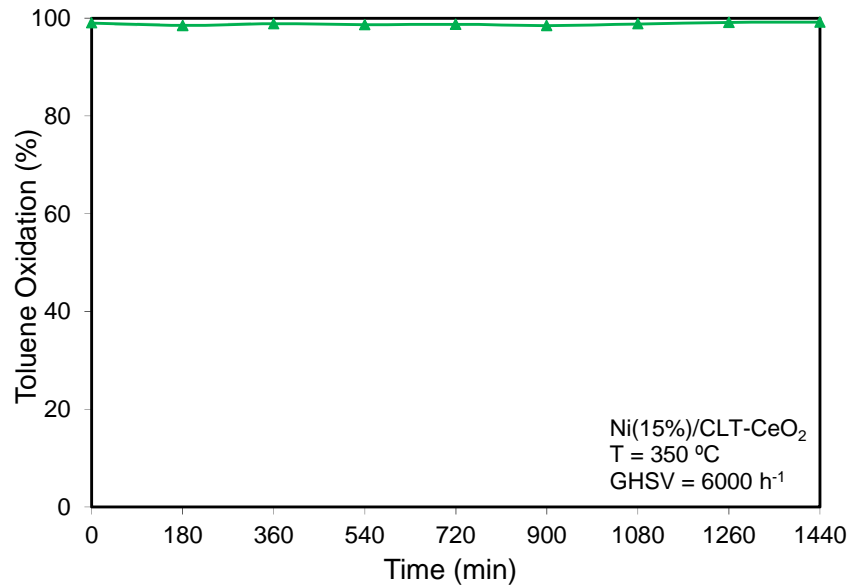
شکل ۷- مقایسه اکسیداسیون کامل تولوئن در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی روی نانوکاتالیست Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سربا در دماهای مختلف.

شکل ۸ عملکرد کاتالیست Ni/CeO₂-clinoptilolite را در غلظت های مختلف تولوئن نشان میدهد. با افزایش غلظت تولوئن کاهش چشمگیری در عملکرد کاتالیست مشاهده میشود. با افزایش غلظت تولوئن تعداد سایتهای واکنش نا کافی شده و در نتیجه عملکرد کاتالیست کاهش می یابد. از طرفی امکان مسمومیت سایتهای واکنش با تولوئن مازاد افزایش یافته در نتیجه درصد حذف تولوئن کاهش می یابد. با اینکه در دماهای بالا در هر سه غلظت خوراک ورودی ۱۰۰٪ حذف فنول اتفاق افتاده است اما در دماهای پایین عملکردها متفاوت است. با توجه به اینکه در دماهای پایین جذب بیشتر از واکنش اکسایش کاتالیستی محتمل است این شکل نشان میدهد در غلظت های بالای آلاینده امکان جذب آن کاهش می یابد. با توجه به اینکه سایتهای محدودی برای جذب تولوئن وجود دارد با افزایش غلظت تولوئن امکان اینکه کلیه تولوئن موجود بتواند در این سایتهای جذب شود کاهش می یابد. مقایسه شکلهای ۷ و ۸ نشان میدهد تغییر پارامترهای عملیاتی مانند درصد تولوئن از تغییر درصد فاز فعال نقش مهمتری را در افزایش درصد حذف تولوئن ایفا میکند.



شکل ۸- عملکرد نانو کاتالیست Ni/Clinoptilolite تقویت شده با سریا در غلظتهای مختلف برای حذف تولوئن از جریانهای گازی آلوده صنعتی.

پایداری کاتالیست Ni/CeO₂-clinoptilolite مورد تحقیق قرار گرفت و نتایج که در شکل ۹ نشان داده شده است بیان کرد که این کاتالیست پایداری خوبی در محیط واکنش دارد. دلیل این امر به توزیع مناسب فاز فعال که ناشی از تاثیرات سونوشیمی است مربوط می باشد. از طرفی حضور سریم در ساختار کاتالیست در پایدار کردن آن بسیار موثر است. اسید شویی نیز منجر به آلومینیوم زدایی از ساختار کلینوپتیلولیت میشود که در پایدار کردن و افزایش مقاومت حرارتی کاتالیست نهایی نقش مهمی ایفا میکند.



شکل ۹- پایداری نانوکاتالیست Ni/Clinoptilolite در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی.

۴- نتیجه گیری

بررسی تاثیر درصد های مختلف Ni در کاتالیست Ni/CeO₂-clinoptilolite نشان داد افزایش درصد نیکل نه تنها توزیع گسترده نیکل را تحت تاثیر قرار نداده بلکه موجب افزایش سطح ویژه نیز میشود. افزایش درصد نیکل درصد حذف تولوئن را افزایش میدهد. تغییر پارامتر عملیاتی مانند غلظت تولوئن بسیار در حذف تولوئن موثرتر است. کاتالیست Ni/CeO₂-clinoptilolite سنتز شده به روش سونوشیمی در واکنش اکسایش تولوئن پایدار بوده که به سه عامل روش سنتز مناسب، حضور سریا و کلینوپتیلولیت فرآوری شده با اسید مربوط است.

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- Gluhoi, A.C., Bogdanchikova, N., and Nieuwenhuys, B.E., "Total oxidation of propene and propane over gold-copper oxide on alumina catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃", Catalysis Today, 113, pp. 178-181, 2006.
- 2- Azalim, S., Brahmi, R., Agunaou, M., Beaurain, A., Giraudon, J.M., and Lamonier, J.F., "Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation", Chemical Engineering Journal, 223, pp. 536-546, 2013.
- 3- Hosseini, S.A., Niaei, A., Salari, D., Alvarez-Galvan, M.C., and Fierro, J.L.G., "Study of correlation between activity and structural properties of Cu-(Cr, Mn and Co)₂ nano mixed oxides in VOC combustion", Ceramics International, 2014.
- 4- Konsolakis, M., Carabineiro, S.A.C., Tavares, P.B., and Figueiredo, J.L., "Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce_{1-x}Sm_xO mixed oxides", Journal of Hazardous Materials, 261, pp. 512-521, 2013.
- 5- Suslick, K.S., McCleverty, J.A., and Meyer, T.J., "Sonochemistry", Pergamon, 2003.



- 6- Suslick, K.S. and Robert, A.M., "Sonoluminescence and sonochemistry", Academic Press, 2003.
- 7- 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.
- 8- 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.
- 9- 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.
- 10- 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.
- 11- Vafaeian, Y., Haghghi, M., and Aghamohammadi, S., "Ultrasound Assisted Dispersion of Different Amount of Ni over ZSM-5 Used as Nanostructured Catalyst for Hydrogen Production via CO₂ Reforming of Methane", Energy Conversion and Management, 76, pp. 1093-1103, 2013.
- 12- Rahemi, N., Haghghi, M., Babaluo, A.A., Fallah Jafari, M., and Allahyari, S., "The Effect of the Calcination Temperature on Physicochemical Properties and Catalytic Activity in the Dry Reforming of Methane over Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalyst Prepared by a Hybrid Impregnation-Plasma Method", Catalysis Science & Technology, 3, pp. 3183-3191, 2013.
- 13- Khoshbin, R. and Haghghi, M., "Preparation and Catalytic Performance of CuO-ZnO-Al₂O₃/Clinoptilolite Nanocatalyst for Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas as a Green Fuel", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13, pp. 4996-5003, 2013.