

تأثیر افزودن سریا (۳۰٪) روی خواص فیزیکی - شیمیائی و کاتالیستی اکسید نانو ساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش احتراقی اوره - نیترات جهت استفاده در تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار آب

شهاب مینائی^۱، محمد حقیقی^{۲*}، نعیمه جدیری^۳، حسین عجمین^۴، مظفر عبدالهی^۵ فر

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

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

فرایندهای مختلفی به عنوان روش‌هایی برای تولید هیدروژن در محل برای حل مشکلات ناشی از حمل و نقل هیدروژن مطرح شده است، که از این میان ریفورمینگ متانول با بخار آب به علت دمای واکنش پایین و مزیت‌های نسبی متانول نسبت به سایر منابع هیدروکربنی بیشتر مورد توجه بوده است. گروه‌های مختلف تحقیقات گسترده‌ای روی کاتالیست‌های این فرایند انجام داده‌اند که در این میان کاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به عنوان کاتالیست صنعتی فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب مطرح شده است. در این مقاله سعی شده تا به بررسی اثر تقویت‌کننده سریا بر روی عملکرد نانو کاتالیست‌های سنتز شده به روش احتراقی در فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب پرداخته شود. نانو کاتالیست‌های سنتزی پس از شکل دهی، در سامانه تست عملکرد کاتالیستی در فشار اتمسفریک و بازه دمایی ۲۰۰-۳۰۰ مورد ارزیابی قرار گرفتند. در ادامه خواص فیزیکی شیمیایی نانو کاتالیست‌های سنتزی توسط آنالیزهای XRD, BET, FESEM و FTIR تحت بررسی قرار گرفتند. گونه‌های CuO و ZnO در الگوهای پراش اشعه X مشاهده شدند و حضور آلومینا به علت شاخص نبودن پیک‌ها در XRD با آنالیز FTIR اثبات شد. آنالیز FESEM مشخص کرد که ذرات کاتالیست سنتزی در محدوده نانو قرار دارند و همچنین در پایان مشخص گردید که سریا نقش چندانی روی خواص فیزیکی کاتالیست چون بلورینگی، مساحت سطح ویژه و پراکندگی ندارد، در حالیکه در تست‌های راکتوری، باعث افزایش میزان تبدیل، انتخاب‌پذیری هیدروژن و کاهش انتخاب‌پذیری محصولات نامطلوب چون CO و CO_2 شده است.

واژه‌های کلیدی: اکسید نانو ساختار، $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، احتراق اوره - نیترات، ریفورمینگ متانول، هیدروژن.

۱- مقدمه

هیدروژن طی سالیان اخیر به عنوان یکی از حامل‌های انرژی نوید بخش برای نسل آینده مطرح شده که مستقل از منابع سوخت فسیلی است ولی مشکلات ناشی از حمل و نقل آن استفاده از آن را با مشکلاتی رو به رو کرده است. مشکلات حمل و نقل همچنان به عنوان مانعی در برابر مطرح شدن هیدروژن به عنوان منبع انرژی در آینده - [۱، ۲]. برای غلبه بر موانع موجود به لحاظ ایمنی و حجم بالای هیدروژن گازی - تولید هیدروژن در محل پیشنهاد شده است. هیدروژن معمولاً از فرایندهای ریفورمینگ بدست می‌آید. در میان فرایندهای ریفورمینگ گوناگون همانند اکسیداسیون جزئی، ریفورمینگ بخار و ریفورمینگ خشک، ریفورمینگ بخار بهترین انتخاب برای تولید هیدروژن از [۳]. ریفورمینگ بخار بیشترین میزان هیدروژن به ازای مول متانول را تولید و برای فرآیند نیازی به دماهای بالا ندارد (۴ -) حالیکه برای فرایند ریفورمینگ متان دماهای بالا (۵ -)

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد 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- استادیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند
- ۴- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند
- ۵- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

(مورد نیاز است) [۱]. در میان منابع موجود هیدروژن، همانند گونه‌های هیدروکربنی [۲، ۳] و هیدروکربن‌های اکسیژن دار شامل الکل‌ها [۴، ۵] متانول به علت دارا بودن نسبت هیدروژن به کربن بالا مایع بودن در دمای اتاق امکان تولید آن از منابع تجدیدپذیر [۶] گزینه مناسب برای استفاده در پیل‌های سوختی و تامین انرژی از طریق هیدروژن است [۷، ۸].

ریفورمینگ بخار فرایندی گرماگیر است که برای شروع فرایند نیاز به گرما دارد، و به لحاظ ترمودینامیکی دمای واکنش برای رسیدن به میزان تبدیل‌های بیش از درصد بایستی بیش از [۹-۱۰]. بنابراین دمای واکنش، با توجه به عملکرد پیل سوختی الکترولیتی پلیمری (PMFC) در دماهای نسبتاً پایین (<) بایستی کاهش یابد. فرایند ریفورمینگ بخار متانول را می‌توان به واکنش تقسیم کرد. دو واکنش گرماگیر ریفورمینگ بخار متانول تجزیه متانول و واکنش گاز آب که گرمازا است. مهم‌ترین نقطه ضعف این فرایند تولید CO به عنوان محصول جانبی است که به عنوان عامل مسموم کننده کاتالیست آند پیل سوختی و چالشی مهم، مطرح است. تمامی تلاشها و بررسی‌ها طی سالهای اخیر در جهت کاهش میزان CO تولیدی طی فرایند ریفورمینگ بخار معطوف شده است [۱۱، ۱۲].

کاتالیست CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) به عنوان کاتالیست صنعتی این فرایند مطرح است [۱۳]. با این وجود گروه‌های مختلف از محققین بهبود دهنده‌های مختلف را برای بهبود عملکرد کاتالیست صنعتی مورد مطالعه قرار داده‌اند. در این میان آلومینا خاصیت کاهشی فاز فعال CuO را کاهش و فعل و انفعال میان ZnO و CuO را کاهش داده و از پیش‌روی فرایند ریفورمینگ متانول ممانعت به عمل می‌آید. علی‌رغم همه موارد ذکر شده مقادیر بسیار اندک و بهینه آن، به میزان درصد وزنی برای تامین پایداری مکانیکی کاتالیست و افزایش سطح ویژه کاتالیست مورد نیاز است [۱۴].

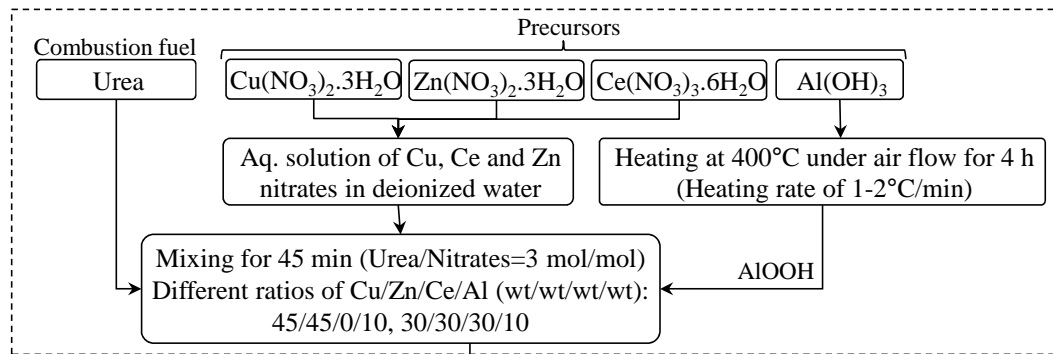
با توجه به خواص منحصر به فرد اکسایشی و کاهشی سریا و فعل و انفعال میان سریا و فاز فعال CuO و بهبود دهنده ZnO [۱۵]، در این بررسی سعی تا با سنتز نمونه CZA CZCA حاوی درصد وزنی سریا به روش سنتز احتراقی اوره نیترات سنتز و تعیین خصوصیات نانو کاتالیست‌های سنتزی با آنالیزهای XRD BET FESEM FTIR اثر تقویت‌کننده سریا مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روشها

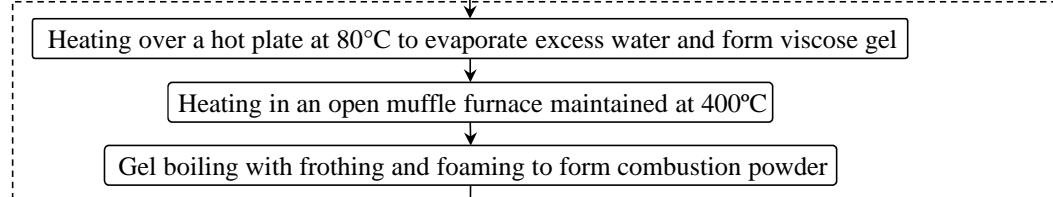
نمونه‌های سنتزی متشکل از اجزای اولیه نیترات مس، آب، نیترات روی، آب، نیترات سریا و آلومینیوم هیدروکسید در محلول اولیه به ترتیب به عنوان منبع مس، روی، سریا و آلومینا در نانوکاتالیست‌های سنتزی می‌باشند. کلیه مواد اولیه مذکور به همراه اوره نیترات CO(NH₂)₂ به عنوان سوخت سنتز احتراقی، از شرکت Merck آلمان تهیه اند و بدون فراوری مجدد مستقیم در سنتز مورد استفاده قرار گرفتند. در مراحل سنتز از آب مقطر دی‌یونیزه نیز

در این بررسی از روش سنتز احتراقی اوره نیترات برای سنتز اکسیدهای نانو ساختار در شکل فرایندی مراحل برای تهیه بوهمیت (AlOOH) به عنوان منبع آلومینا در نمونه‌های سنتزی آلومینیوم تری هیدروکسید در دمای به مدت فراوری قرار گرفت. به بعد محلول آبی حاوی نیترات مس، آب، نیترات روی، آب و نیترات سریا به با درصدهای وزنی مورد نظر به همراه بوهمیت فراوری شده در مرحله قبل و اوره به عنوان سوخت سنتز احتراقی به مدت دقیقه مخلوط می‌شوند تا محلول یکنواخت بدست آید. به منظور تبخیر آب تشکیل ژل در حین هم زدن شروع به جوشیدن و سپس احتراق کند می‌شود. ژل حاصل در کوره موفلی در دمای شروع به جوشیدن و سپس احتراق کند می‌شود. در پایان برای اطمینان از خروج ترکیبات آلی مایع به مدت ساعت جریان هوا تحت عمل کلسیناسیون قرار می‌گیرد و پودر حاصل برای تست عملکرد کاتالیستی شکل‌دهی می‌شود. برای بررسی اثر سریا به عنوان بهبود دهنده خواص نانوکاتالیست سنتزی دو نمونه با نسبت‌های / / / / از مواد اولیه، تهیه شدند. نمونه‌های سنتزی با علائم اختصاری CZCA CZA اند که به ترتیب نمونه بدون سریا و حاوی درصد سریا را نشان می‌دهند.

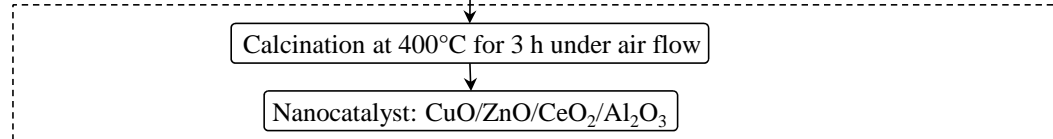
() Precursor preparation



() Urea-nitrate combustion synthesis



() Post treatment



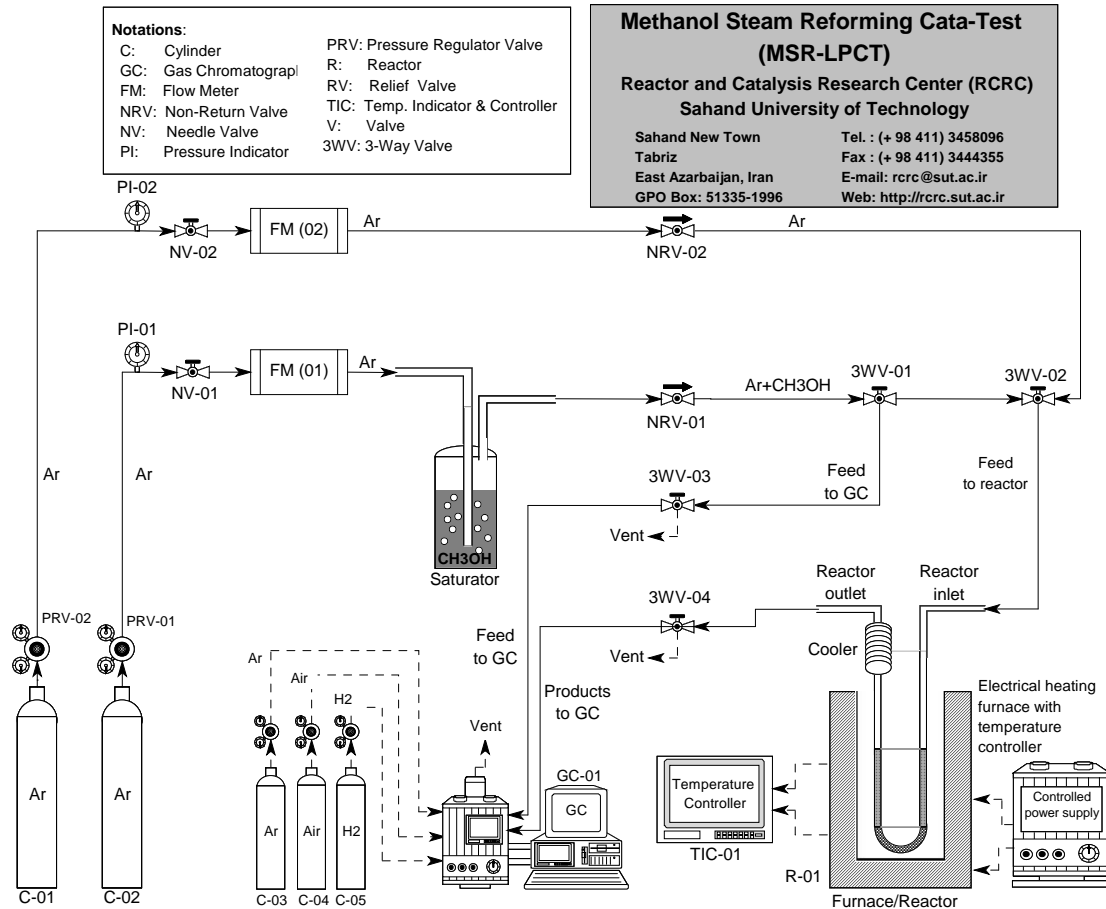
شکل ۱- افزودن سریا (۳۰٪) در سنتز اکسید نانوساختار CuO/ZnO/Al₂O₃ به روش احتراقی اوره - نیترات.

- - روشهای تعیین خصوصیات

برای مطالعه کریستالوگرافی و تعیین فازهای اکسیدی نانو پودرهای سنتزی، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) Siemens-D5000 مجهز به منبع تشعشع Cu-K با سرعت روبشی S⁻¹ / 10-90 = 2 . . . برای بررسی ساختار و مورفولوژی نمونه‌های سنتزی از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی Hitach- FESEM S4160 و برای تعیین گروه‌های عاملی از آنالیز FTIR UNICAM 4600 در بازه عدد موج cm⁻¹ . . . از آنالیز BET برای اندازه‌گیری سطح مخصوص نمونه‌های متخلخل استفاده می . . . در این بررسی Quantachrom-ChemBET 3000 جریان گاز نیتروژن در دمای کلوین استفاده شده است.

- - ارزیابی عملکرد کاتالیستها

نمودار جریانی سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیستی (شکل) در حالت کلی شامل بخش تزریق گاز خوراک، راکتوری و قسمت آنالیز گازهای محصول خروجی می . . . خوراک ورودی به راکتور شامل آب و متانول با نسبت آب به متانول / (مولی) می باشد. برای تامین این نسبت از آب و متانول به عنوان خوراک، گاز آرگون پس از عبور از دبی‌سنج الکترونیکی با دبی میلی لیتر بر دقیقه از مخلوط آب و متانول محفظه شیشه‌ای . . . کننده عبور و به عنوان گاز حامل نسبت مورد نیاز از آب و متانول را با خود حمل می‌کند. فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب درون راکتور شیشه‌ای U شکل با بستر ثابت به قطر داخلی میلی . . . تحت فشار اتمسفریک انجام می . . . پیش از شروع فرایند، کاتالیست های سنتزی در معرض جریان گازی حاوی درصد هیدروژن و آرگون به مدت ساعت احیا شدند. برای بررسی تاثیر دما بر عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی، گرم از کاتالیست‌های شکل‌دهی شده درون راکتور بارگذاری و از سامانه کوره‌ای با سیستم کنترل دمایی الکترونیکی برای حرارت دهی در بازه دمایی استفاده می . . . در قسمت پایانی از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به ستون PLOT-U و آشکارسازهای TCD FID و گاز آرگون به عنوان گاز حامل برای آنالیز گازهای محصول خروجی از راکتور استفاده شد.



شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیستی اکسید نانو ساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش احتراقی اوره - نیترات جهت استفاده در تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار آب.

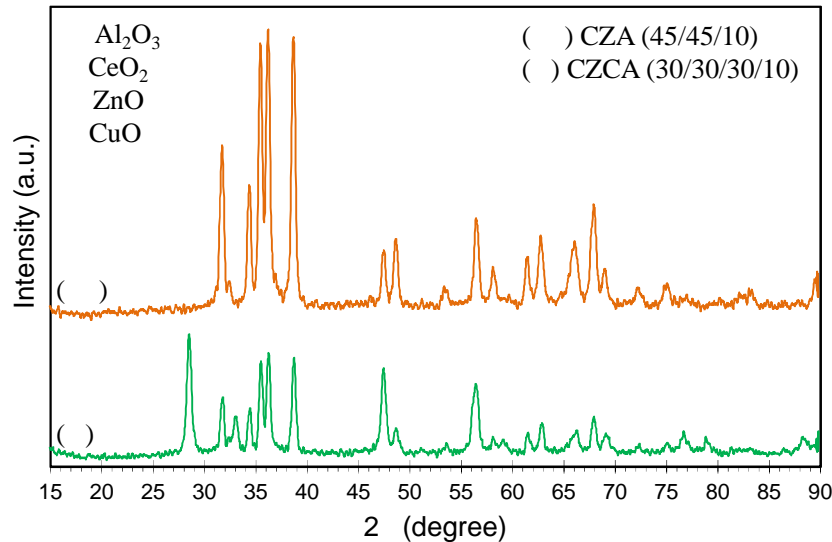
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات کاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های سنتزی CZA (الف) CZCA (ب) در شکل آورده شده است. با به کارگیری این آنالیز می‌توان اثر افزودن سریا بر خواص کریستالی نانوکاتالیست سنتزی را مورد بررسی قرار داد. مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی با الگوهای XRD استاندارد می‌توان مشاهده کرد که فازهای اکسید فلزی مربوطه به درستی شکل گرفته. همانگونه که می‌توان مشاهده کرد، پیکهای شاخص CuO های / / / درجه پیکهای شاخص ZnO های / / / درجه، در هر دو نمونه نشان‌دهنده حضور فاز کریستالی CuO به عنوان فاز فعال و ZnO به عن تقویت‌کننده در ساختار نانوکاتالیست سنتزی می. به علت همپوشانی پیکهای شاخص اکسید سریا در های / / / با پیکهای شاخص اکسید روی نمی‌توان با این پیکها به حضور سریا در ساختار نانوکاتالیست استناد کرد، ولی پیک شاخص موجود در / درجه در نمونه CZCA (ب) که در نمونه CZA (الف) مشاهده نمی‌شود، می‌تواند صحتی بر این مدعا باشد که سریا در ساختار نانوکاتالیست سنتزی وجود دارد. متأسفانه بایستی به این نکته اشاره کرد که پیک شاخص آلومینا در الگوهای بدست آمده

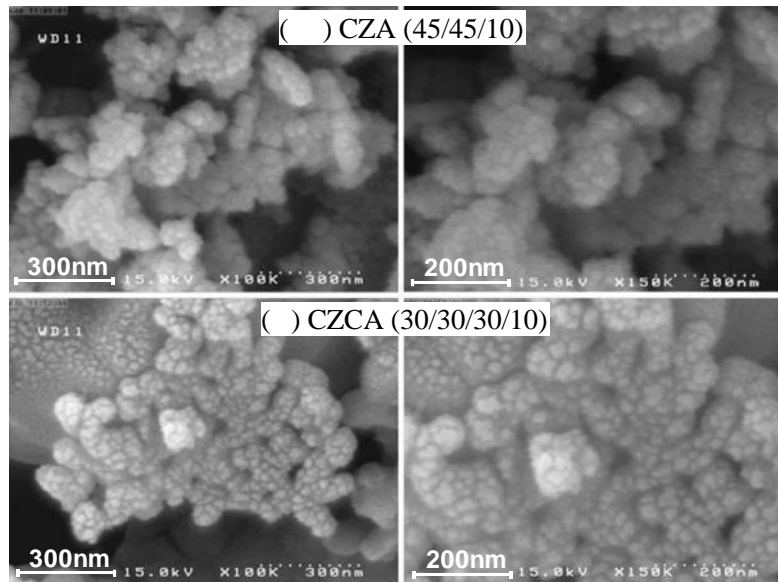
مشاهده نمی‌شود که می‌تواند به علت مقدار کم آن و پراکندگی بالای آن به نسبت سایر اکسیدهای فلزی موجود و یا [-] . همچنین می‌توان عدم مشاهده پیک مربوط به فاز اسپینل اکسید CuAl_2O_4 را به عدم تشکیل یا مقادیر کم آن نسبت داد. با توجه به مطالعات گذشته عدم تشکیل آن محتمل‌تر است، چرا که حداقل دمای لازم برای تشکیل فاز اسپینل می‌باشد درحالی‌که حداکثر دمایی که نمونه‌های سنتزی تحمل کرده است، دمای کلسیناسیون [] . در حالت کلی می‌توان به این نکته نیز اشاره کرد که افزودن سریا باعث کاهش میزان کریستالینیتی نسبت به نمونه بدون سریا شده است.



شکل ۳- تأثیر افزودن سریا (۳۰٪) روی کریستالوگرافی اکسید نانو ساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش احتراقی اوره - نیترات.

- - - آنالیز FESEM

مورفولوژی و خواص سطح نانوکاتالیست سنتزی را می‌توان با آنالیز FESEM بررسی کرد که در شکل نتایج حاصل از این آنالیز آورده شده است. نتایج حاصل در دو مقیاس بزرگنمایی - - - . با توجه به شکل می‌توان مشاهده کرد که افزودن سریا تأثیر بسیار جزئی بر کاهش اندازه ذرات و مورفولوژی سطح داشته است. همچنین می‌توان حفره‌های مربوط به خروج گازهای حاصل از احتراق در حین سنتز احتراقی را در سطح نمونه‌های سنتزی مشاهده و به این نکته نیز اشاره کرد که ابعاد ذرات کاتالیست سنتزی در ابعاد نانو می‌باشد.



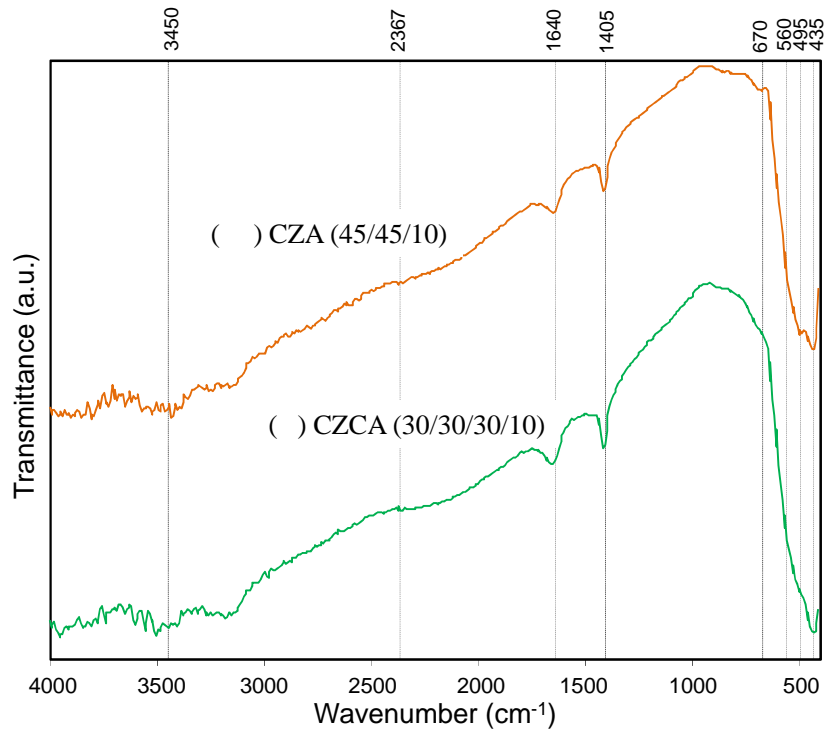
شکل ۴- تاثیر افزودن سریا (۲۰٪) روی مورفولوژی اکسید نانو ساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش احتراقی اوره - نیترات.

BET - - - آنالیز

برای تعیین خصوصیات فیزیکی چون سطح ویژه از آنالیز BET می‌توان بهره برد. سطح ویژه یکی از ویژگیهای بسیار مهم در سنتز کاتالیست‌های نانو ساختار می باشد. با توجه به روش سنتز احتراقی و ماهیت این روش انتظار مساحت سطح ویژه پایین‌تری نسبت به نمونه‌های سنتز شده با سایر روشهای مرسوم می باشد. برای نمونه CZA سطح ویژه m^2/g / گزارش شده است در حالیکه برای نمونه بهبود یافته با درصد سریا مقدار سطح ویژه m^2/g / است، که این نشان می‌دهد افزودن سریا تأثیری بر خواص فیزیکی چون سطح ویژه ندارد، که این نکته با آنچه از نتایج آنالیز FESEM بدست آمده مطابقت داشته و افزودن سریا نقش چندانی بر اندازه ذرات و مساحت سطح ویژه ایفا نمی‌کند.

FTIR - - - آنالیز

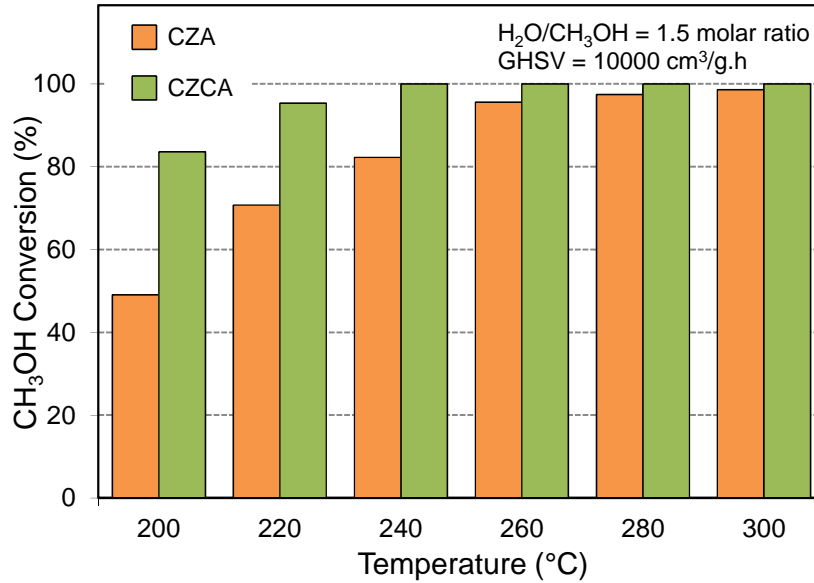
آنالیز FTIR برای تعیین گروه‌های عاملی سطحی، گروه‌های فلزی و پیوند OH موجود در نمونه کاربرد دارد. آنالیز FTIR نمونه‌های سنتزی در بازه عدد موج cm^{-1} - در شکل - عموماً پیکهای موجود مربوط به پیوندهای فلزی است، که در هر دو نمونه پیک‌های مربوط به این بازه با شدت مناسب مشاهده می‌شود. پیک cm^{-1} - مربوط به حضور ZnO، پیوند O-Cu-O باعث ظهور پیکهایی در cm^{-1} - پیک در نزدیکی cm^{-1} - به عنوان مشخصه آلومینا معرفی می‌شود. برخی پیکهای ریز در بازه cm^{-1} - نیز مشاهده می‌شود که به H_2O و CO_2 - - - مربوط است. H_2O موجود در ساختار نمونه بستگی دارد. پیک‌های پیرامون cm^{-1} - - cm^{-1} - به پیوند O-H و پیک‌های پیرامون عدد موجهای cm^{-1} - به CO_2 ارتباط دارد، که هر دو می‌توانند ناشی از CO_2 موجود در محیط پیرامون آنالیز باشند [].



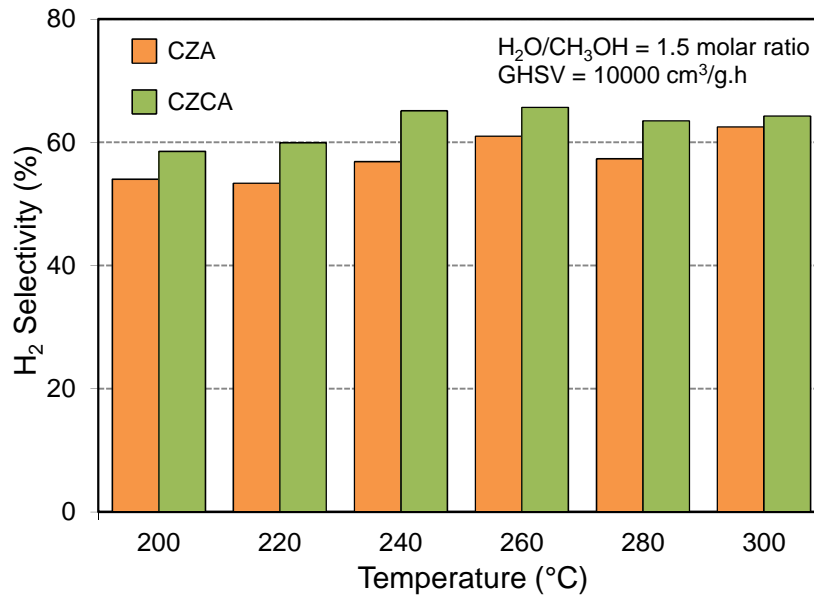
شکل ۵- تأثیر افزودن سریا (۳۰٪) روی آنالیز FTIR اکسید نانو ساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش احتراقی اوره - نیترات.

- - ارزیابی عملکرد کاتالیستهای سنتزی تولید هیدروژن به روش ریفرمینگ متانول

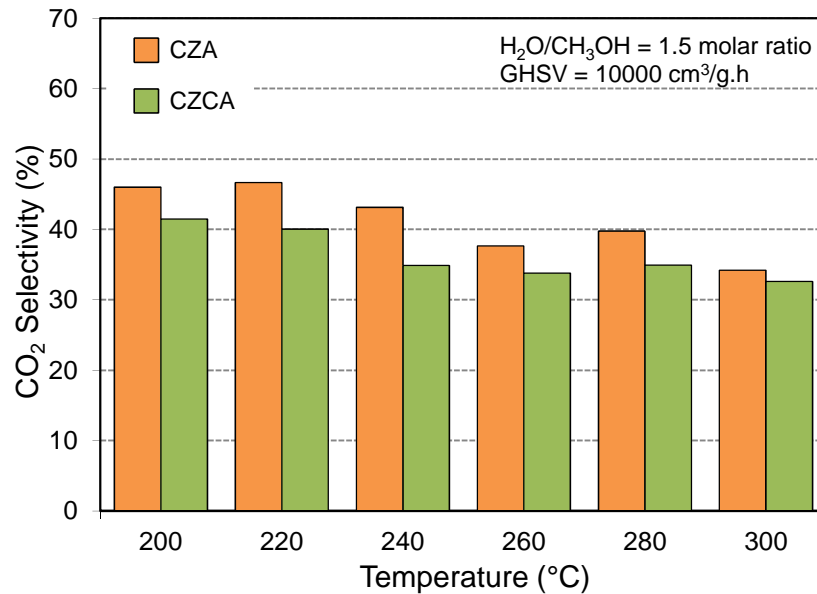
برای بررسی عملکرد نانوکاتالیستهای سنتزی در بازه دمایی / گرم از نانوکاتالیست سنتزی پس از شکل دهی درون راکتور بارگذاری و تست دمایی آن در دماهای مختلف با گام افزایشی نمودار ستونی شکل میزان تبدیل متانول را بر روی نانوکاتالیست سنتزی CZA CZCA می دهد. کاتالیست CZCA میزان تبدیل بالاتری نسبت به کاتالیست CZA همانگونه که می توان مشاهده کرد کاتالیست دارای سریا در دمای به تبدیل کامل می رسد، در حالیکه این وضعیت برای نانو کاتالیست CZA در دمای نیز اتفاق نمی افتد. این نشان می دهد که سریا با وجود عدم تأثیر روی خواص فیزیکی چون مورفولوژی و سطح ویژه، به میزان قابل توجهی میزان تبدیل را افزایش داده و این رفتار بهبود دهنده سریا، در میزان انتخاب پذیری نانوکاتالیستهای سنتزی نیز مشهود است. در شکل های - پذیرای نانوکاتالیست سنتزی در دماهای مختلف نسبت به محصولات اصلی واکنش CO H_2 CO_2 در شکل انتخاب پذیری نسبت به محصول هدف، هیدروژن، آورده شده است که می توان مشاهده کرد، کاتالیست حاوی سریا در کلیه دماها به خصوص در دماهای پایین میزان هیدروژن تولیدی بالاتری نسبت به کاتالیست CZA در شکل این نمودار برای محصول CO_2 که عکس هیدروژن کاتالیست دارای سریا میزان CO_2 تولیدی کمتری نسبت به کاتالیست CZA در شکل پذیرای نسبت به محصول CO ریفرمینگ متانول در پیل سوختی کاربرد دارد، و کاتالیست آند پیل سوختی به شدت به مقادیر حتی بسیار اندک CO ها در جهت کاهش میزان CO تولیدی از این فرایند معطوف شده است. در شکل می مشاهده کرد که میزان CO تولیدی در کاتالیست دارای سریا مقدار کمتری دارد و این روند تا دمای ادامه دارد.



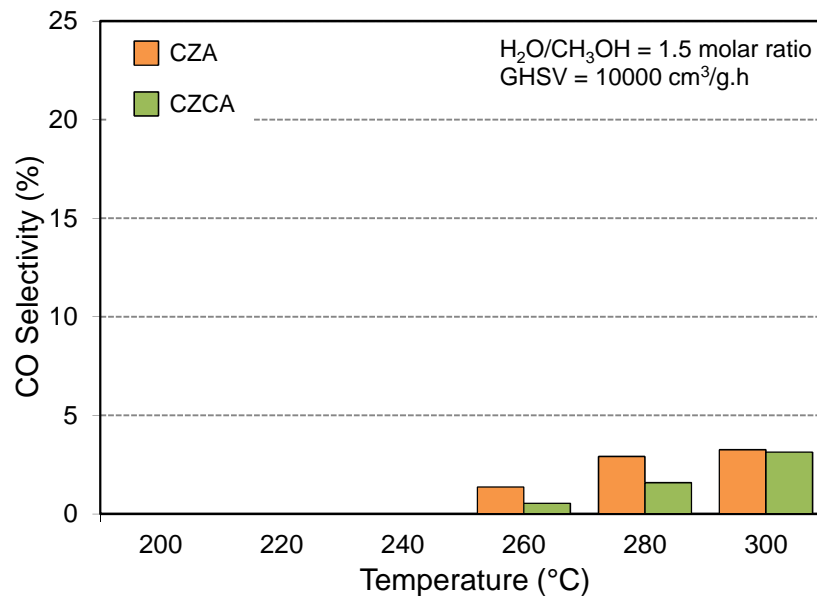
شکل ۶- تأثیر افزودن سریا (۳۰٪) در تبدیل متانول روی اکسید نانوساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ در دماهای مختلف.



شکل ۷- تأثیر افزودن سریا (۳۰٪) در انتخاب پذیری H_2 روی اکسید نانوساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ در دماهای مختلف.



شکل ۸- تأثیر افزودن سریا (۳۰٪) در انتخاب پذیری CO₂ روی اکسید نانو ساختار CuO/ZnO/Al₂O₃ در دماهای مختلف.



شکل ۹- تأثیر افزودن سریا (۳۰٪) در انتخاب پذیری CO روی اکسید نانو ساختار CuO/ZnO/Al₂O₃ در دماهای مختلف.

۴- نتیجه گیری

په آنالیز XRD در کنار آنالیز FTIR نشان داد که فازهای مدنظر در نانوکاتالیست های سنتزی به خوبی شکل گرفته اند. با استناد به تصاویر FESEM در کم یزه ی BET XRD بی ی در کنار مساحت په و کاهش بلورینگی نانوکاتالیست سنتزی . پی سی . پی سه . که سری نقش چندانی ی ی و در کل خواص پی یکی نانوکاتالی پی ی که با توجه به تست های راکتوری، پی . پی . پی ی هی پی پی . پی . پی . در کنار ای . باعث کاهش محس پی ی . پی ی . پی ی CO CO₂ سی . همچنین از آند پی FESEM سی .



- 17- Sekizawa, K., Yano, S.-i., Eguchi, K., and Arai, H., "Selective removal of CO in methanol reformed gas over Cu-supported mixed metal oxides", Applied Catalysis A: General, 169, pp. 291-297, 1998.
- 18- Huang, G., Liaw, B.-J., Jhang, C.-J., and Chen, Y.-Z., "Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", Applied Catalysis A: General, 358, pp. 7-12, 2009.
- 19- Palo, D.R., Dagle, R.A., and Holladay, J.D., "Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production", Chemical Reviews, 107, pp. 3992-4021, 2007.
- 20- Khoshbin, R. and Haghghi, M., "Urea-Nitrate Combustion Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO-ZnO-Al₂O₃ Nanoparticles over HZSM-5", Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 28, pp. 1967-1978, 2012.
- 21- 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.
- 22- Khoshbin, R., Haghghi, M., and Asgari, N., "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance", Materials Research Bulletin, 48, pp. 767-777, 2013.
- 23- Salavati-Niasari, M., Davar, F., and Farhadi, M., "Synthesis and characterization of spinel-type CuAl₂O₄ nanocrystalline by modified sol-gel method", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 51, pp. 48-52, 2009.
- 24- Saedy, S., Haghghi, M., and Amirkhosrow, M., "Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanopowder. Part I: Effect of crystallization time", Particuology, 10, pp. 729-736, 2012.