

حذف تولوئن از گازهای آلوده صنعتی به روش اکسیداسیون کامل روی نانوکاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite سنتزی به روش فعال سازی با اسید و رسوبی

مجید آره^۱، محمد حقیقی^{۲*}، مریم احمدی^۳، سمیه الهیاری^۴

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

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

حذف آلاینده‌ها از هوای آلوده با استفاده از روش‌های مختلف یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقاتی از دیدگاه زیست محیطی می‌باشد. با در نظر گرفتن اهمیت این موضوع، در این تحقیق حذف تولوئن از هوای آلوده با استفاده از نانوکاتالیست پلاتین بر روی پایه‌ی نانوکامپوزیتی سریا-کلینوپتیلولیت به روش فعال سازی با اسید و رسوبی سنتز شده است. به منظور مقایسه‌ی تاثیر فرآوری اسیدی و همچنین حضور سریا به عنوان تقویت کننده در ساختار پایه‌ی کاتالیست آنالیزهای XRD، BET، FESEM و FTIR جهت تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های سنتزی به کار گرفته شد و در نهایت عملکرد کاتالیست در فرایند اکسیداسیون کاتالیستی تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نشان دهنده‌ی تخریب ساختار کلینوپتیلولیت در اثر فرآوری اسیدی است. همچنین این آنالیز توزیع مناسب سریا و پلاتین را در ساختار کاتالیست به خوبی نشان می‌دهد. آنالیز FESEM کاهش سایز ذرات در اثر فرآوری اسیدی و ذرات در مقیاس نانومتری و را نشان می‌دهد. همچنین حضور سریا و پلاتین سبب تغییر شکل ذرات کلینوپتیلولیت از حالت سوزنی شده است. مقایسه‌ی سطح ویژه‌ی زئولیت خام و فرآوری شده از طریق آنالیز BET به خوبی بیانگر این مطلب است که این فرآوری سبب افزایش چشمگیر در سطح ویژه کاتالیست خواهد شد. همچنین افزودن سریا سبب افزایش سطح و افزودن پلاتین سبب کاهش ناچیزی در سطح ویژه کاتالیست شد. به طور کلی ارزیابی‌ها موید این مطلب است که فرآوری اسیدی و افزودن سریا به عنوان تقویت کننده پایه در نانوکاتالیست سنتز شده‌ی Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite سبب تغییر مورفولوژی کاتالیست و بهبود خواص سطحی و همچنین تاثیر مثبت روی عملکرد کاتالیست می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite، فعال سازی با اسید، تولوئن، اکسیداسیون کامل.

۱- مقدمه

ترکیبات فرار آلی از مهمترین آلاینده‌های هوا هستند که در مناطق شهری و صنعتی تولید می‌شوند. منبع تولید ترکیبات فرار آلی به دو دسته‌ی منابع خانگی و صنعتی تقسیم می‌شود که مهمترین آن‌ها شوینده‌ها و حلال‌ها در مصارف خانگی و همچنین خروجی دودکش نیروگاه‌ها و مراکز صنعتی و خروجی آگروز خودروها می‌باشد [۱]. تولوئن به عنوان یکی از مهمترین این آلاینده‌ها با توجه به اثرات مخربی که روی سلامتی انسان‌ها می‌گذارد مورد توجه است [۲]. با توجه به اینکه این آلاینده در بسیاری از صنایع از جمله صنایع شیمیایی و پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد و این صنایع بخش عمده‌ای از صنایع را در کشور ما تشکیل می‌دهند اهمیت این موضوع را دو چندان می‌شود [۳]. حذف آلودگی‌ها از هوا خصوصاً آلاینده‌های

۱- کارشناس 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- دانشجوی کارشناسی ارشد 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

خطرناکی همچون ترکیبات فرار آلی و نزدیک شدن به استانداردهای محیط زیستی برای داشتن هوایی پاک محققان را به استفاده از روشهایی مختلف بازیابی و تخریبی برای جمع آوری و از بین بردن این آلاینده ها سوق داده است [۴-۶].

روش اکسیداسیون کاتالیستی از جمله یکی از بهترین روش های تخریبی است که در حذف ترکیبات فرار آلی برای انواع آلاینده ها و با غلظت های مختلف کاربرد دارد. برای اینکه واکنش از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد می بایست از کاتالیستی با فعالیت بالا در دمای پایین استفاده کرد [۷]. کاتالیست به عنوان مهمترین عامل در فرایند اکسیداسیون کاتالیستی مطرح است. بنابراین انتخاب کاتالیست مناسب عامل کلیدی در بازده فرایند حذف تولوئن از هوای آلوده محسوب می شود. طیف گسترده ای از مواد در ساختار کاتالیست کاربرد دارند که به دو دسته ی کلی فلزات باارزش و فلزات نجیب تقسیم می شوند [۸]. فلزات با ارزش فعالیت بالا و پایداری مناسبی دارند ولی قیمت بالای آنها مهمترین محدودیت آنهاست، که از جمله این فلزات پلاتین و پلادیوم را می توان نام برد [۹]. اکسیدهای فلزی نسبت به فلزات با ارزش قیمت مناسب تری داشته و مقاومت مکانیکی و حرارتی بالایی دارند اما فعالیتشان کمتر است [۱۰]. علاوه بر فاز فعال، ساختار و ویژگی های فیزیکی-شیمیایی پایه روی عملکرد کاتالیست موثر است.

پایه های مورد استفاده در این فرایند شامل کربن فعال، اکسیدهای فلزی و زئولیت ها می باشند که در بین این ترکیبات زئولیت های طبیعی به علت دارا بودن حفرات و کانال های معین، موجب غربالگری مولکولی شده و امکان جذب مولکول هایی با اندازه های معین را روی سطح فراهم می آورد. از طرفی سطح زئولیت اسیدی بوده و در طول انجام واکنش قادر به تأمین اکسیژن است. ویژگی های ساختاری زئولیت طبیعی را از طریق استخراج اسیدی، تعویض یونی و یا عملیات حرارتی می توان بهبود بخشید [۱۱]. فرآوری زئولیت با اسید سبب اصلاح ساختار سیلیکاتی، آزاد شدن Al موجود در ساختار زئولیت و ایجاد ساختار نانومتری می گردد [۱۲]. از آنجا که استفاده از فلزات با ارزش به عنوان کاتالیست با توجه به قیمت بالای آنها دارای محدودیت است، نشان دادن این دست فلزات به مقدار اندک روی پایه ی مناسب سبب پراکندگی مناسب فاز فعال و عملکرد بهتر کاتالیست خواهد شد. اکسید سریم از جمله موادی است که در ساختار پایه کاربرد دارد و می تواند به عنوان تقویت کننده در ساختار پایه سبب بهبود خواص پایه گردد. [۸] کاربرد وسیع اکسید سریم به دلیل خواص منحصر به فرد ردوکس و اسیدی-بازی آن است. به طوری که سریا می تواند در توزیع فاز فعال روی پایه، پایداری حرارتی، ذخیره و آزادسازی اکسیژن و کاهش تشکیل کربن روی سطح کاتالیست موثر باشد. باید توجه داشت که خواص ردوکس سریا در حضور فلز نجیب بهبود می یابد و احیای فلز نجیب را تقویت می کند [۱۳]. لذا در این مقاله نانو کاتالیست پلاتین بر روی پایه ی کامپوزیتی سریا-کلینوپتیلولیت سنتز شده و آنالیزهای BET, XRD, FESEM و FTIR جهت تعیین خصوصیات نانو کاتالیست سنتز شده به کار گرفته شد و کارایی کاتالیست در سیستم راکتوری آزمایشگاهی در فشار اتمسفری مورد ارزیابی قرار گرفت.

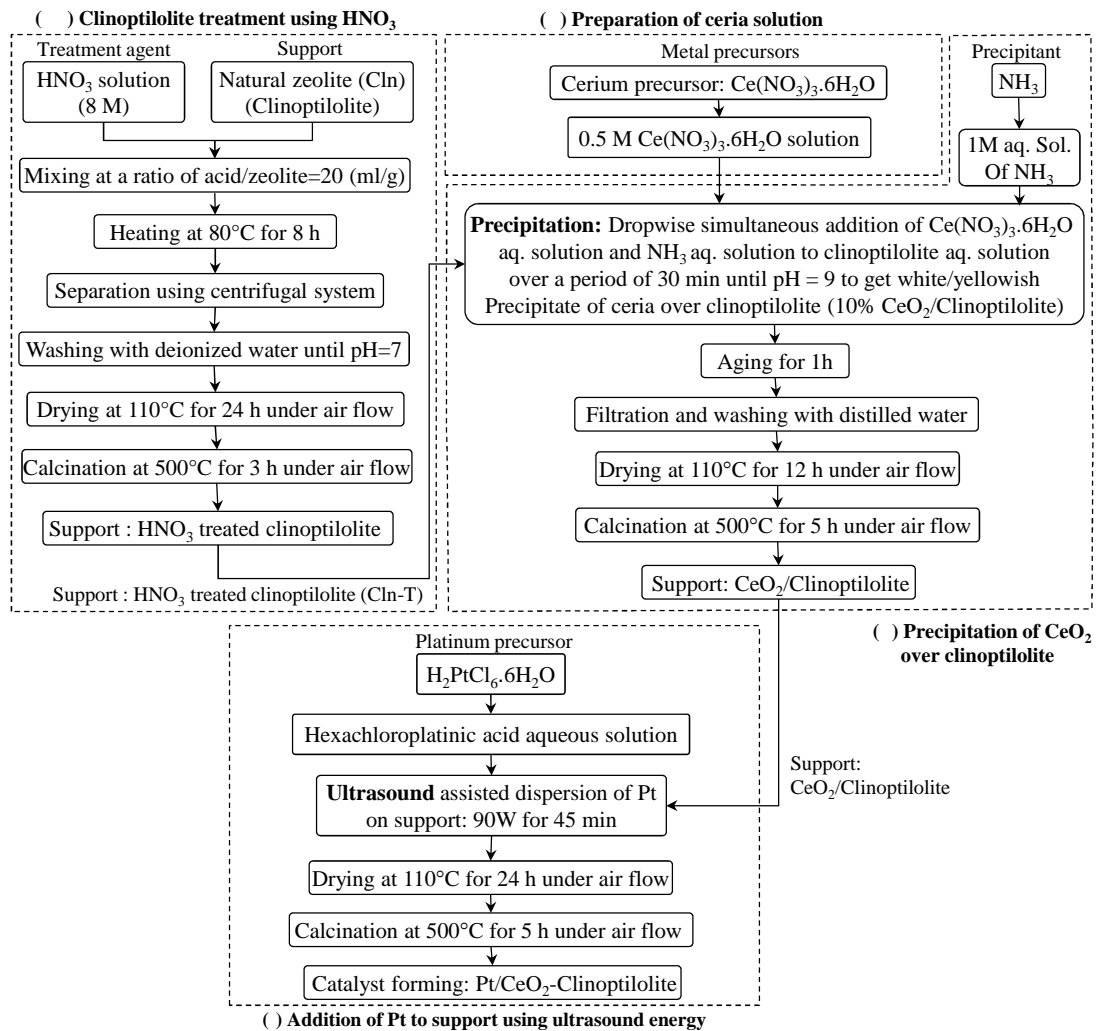
۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

جهت سنتز نانو کاتالیست های پلاتین بر روی پایه کامپوزیتی سریا-کلینوپتیلولیت برای حذف تولوئن از هوای آلوده از هگزاکلروپلاتینیک به عنوان منبع پلاتین استفاده شد. از کلینوپتیلولیت تهیه شده از معدن میانه ایران که حاوی اکسید سیلیسیم بالا و ناخالصی پایینی است و نسبت سیلیسیم به آلومینوم آن تقریباً ۴ می باشد به عنوان پایه استفاده شد. این زئولیت طبیعی با استفاده از اسید نیتریک (۸ نرمال) فرآوری شد. از سریم نیترات هگزا هیدرات به عنوان منبع سریم استفاده شد. محلول آبی آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده سریم نیترات به کار برده شده است. تمامی این مواد از شرکت مرک خریداری شده است.

۲-۲- روش سنتز

در سنتز نانو کاتالیست پلاتین بر روی پایه‌ی کامپوزیتی سریا-کلینوپتیلولیت در ابتدا طی فرآوری اسیدی کلینوپتیلولیت با اسید نیتریک ۸ مولار با نسبت حجمی ۲۰ ml/g به مدت ۸ ساعت در دمای 80°C همزده شد. سوسپانسیون حاصل فیلتر شده و طی چندین مرحله شستشو PH محلول به حدود ۷ رسید. جامد حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C خشک و سپس در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. در مرحله‌ی بعد محلول نیترات سریم به سوسپانسیون کلینوپتیلولیت فرآوری شده به روش رسوبی اضافه شد. از محلول آبی آمونیاک یک مولار در PH ثابت ۹ به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. سوسپانسیون حاصل فیلتر شده و شستشو داده شد. جامد حاصله در دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک و پس از آن به مدت ۵ ساعت در دمای 500°C کلسینه شد. نانو کامپوزیت بدست آمده به عنوان پایه کاتالیست به همراه هگزاکلروپلاتینیک مخلوط تا پلاتین در حدود یک درصد از طریق امواج التراسوند به مدت ۴۵ دقیقه با قدرت ۹۰ وات روی پایه قرار گیرد. مخلوط فیلتر شده و پس از آن همانند مراحل قبل خشک و کلسینه شده است. نمودار جریانی کامل مراحل سنتز این کاتالیست در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱- سنتز نانو کاتالیست Pt(1%)/ CeO_2 (10%)-Clinoptilolite به روش فعال سازی با اسید و رسوبی جهت حذف تولوئن از گازهای آلوده صنعتی به روش اکسیداسیون کامل.

۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

تعیین خواص شیمیایی و ساختاری کاتالیستهای سنتزی نیاز به انجام آنالیزهای مختلفی دارد. در این تحقیق از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی ساختار کریستالی کاتالیست توسط دستگاه Siemens Diffractometer D-5000 در بازه ۲۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. در آنالیز FESEM به منظور مطالعه‌ی سایز ذرات و بررسی ریخت شناسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی-انتشار میدانی HITACHI S-4160 استفاده شد و قبل از گرفتن تصاویر پوششی از فلز طلا بر روی نمونه‌ها قرار گرفت. سطح ویژه کاتالیست از طریق آنالیز BET بوسیلهی دستگاه Quantachrome 2000 بدست آمد و پیش از کار نمونه‌ها در دمای ۲۰۰ درجه به مدت نیم ساعت تحت خلا گاز زدایی شده‌اند. همچنین دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز UNICAM 4600 در محدوده‌ی ۴۰۰-۴۰۰۰ برای تعیین گروه‌های عاملی با عنوان آنالیز FTIR انجام شد.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستها

پایلویت اکسیداسیون کاتالیستی جهت بررسی عملکرد کاتالیست سنتز شده برای حذف تولوئن طراحی شد. نمودار جریان و تصویر مربوط به این پایلویت در شکل ۲ نمایش داده شده است. این پایلویت توانایی ایجاد جریان تا دبی ۲۵۰ ml/min را دارا می‌باشد. همچنین فشار عملیاتی این پایلویت اتمسفری بوده و گستره‌ی دمایی آن ۲۰۰ تا ۱۰۰۰°C است. این پایلویت شامل سه بخش: ۱- سیستم اشباع کننده جهت تولید جریان هوای آلوده به تولوئن ۲- سیستم مربوط به انجام واکنش درون میکرو راکتور کاتالیستی ۳- سیستم آنالیز گازهای ورودی و خروجی است. خوراک لازم برای انجام واکنش مخلوطی از هوا و تولوئن است که از عبور هوا درون حباب ساز تولوئن که داخل حمام آبی با دمای ثابت است حاصل گردید. قبل از شروع ارزیابی کاتالیست غلظت خوراک ورودی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری شد. کاتالیست سنتز شده به میزان ۰/۵ گرم درون راکتور U شکل از جنس شیشه پیرکس بارگذاری شد، این راکتور در کوره الکتریکی به منظور تامین گرمای واکنش قرار گرفت. گرمای این کوره توسط یک سیستم کنترلی دما تنظیم شده و به منظور پیش گرمایش جریان گاز ورودی از گلوله‌های ریز شیشه‌ای قبل از بستر کاتالیست استفاده شده است. جهت آماده سازی کاتالیست خوراک ورودی به مدت ۲ ساعت از روی کاتالیست مورد نظر عبور داده شد تا از خطاهای احتمالی که به دلیل جذب خوراک خصوصاً توسط ژئولیت صورت می‌پذیرد جلوگیری شود. غلظت خوراک و محصولات توسط دستگاه GC اندازگیری شد. در این دستگاه از آشکار ساز FID و ستون موپین HP-PLOT U استفاده شد. محصولات اصلی مشاهده شده توسط آشکارگرها کربن دی اکسید و آب بودند. تست‌های مربوط به ارزیابی کاتالیست در فشار اتمسفری و دمای ۷۰ تا ۳۰۰C انجام شد.

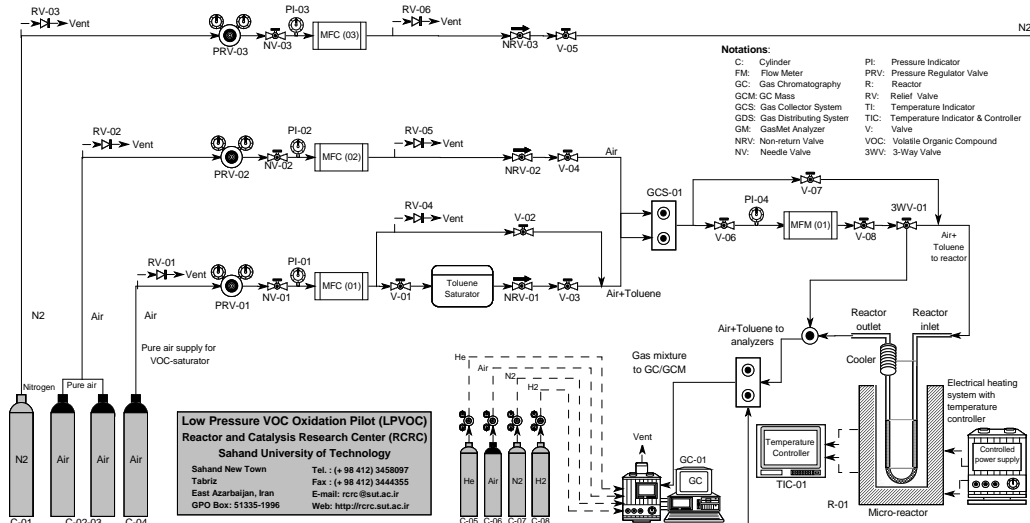
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانو کاتالیستهای سنتزی

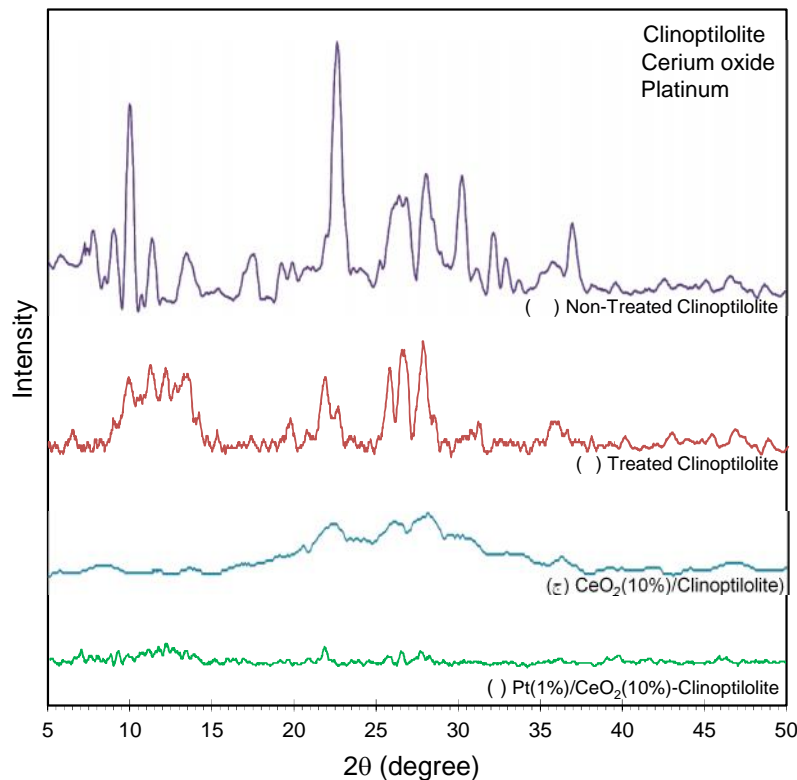
۳-۱-۱- آنالیز XRD

نتایج حاصل از انجام آنالیز XRD در شکل ۳ نشان داده شده است. در نمودارهای (الف) و (ب) به تاثیر فرآوری اسیدی روی ژئولیت طبیعی پرداخته شده است، مقایسه‌ی این دو نمودار بیانگر این مطلب است که فرآوری اسیدی سبب کاهش شدید در شدت پیک‌ها می‌شود که این کاهش شدت پیک در زوایای $2\theta = 9/11, 83/30, 25/07$ قابل مشاهده است. این تغییر شدید در شدت پیک‌ها نشان دهنده‌ی تغییر در ساختار کریستالی این ژئولیت طبیعی در اثر اسید شویی و کاهش بلورینگی است. بنابراین کلینوپتیلولیت در اثر اسید شویی از حالت کریستالی به یک ماده‌ی نسبتاً آمورف تبدیل شده است. نمودار (ج) در شکل ۳ نمودار XRD سریا که به صورت رسوبی روی کلینوپتیلولیت قرار گرفته است را نشان می‌دهد، همانطور که مشاهده می‌شود ساختار سریم اکسید کریستالی نبوده و پیک‌های ضعیفی در زوایای $2\theta = 28/33, 67/22$ دیده می‌شود و هیچگونه پیک شاخصی که نمایانگر کریستال‌های سریا در ساختار باشد مشاهده نمی‌شود. بنابراین تشکیل سریا نیز با ساختاری به صورت

آمورف می‌باشد. نمودار (د) الگوی XRD مربوط به پلاتین روی پایه‌ی کامپوزیتی سریا-کلینوپتیلولیت را نشان می‌دهد. در این الگو هیچ پیک تیزی که معرف ساختار پلاتین باشد مشاهده نمی‌گردد که این امر می‌تواند ناشی از درصد پایین پلاتین به عنوان فاز فعال (حدود ۱ درصد) و یا توزیع یکنواخت و پراکندگی مناسب پلاتین روی پایه‌ی این کاتالیست باشد که ناشی از حضور سریا و بر همکنش بین پلاتین و سریا که مانع از تجمع پلاتین می‌گردد می‌باشد.



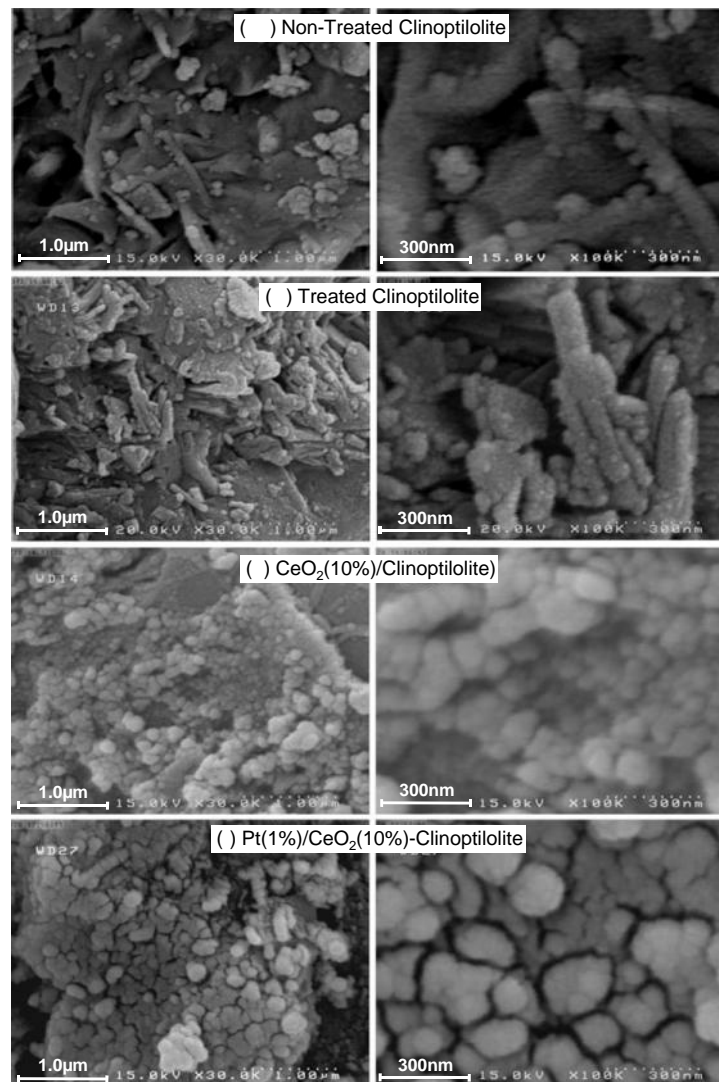
شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite سنتزی به روش فعال سازی با اسید و رسوبی جهت استفاده در حذف تولوئن از گازهای آلوده صنعتی به روش اکسیداسیون کامل.



شکل ۳- کریستالوگرافی پایه و نانوکاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite سنتزی به روش فعال سازی با اسید و رسوبی.

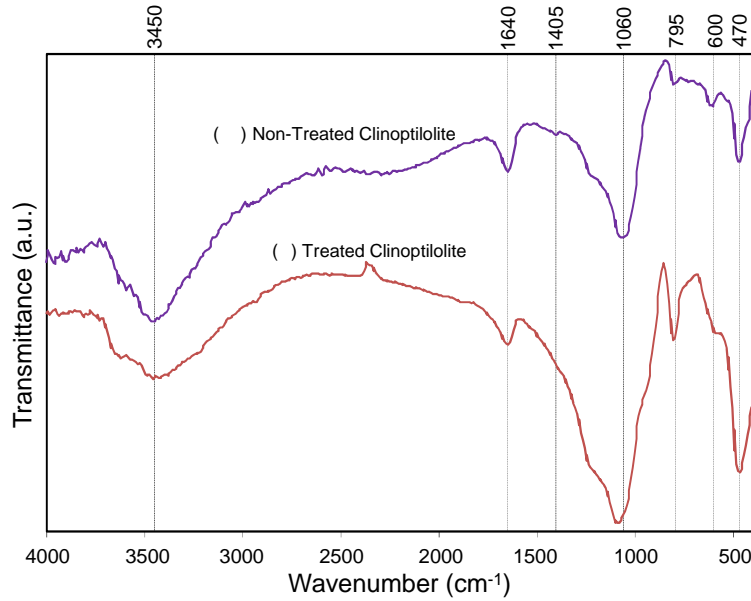
۳-۱-۲- آنالیز FESEM

آنالیز FESEM به منظور بررسی مورفولوژی کاتالیست و تعیین اندازه ذرات نانو در شکل ۴ آورده شده است. تصاویر (الف) و (ب) تاثیر فرآوری اسیدی بر روی ساختار کلینوپتیلولیت را نشان می‌دهد. تصاویر به خوبی گویای این مطلب است که اصلاح اسیدی سبب تغییر در مورفولوژی کلینوپتیلولیت خام شده است، به طوری که این فرآوری ذرات ریزی با اندازه توده ۱۰۰ نانومتر را ایجاد کرده است. همچنین توزیع این ذرات را یکنواخت تر و شکل ذرات سوزنی شده است که ناشی از ایجاد حفرات و افزایش تخلخل بوده است. تصویر (ج) مربوط به افزودن ۱۰ درصدی اکسید سریم به عنوان ساختار پایه است که نمایان گر این مطلب است که اندازه ذرات تغییر چندانی نکرده و توده آنها در حدود ۱۰۰ نانومتر باقی مانده است. در کنار این مطلب حضور سریا سبب تغییر در ساختار سوزنی شده است. شکل (د) مربوط به کاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite است که در حقیقت بارگذاری فاز فعال پلاتین روی پایه و تاثیر آن را روی مورفولوژی و اندازه ذرات نشان می‌دهد. تصویر ارائه شده نشان می‌دهد که ساختار میله ای تقریباً به طور کامل پس از حضور سریا و پلاتین حذف شده است با این وجود اندازه توده ذرات تغییر چندانی نداشته و در حدود ۱۰۰ نانومتر باقی مانده است.

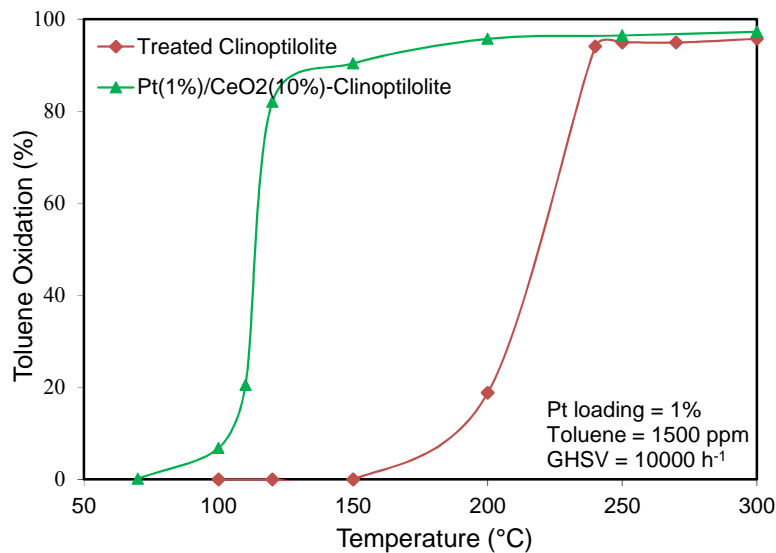


شکل ۴- مورفولوژی پایه و نانوکاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite سنتزی به روش فعال سازی با اسید و رسوبی.

حذف تولوئن ناشی از خاصیت اکسندهی اکسید سریم، یکنواختی سایز ذرات باشد. کاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite در محدوده دمایی بسیار کمتری نسبت به پایه ترکیبی فعالیت کاتالیستی دارد که منجر به ذخیره انرژی قابل توجهی می شود.



شکل ۶- آنالیز FTIR پایه خام و فعال سازی شده با اسید.



شکل ۷- حذف تولوئن از گازهای آلوده صنعتی به روش اکسیداسیون کامل روی نانوکاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite سنتزی به روش فعال سازی با اسید و رسوبی.

۴- نتیجه گیری

در سنتز کاتالیست Pt(1%)/CeO₂(10%)-Clinoptilolite برای تهیه پایه کاتالیست از زئولیت طبیعی استفاده شد. اصلاح اسیدی توسط اسید نیتریک سبب بهبود چشمگیری در ویژگی سطح کلینوپتیلولیت شد که نتایج حاصل از آنالیز BET گویای این مطلب است. سطح کلینوپتیلولیت خام از حدود ۱۳ m²/gr به حدود ۶۱ m²/gr پس از فرآوری اسیدی افزایش یافته است. اکسید سریم به روش رسوبی در کنار کلینوپتیلولیت به عنوان پایه کاتالیست قرار گرفت که حضور سریا به عنوان تقویت کننده سبب بهبود عملکرد کاتالیست شد و حضور ۱۰ درصدی سریا در ساختار پایه‌ی کامپوزیتی سبب افزایش اندکی در سطح شده است. آنالیز FESEM بیانگر تغییر در مورفولوژی زئولیت خام به دلیل فرآوری اسیدی است به طوری که ذراتی سوزنی شکل با سایز حدود ۱۰۰ نانومتر را ایجاد کرده است. افزودن سریا ساختار سوزنی این زئولیت طبیعی را تغییر داده است. همچنین فرآوری اسیدی سبب تخریب ساختار کریستالی زئولیت طبیعی شده است که آنالیز XRD به خوبی مبین این مطلب است. همچنین نتایج این آنالیز در مورد افزودن سریا و پلاتین ساختار آمورف را برای هر دو این موارد نشان می‌دهد. آنالیز FTIR نمایانگر حذف باندهای ضعیف موجود در طیف سنجی کلینوپتیلولیت خام در اثر اصلاح اسیدی است که این کاهش شدید نشان دهنده‌ی انحلال ساختار سیلیسیومی در اثر استفاده از اسید است. در راستای ارزیابی عملکرد کاتالیست سنتز شده نتایج نشان می‌دهد که افزایش سریا به عنوان تقویت کننده‌ی پایه و پلاتین به عنوان فاز فعال سبب افزایش بسیار زیادی در بازده حذف تولوئن شده است.

۵- تشکر و قدردانی

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

مراجع

- 1- Esplugues, A., Ballester, F., Estarlich, M., Llop, S., Fuentes-Leonarte, V., Mantilla, E., and Iñiguez, C., "Indoor and outdoor air concentrations of BTEX and determinants in a cohort of one-year old children in Valencia, Spain", *Science of the Total Environment*, 409, pp. 63-69, 2010.
- 2- Jamalzadeh, Z., Haghghi, M., and Asgari, N., "Synthesis, physicochemical characterizations and catalytic performance of Pd/carbon-zeolite and Pd/carbon-CeO₂ nanocatalysts used for total oxidation of xylene at low temperatures", *Front. Environ. Sci. Eng.*, 7, pp. 365-381, 2013.
- 3- Soyly, G.S.P., Özçelik, Z., and Boz, İ., "Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite", *Chemical Engineering Journal*, 162, pp. 380-387, 2010.
- 4- Asgari, N., Haghghi, M., and Shafiei, S., "Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured CeO₂/Clinoptilolite for Catalytic Total Oxidation of Xylene at Low Temperature", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32, pp. 587-597, 2013.
- 5- Asgari, N., Haghghi, M., and Shafiei, S., "Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured Pd/Ceria-Clinoptilolite Catalyst Used for P-Xylene Abatement from Waste Gas Streams at Low Temperature", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88, pp. 690-703, 2013.
- 6- Kim, B.R., "VOC emissions from automotive painting and their control: A review", *Environmental Engineering Research (EER)*, 16, pp. 1-9, 2011.
- 7- Ojala, S., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds and malodorous organic compounds", University of Oulu, 2005.
- 8- 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.
- 9- L.F, L., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals", *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, pp. 403-412, 2010.



- 10- Li, W., Wang, J., and Gong, H., "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts", Catalysis Today, 148, pp. 81-87, 2009.
- 11- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., and Ryczkowski, J., "Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite", Microporous and Mesoporous Materials, 87, pp. 243-254, 2006.
- 12- Lin, J., Zhan, Y., and Zhu, Z., "Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 384, pp. 9-16, 2011.
- 13- Asgari, N., Haghghi, M., and Shafiei, S., "Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured CeO₂/clinoptilolite for catalytic total oxidation of xylene at low temperature", Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012.
- 14- 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.
- 15- 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.
- 16- 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.