

افزایش عملکرد کاتالیستی کلینو پتیلولیت در فرایند حذف ... ناصر قاسمیان و همکاران

افزایش عملکرد کاتالیستی کلینو پتیلولیت در فرایند حذف بخارات تولوئن با روش آلومینیوم زدایی
کنترل شده (اسید شویی)ناصر قاسمیان^{*1}

(۱) گروه پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب، بناب، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۵

چکیده

مقدمه: روش های مختلفی برای حذف مواد آلی فرار (VOC) از هوا وجود دارد که از بین آن ها روش های کاتالیستی بیش ترین کاربرد را دارد. یکی از این روش های کاتالیستی، استفاده از زئولیت های طبیعی اصلاح شده می باشد. لذا در این تحقیق برای اولین بار، اثر اسید شویی بر عملکرد زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت ایرانی در حذف بخارات تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش ها: اصلاح شیمیایی زئولیت با استفاده از روش های اسید شویی، تبادل یون و کلسینا سیون انجام شد. سپس برای تست کارایی این زئولیت از یک راکتور انتگرالی با بستر ثابت استفاده شد. در این مطالعه، عملکرد زئولیت بین دمای ۱۵۰ تا ۳۷۵ درجه سانتی گراد و با دبی گاز ورودی ۱۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه و غلظت ۱۰۰ ppm از تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت. بنابراین، اثر متغیرهایی مانند دمای راکتور، میزان اسید شویی و مقدار جریان (دبی) بخارات آلاینده بر میزان حذف بخارات تولوئن بررسی شد که نتایج آن توسط نرم افزار Excel آنالیز شد.

یافته های پژوهش: زئولیت کلینوپتیلولیت ایرانی اسیدشویی شده عملکرد بسیار خوبی برای حذف بخارات تولوئن داشت به طوری که اسیدشویی باعث شد حذف کامل بخارات تولوئن در دمای کمتر نسبت به حالت پروتونه شده و اسید شویی نشده اتفاق بیافتد، به نحوی که با استفاده از این روش حذف کامل بخارات تولوئن در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق افتاد.

بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان داد که زئولیت اصلاح شده به این روش می تواند یک روش موثر و کارآمد برای حذف ترکیبات آلی فرار مانند تولوئن باشد.

واژه های کلیدی: زئولیت، کلینو پتیلولیت، راکتور بستر ثابت، تولوئن، اسید شویی

* نویسنده مسئول: گروه پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب، بناب، ایران

Email: naserghasemian@aut.ac.ir

مقدمه

ترکیبات آلی فرار (VOC) مایعات یا جامداتی هستند که دارای کربن آلی (کربن متصل به کربن، هیدروژن، نیتروژن یا گوگرد) بوده که در دمای اتاق دارای فشار بخار بالایی هستند. این فشار بخار بالا که به دلیل پایین بودن نقطه جوش این مواد است موجب می شود که تعداد مولکول های قابل توجهی از این مواد در اثر فرایند تبخیر و یا تصعید به حالت گاز در آمده و در هوای اطراف منتشر شوند. این ترکیبات بعد از ذرات معلق بیشترین فراوانی و تنوع نشر را دارا می باشند. این مواد شامل هزاران ترکیب شیمیایی می شوند که اثرات نامطلوبی نه تنها برای محیط زیست، بلکه برای سلامت انسان حتی در غلظت های پایین دارند. این روز ها، اهمیت محیط کار با ترکیبات آلی فرار نیز رو به افزایش است. مطالعات نشان داده است که تماس با VOC ها عوارض مختلفی مثل التهاب چشم ها، اثر بر روی سیستم عصبی، مسمومیت کبدی و سرطان ها را ایجاد می کنند (۴-۱). متداول ترین ترکیبات آلی فرار در محیط های صنعتی تولوئن، بنزن، زایلن و اتیل بنزن هستند (۵).

تولوئن، به عنوان یکی از پر کاربرد ترین VOC ها در صنایع و محیط هایی که با رنگ و نقاشی سروکار دارند، می باشد. حد آستانه بوی تولوئن در محدوده ppm ۱/۵۵-۳ می باشد که در این محدوده غلظت، به سختی توسط انسان قابل تشخیص است و احتمال خطر تماس طولانی مدت شغلی با آن که اثرات جدی بر روی سیستم اعصاب مرکزی دارد زیاد است (۶). روش های مختلفی برای حذف تولوئن وجود دارد که شامل روش های حرارتی، جذبی و کاتالیزوری می باشند (۷). روش های حرارتی و جذبی به دلیل مشکلات حل نشده کم تر مورد توجه هستند. در روش حرارتی از دمای زیاد برای تجزیه تولوئن استفاده می شود و همین دمای زیاد واکنش های جانبی نامطلوبی را باعث می شود (۸) در روش جذبی با جذب تولوئن روی سطح فعال جاذب از کارایی آن می کاهد؛ بنا بر این دو روش برای حذف تولوئن مناسب نمی باشند و استفاده از کاتالیزور ها برای حذف این ماده متداول تر است.

از بین روش های متعددی که برای حذف VOC ها مورد بررسی قرار گرفته است روش اکسیداسیون کاتالیستی به دلیل نیاز به دما های 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 می شود (۸، ۷).

زئولیت ها با توجه به ساختار ویژه ای که دارند، بستر مناسبی برای این کار می باشند. زئولیت ها با سطوح وسیع می توانند به صورت بالقوه برای مواردی چون جذب سطحی آلاینده ها و متعاقب آن، واکنش های کاتالیتیک به کار روند (۹-۱۱). تحقیقات نشان داده است که اصلاح زیرکونیا با استفاده از اکسید مس و نیز اصلاح زئولیت با استفاده از پالادیوم می تواند باعث افزایش میزان فعالیت کاتالیتیک آن ها در تجزیه تولوئن گردد. به طوری که افزایش ۵ درصد مس به زیرکونیا و ۰/۵ درصد پالادیوم به زئولیت در اکسیداسیون کلی ترکیبات آلی فرار مناسب تشخیص داده شده است (۱۲). با توجه به این که کلینو پتیلولیت یکی از فراوان ترین زئولیت های طبیعی بوده و معادن آن در ایران به وفور موجود است (۱۳) لذا استفاده از این ماده از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می باشد. بنابراین در مطالعه حاضر از کلینو پتیلولیت به عنوان کاتالیستی که با روش های تبادل یون و اسید شویی و کلسیناسیون اصلاح شیمیایی شده استفاده گردید، به طوری که برای اولین بار اثر اصلاح شیمیایی با اسید شویی با روش های اصلاح شیمیایی دیگر مقایسه شد که این اصلاح شیمیایی با اسید شویی منجر به افزایش کارایی زئولیت و حذف کامل بخارات تولوئن در دمای پایین تر شد.

مواد و روش ها

آماده سازی نمونه: در این مطالعه تجربی- مداخله ای از زئولیت کلینو پتیلولیت که از استان سمنان تهیه شد، استفاده گردید. بر اساس اطلاعات تشخیص ساختاری، خلوص این زئولیت حدود ۶۰ درصد وزنی است. پروتونه کردن زئولیت شامل مرحله تبادل یون و کلسیناسیون می باشد که به صورت زیر انجام می شود: ۳۰ گرم از زئولیت طبیعی (با اندازه مش ۳۰) با

باشد. ۴ ترمو کوپل داخل راکتور تعبیه شده که دمای ۴ ناحیه از بستر را نشان می دهد. لازم به ذکر است که یکی از این ترموکوپل ها کنترل کننده دما می باشد و با آن می توان دمای راکتور را تنظیم کرد.

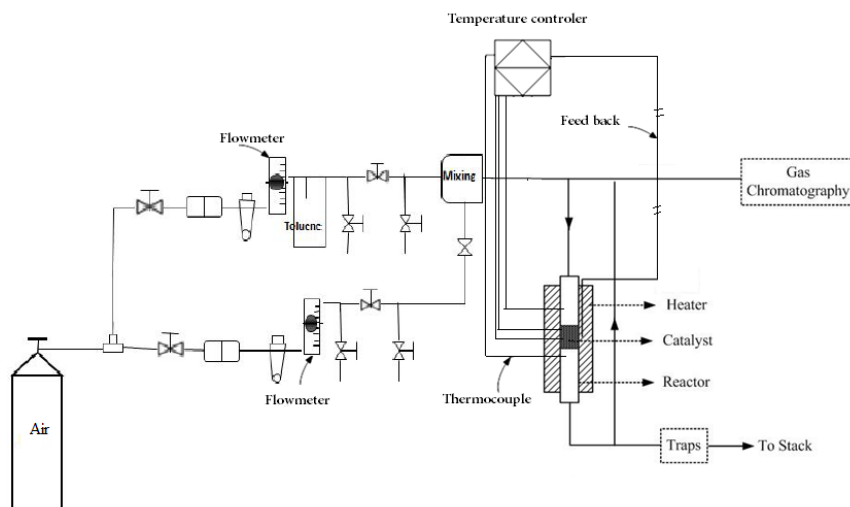
برای تولید بخار تولوئن از خرطوم خلأ استفاده شد. هوای خالص با دبی مشخص از آن عبور کرده و با حمل مقدار معینی از بخارات تولوئن هوای آلوده مورد نیاز برای آزمایش را فراهم کرد و دو مسیر جداگانه برای هوا در نظر گرفته شده بود که بتوان غلظت مورد نظر برای تولوئن ورودی را به دست آورد. راکتور داخل یک کوره الکتریکی قرار داشته که دمای مورد نیاز برای واکنش ۳۷۵-۱۵۰ درجه سانتی گراد را فراهم می کرد. برای هر آزمایش ۰/۴۵ گرم از نمونه ها به مدت ۱ ساعت در دمای 120°C درجه سانتی گراد در داخل راکتور قرار گرفت تا امکان جذب تولوئن به حداقل برسد. سپس عملکرد کاتالیست به صورت بازه دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد تا دمای ۳۷۵ درجه سانتی گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. بخارات تولوئن با غلظت ۱۰۰ و دبی ۱۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه (GHSV) 9126h^{-1} وارد راکتور می شد. برای اندازه گیری مقدار تولوئن قبل و بعد از آزمایش از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Varian CP-3800 استفاده شد.

این دستگاه مجهز به آشکار ساز یونش شعله **Flame Ionization Detector (FID)** است (۱۵).

محلول ۲ مولار کلرید آمونیوم با نسبت مایع به جامد ۱۰ به ۱ در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد بر روی یک گرم کن مغناطیسی به مدت ۸ ساعت به هم زده شد. سپس نمونه فیلتر شده و با آب مقطر شستشو داده شد. پس از آن نمونه ی جامد به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در یک آون خشک گردید. لازم به ذکر است که به منظور تبادل یونی بهتر، مرحله فوق با فاصله زمانی ۲۴ ساعت، ۲ بار تکرار شد. در مرحله کلسینا سیون، جهت تولید یون مثبت هیدروژن بر سطح زئولیت و حذف آمونیاک، نمونه های زئولیت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در یک کوره به مدت ۳ ساعت حرارت داده شده اند (۱۴).

برای اسید شویی (آلومینیوم زدایی) از اسید اکسالیک که یک اسید ضعیف محسوب می شود، در غلظت های مختلف استفاده شد. برای شست و شوی اسیدی ۱/۵ گرم از نمونه ها (پس از تبادل یون و کلسینا سیون) با نسبت مایع به جامد ۱۰ به ۱، با محلول اکسالیک اسید با غلظت های ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۵ و ۰/۵ مولار با استفاده از یک گرم کن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۲ ساعت همزده شد. سپس نمونه ها فیلتر شده و با آب مقطر شسته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در یک آون خشک شد (۱۴).

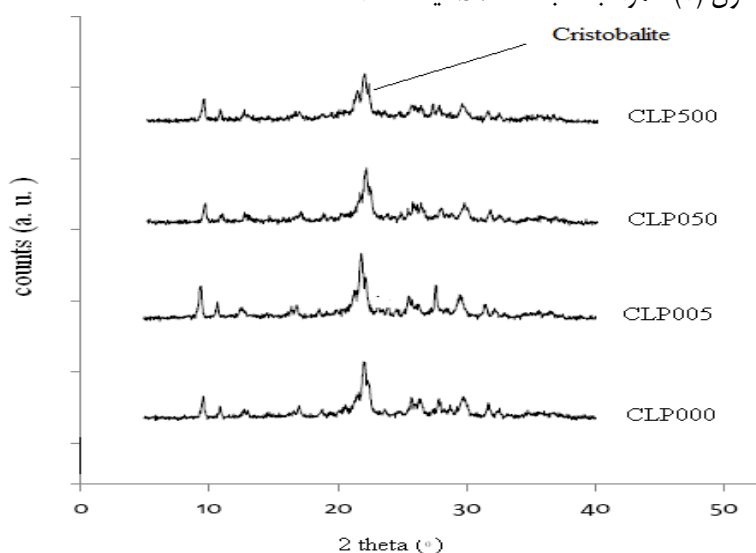
تست راکتوری: برای تست کارایی این زئولیت از یک راکتور انتگرالی با بستر ثابت استفاده شده که در شکل (۱) قابل رویت است. قطر داخلی راکتور که جنس آن از استیل ضد زنگ می باشد، ۰/۵ اینچ می



شکل (۱): تصویر شماتیک راکتور کاتالیستی بستر ثابت

یافته های پژوهشی:

آنالیز XRD را می توان در شکل (۲) مشاهده کرد که به ترتیب زئولیت پروتونه شده (CLP000) و زئولیت های پروتونه شده واسید شویی شده (CLP005, CLP050, CLP500) را نشان می دهند. همان طور که از شکل (۲) مشخص است، پیک مربوط به ناخالصی کریستو بالیت شناسایی شده است و بر اساس این شکل میزان بلورینگی هر یک از نمونه ها تخمین زده شده و در جدول (۱) همراه با نسبت Si/Al قید شده است.



شکل (۲). تصویر XRD نمونه های بررسی شده

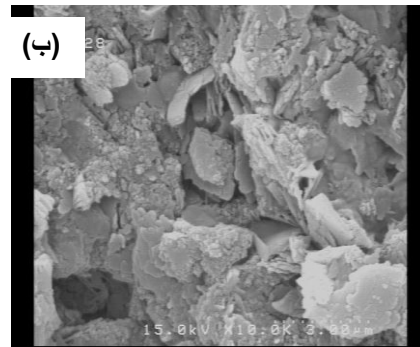
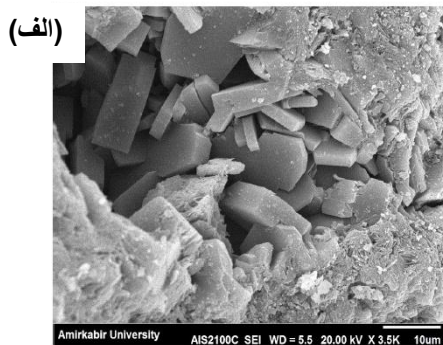
جدول (۱). اثر اسید اکسالیک روی بلورینگی، نسبت Si/Al و سطح ویژه نمونه ها

کد نمونه ها	توضیحات نمونه ها	غلظت اسید اکسالیک (M)	مدت زمان اسیدشویی (h)	بلورینگی (%)	نسبت Si/Al	سطح ویژه ($m^2 \cdot g^{-1}$)
CLP000	پروتونه شده و اسید شویی نشده	-	-	۵۸/۸	۷/۳۰	۱۴
CLP005	پروتونه شده و اسید شویی شده	۰/۰۰۵	۲	۵۳/۵	۸/۳۷	-
CLP050	پروتونه شده و اسید شویی شده	۰/۰۵۰	۲	۵۳	۹/۱۹	۵۲
CLP500	پروتونه شده و اسید شویی شده	۰/۵۰۰	۲	۴۲/۶	۱۱/۴۶	۶۴

افزایش سطح ویژه از ۱۴ متر مربع بر گرم به ۶۴ متر مربع بر گرم می شود.

در شکل (۳) می توان تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FESEM) را برای زئولیت پروتونه شده (ب) و پروتونه شده همراه با اسیدشویی با غلظت ۰/۰۵ مولار (الف) مشاهده کرد. شکل (۳) ب نشانگر این است که سطح زئولیت خام پوشیده از مواد آمورف و ناخالصی های کریستوبالیت و کوارتز می باشد که حفرات زئولیت را پوشانده است. اسید شویی باعث باز شدن حفرات و حل شدن مقداری از مواد آمورف و ناخالصی های سطح زئولیت می شود که به خوبی در شکل (۳) الف مشخص است.

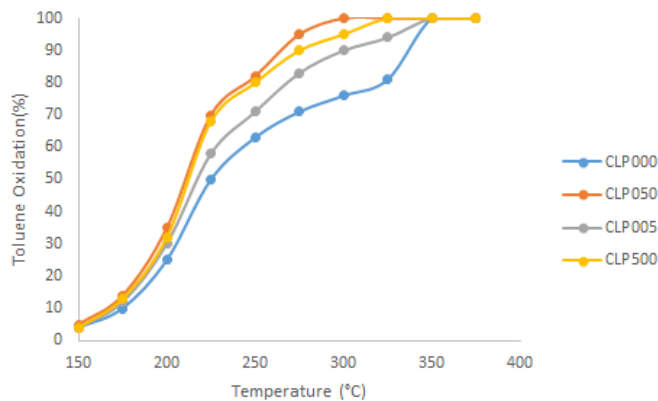
در جدول (۱) می توان مشاهده کرد که تحت آلومینیوم زدایی ملایم با اسید اکسالیک ۰/۰۰۵ مولار، بلورینگی زئولیت ۵ درصد کاهش می یابد اما نسبت Si/Al بیشتر از ۱ واحد زیاد می شود. این در حالی است که برای زئولیتی که با غلظت ۰/۰۵ مولار اسید شویی شده، مقدار بلورینگی تقریباً ثابت مانده ولی نسبت Si/Al تقریباً ۱ واحد افزایش یافته است. برای نمونه CLP500 از اسید اکسالیک ۰/۵ مولار استفاده شده است که باعث افزایش Si/Al به ۱۱/۴۶ گردیده در حالی که بلورینگی آن نسبت به نمونه اسید شویی نشده ۲۰ درصد کمتر شده است. همچنین اسیدشویی باعث



شکل (۳): تصویر (الف) FESEM زئولیت پروتونه اسید شویی شده و (ب) FESEM زئولیت پروتونه شده

شویی با ۰/۰۰۵ مولار اسید اکسالیک باعث افزایش میزان تبدیل تا ۹۰٪ در همان دما می شود. میزان تبدیل برای نمونه اسید شویی با ۰/۰۵ مولار در مقایسه با نمونه قبلی ۱۰٪ افزایش یافته و به ۱۰۰٪ در همین دما رسیده است که بالا ترین و کامل ترین تبدیل در میان نمونه هاست. اسید شویی با اسید ۰/۵ مولار باعث کاهش میزان تبدیل به ۹۵٪ در دمای ۳۰۰ درجه یانتهی گراد شده است.

شکل (۴) بیانگر عملکرد کاتالیستی زئولیت های کلینو پتیلولیت پروتونه شده و اسید شویی شده است که اثر دمای واکنش در محدوده °C ۱۵۰ - ۳۷۵ بر میزان حذف تولوئن را نشان می دهد. همان طور که مشخص است با افزایش دما میزان حذف افزایش یافته و به نقطه ماکزیمم می رسد که نشانگر بالا ترین میزان فعالیت کاتا لیست است. کم ترین فعالیت را CLP000 بین نمونه ها داشته به طوری که میزان تبدیل آن در ۳۰۰ درجه سانتی گراد ۷۶٪ است. اسید



شکل (۴): تاثیر دمای واکنش بر میزان حذف تولوئن با غلظت ۱۰۰ ppm و با دبی جریان گاز ۱۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه و ۰/۴۵ گرم زئولیت در $GHSV=9126h^{-1}$

جدول (۲): تغییرات غلظت بر حسب دبی جریان در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد

دبی جریان (mL/min)	غلظت CLP500 (ppm)	غلظت CLP050 (ppm)	غلظت CLP005 (ppm)	غلظت CLP000 (ppm)
۸۰۰	۹	۷	۱۳	۱۹
۹۰۰	۱۴	۱۲	۲۰	۲۸
۱۰۰۰	۲۰	۱۸	۲۹	۳۷
۱۱۰۰	۲۸	۲۷	۳۸	۵۰

جدول (۲) اثر تغییرات دبی جریان گاز آلاینده بر میزان غلظت آلاینده را نشان می دهد. از جدول (۲) می توان دریافت که با افزایش دبی جریان میزان تبدیل کاهش می یابد.

بحث و نتیجه گیری:

نتایج نشان داد که با افزایش دما میزان تبدیل کاتالیستی یا به عبارتی میزان حذف بخارات تولوئن افزایش می یابد. به طوری که در دماهای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی گراد این میزان به ۱۰۰ درصد می رسد. اسیدشویی در ساختار کلینو پتیلولیت می تواند تا حد قابل قبولی دمای اکسیداسیون کامل را کاهش دهد. به طوری که در زئولیت اسید شویی شده، در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد اکسیداسیون تولوئن با غلظت ۱۰۰ppm دبی ۱۰۰۰ ml/min به ۱۰۰ درصد می رسد.

ناخالصی زئولیت توسط پیک که مربوط به فاز کریستو بالیت است در شکل (۲) شناسایی شده است. همان طور که قبلا اشاره شده است، خلوص زئولیت حدود ۶۰ درصد می باشد که این ناخالصی ها مربوط به کریستو بالیت و کوارتز و مواد آمورف می باشد که در شکل شناسایی شده است. تحت اسید شویی، شدت پیک مربوط به کلینو پتیلولیت کاهش می یابد که بیانگر کاهش بلورینگی در نمونه هاست. بر اساس این شکل میزان بلورینگی هر یک از نمونه ها تخمین زده شده و در جدول (۱) همراه با نسبت Si/Al قید شده است. از شکل (۳ ب) می توان مشاهده کرد که بلوک های اولیه صفحه مانند زئولیت کلینو سپتیلولیت به وسیله بند های غیر آلی به هم متصل شده اند. (آمورف و کریستوبالیت). به عبارتی دیگر سطح زئولیت و حفرات آن توسط مواد آمورف و ناخالصی هایی مانند کریستوبالیت و کوارتز پر شده است که در اثر تبادل یون و اسید شویی (شکل ۳ الف) این منافذ باز تر می شود و قسمتی از این ناخالصی ها شسته شده و از بین می روند. هم چنین تصویر SEM از نمونه CLP050 (شکل ۳ الف) نشانگر وجود کریستال ها با اندازه بزرگ تر از ۲۰ میکرو متر است. پهنای کریستال ها عموما کم تر از ۵ میکرو متر است که برای واکنش های کاتالیتیکی مناسب می باشد زیرا از اثرات مقاومت نفوذ می توان صرف نظر کرد.

جدول (۱) نشان می دهد که که تحت آلومینیوم زدایی ملایم با اسید اکسالیک ۰/۰۰۵ مولار بلورینگی زئولیت ۵ درصد کاهش می یابد اما نسبت Si/Al بیشتر از ۱

واحد زیاد می شود این در حالی است که برای زئولیتی که با غلظت ۰/۰۵ مولار اسید شویی شده مقدار بلورینگی تقریبا ثابت مانده ولی نسبت Si/Al تقریبا ۱ واحد افزایش یافته است. برای نمونه CLP500 از اسید اکسالیک ۰/۵ مولار استفاده شده که باعث افزایش Si/Al به ۱۱/۹۶ گردیده در حالی که بلورینگی آن نسبت به نمونه اسید شویی نشده ۲۰ درصد کمتر شده است. از این جدول می توان دریافت که اسیدشویی منجر به حذف مقداری از آلومینیوم از ساختار زئولیت می شود که به تبع آن نسبت Si/Al افزایش می یابد. البته باید توجه داشت که این افزایش همراه با کاهش بلورینگی است لذا افزایش بیش از اندازه Si/Al باعث تخریب ساختار و کریستال های زئولیت می شود.

شکل (۴) نشان می دهد که با افزایش دما، مقدار حذف تولوئن افزایش یافته به طوری که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد برای نمونه CLP050 به حداکثر مقدار خود یعنی ۱۰۰٪ می رسد و بعد از این نقطه با افزایش دما، فعالیت و مقدار تبدیل ثابت می ماند. این در حالی است که برای نمونه اسید شویی نشده تبدیل کامل در ۳۵۰ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد و لذا اسید شویی منجر به حذف کامل تولوئن در دماهای کمتر می شود. از نقطه نظر نسبت Si/Al، سطح ویژه و بلورینگی می توان بیان کرد که اسید شویی با غلظت ۰/۰۰۵ مولار باعث افزایش نسبت Si/Al و سطح ویژه و کاهش مقدار کمی از بلورینگی زئولیت می شود و لذا این افزایش Si/Al و سطح ویژه باعث افزایش خاصیت کاتالیستی زئولیت می شود. در مورد CLP050 اسید شویی منجر به افزایش Si/Al و افزایش سطح ویژه و ثابت ماندن بلورینگی زئولیت نسبت به حالت قبل می شود که به تبع آن خاصیت کاتالیستی و فعالیت زئولیت نسبت به حالت قبل افزایش می یابد اما اسید شویی با غلظت بالاتر (۰/۵ مولار) اگر چه باعث افزایش Si/Al و سطح ویژه زئولیت می شود ولی باعث تخریب زیاد بلورینگی و ساختار زئولیت می گردد که در واقع در این حالت اکثر سایتها ی زئولیت تخریب شده و لذا خاصیت کاتالیستی آن کاهش می یابد؛ بنابراین می توان دریافت که اسید شویی با غلظت های بالا و به تبع آن

کامل نسبت به مطالعه ما به دماهای بالاتری اشاره کرده اند (۱۸). یوسفی و همکاران، با استفاده از نانو کاتا لیسیت ترکیبی کلینو پتیلولیت و اکسید سریم که فلز منگنز روی آن نشانده شده است در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد که بیشتر از دمای حاصل در این مطالعه می باشد به میزان حذف ۹۷/۷٪ در شرایط تقریباً مشابه دست یافته اند (۱۹). در مطالعه دیگر که توسط آمره و همکاران، بر روی نانو کاتا لیسیت ترکیبی کلینو پتیلولیت و اکسید سریم که فلز پلاتین روی آن نشانده شده است انجام شد، میزان حذف تولوئن با غلظت ۱۵۰۰ ppm و با $GHSV = 10000h^{-1}$ در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد ۹۷٪ به دست آمد (۲۰). نتایج به دست آمده از تحقیق حاضر در مقایسه با مطالعات دیگران، نشان می دهد که این کاتا لیسیت با روش اصلاح شیمیایی ذکر شده عملکرد بهتری داشته است؛ بنا بر این با بکارگیری کاتا لیسیت طبیعی اصلاح شده به روش اسید شویی در معرض گازهای آلوده، می توان بخارات تولوئن را حذف نمود. نکته قابل توجه استفاده از یک اسید ضعیف جهت آلومینیوم زدایی و افزایش Si/Al و سطح ویژه و هم چنین تخریب بسیار کم ساختار زئولیت (بلورینگی) است. بنا بر این با بکارگیری این کاتالیست اصلاح شده در محل خروجی بخارات تولوئن، می توان حجم قابل توجهی از آلوده کننده های محیط زیست را کاهش داد، به نحوی که مطابق با قوانین زیست محیطی روز دنیا باشد.

افزایش Si/Al به تنهایی نمی تواند باعث افزایش خاصیت کاتا لیسیتی باشد و یک غلظت بهینه دارد. از جدول (۲) می توان دریافت که با افزایش دبی جریان میزان تبدیل کاهش می یابد که به دلیل کم شدن زمان اقامت گاز در بستر کاتالیست می باشد. بنا بر این با کاهش دبی جریان (کاهش GHSV) مقدار تبدیل افزایش یافته به طوری که میزان تبدیل ۹۳٪ در دبی ۸۰۰ mL/min در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد برای نمونه CLP050 قابل حصول است. در مقایسه با کار دیگران در شرایط تقریباً یکسان و اصلاح شیمیایی مشابه، لویز فونسکا و همکاران، کاتالیست Y اسید شویی شده با هگزا فلوریو سیلیکات آمونیوم را برای حذف ۱ و ۲ دی کلرو اتان استفاده کردند که در این مطالعه سرعت فضایی (GHSV) h^{-1} ۱۵۰۰^۱ و وزن کاتالیست ۰.۸۵ گرم و غبظت آلاینده ۱۰۰۰ ppm بوده است که به میزان ۱۰۰٪ تبدیل در ۳۵۰ درجه سانتی گراد دست یافتند (۱۶). برزگر و همکاران (۲۰۱۳) روی زئولیت کلینو پتیلولیت که با فلز مس تبادل یون شده است، مطالعه کردند که در این کار، گاز آلاینده بخارات تولوئن با غلظت ۱۰۰ ppm است و با دبی ۱ لیتر بر دقیقه وارد راکتور می شود که میزان تبدیل برابر ۱۰۰٪ در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد و سرعت فضایی $7643h^{-1}$ حاصل شده است (۱۷). در مطالعه ی Soylo و همکاران، نیز در رابطه با اکسید مس تثبیت شده بر روی زئولیت طبیعی تقریباً به نتایج مشابهی دست یافتند ولی از لحاظ دمای اکسید اسیون

References

- Brightman HS, Moss N. Sick building syndrome studies and the compilation of normative and comparative values. New York McGraw-Hill Publication. 2000; P.1-3.
- Hunter P, Oyama ST. Control of volatile organic compound emissions [conventional and emerging technologies]. New York John Wiley and Sons Publication. 2000;P.231.
- Goung SJ, Yang J, Kim YS, Lee CM. A pilot study of indoor air quality in screen golf courses. Environ Sci Pollut Res Int 2015;22:7176-82.
- Uchiyama S, Hasegawa S. Investigation of a long term sampling period for monitoring volatile organic compounds in ambient air. Environ Sci Technol 2000; 34:4656-61.
- Chao CY, Chan GY. Quantification of indoor VOCs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong. Atmos Environ 2001; 35:5895-913.
- Rezazadeh azari M, Naghavi konjin Z, Zayeri F, Salehpour S, Seyedi MD. Occupational exposure of petroleum depot workers to BTEX compounds. Int J Occup Environ Med 2012 Jan;3:39-44.

7. Azalim S, Brahmi R, Agunaou M, Beaurain A, Giraudon J M, Lamonier JF. Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation. *Chem Eng J* 2013; 223: 536-46.
8. Everaert K, Baeyens J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J Hazard Mat* 2004; 109:113-39.
9. Song W, Li G, Grassian VH, Larsen SC. Development of improved materials for environmental applications nano crystalline NaY zeolites. *Environ Sci Technol* 2005; 39:1214-20.
10. Ghasemian N, Nourmoradi H. [The study of the performance of Iranian clinoptilolite zeolite in removal of nitrogen oxide from stack of industries by using selective catalytic reduction system]. *J Ilam Uni Med Sci* 2015; 23:27-35.(Persian)
11. Ghasemian N, Nourmoradi H. Experimental study and mathematical modeling of Propane-SCR-NOx using group method of data handling and artificial neural network *Int. J Chem React Eng* 2016; 14: 559-69.
12. Tidahy HL, Siffert S, Wyrwalski F, Lamonier JF, Aboukais A. Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation. *Cat Today* 2007; 119:317-20.
13. Kazemian H. Introduction to zeolites magic minerals. 1th ed. Tehran Beheshtb Publication. 2004; P.83-5.
14. Ghasemian N, Falamaki C, Kalbasi M, Khosravi M. Enhancement of the catalytic performance of H clinoptilolite in propane-SCR-NOx process through controlled dealumination. *Chem Eng J* 2014; 252:112-9.
15. Abbasi Z, Haghghi M, Fatehifar E, Rahemi N. Comparative synthesis and physicochemical characterization of CeO₂ nanopowder via redox reaction precipitation and sol-gel methods used for total oxidation of toluene. *Asia Pac J Chem Eng* 2012; 7:868-76.
16. Lopezfonseca R, Rivas B, Gutierrezortiz JI, Aranzabal A, Velasco JR. Enhanced activity of zeolite by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement. *App Catal B Environ* 2003; 41:31-42.
17. Barzegarshangol A, Mortazavi SB, Asilian H, Kazemian H. [Elimination of toluene vapours using natural zeolite treated by copper oxide]. *J Kermansha Uni Med Sci* 2013; 17: 423-30. (Persian)
18. Soylu GSP, Ozcelik Z, Boz S. Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite type zeolite. *Chem Eng J* 2010; 162:380-7.
19. Yosefi L, Haghghi M, Allahyari S, Shokrani R, Ashkriz S. Abatement of toluene from polluted air over Mn/Clinoptilolite-CeO₂ nano powder impregnation vs. ultrasound assisted synthesis with various Mn-loading. *Adv Powder Technol* 2015; 26: 602-11.
20. Amereh M, Haghghi M, Estifae P. The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-Clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature. *Arabian J Chem* 2015; 2:81-6.

Enhancement of the Catalytic Performance of Clinoptilolite in Toluene Abatement Process through Controlled Dealumination

Ghasemian N^{1*}

(Received: September 27, 2015

Accepted: June 5, 2016)

Abstract

Introduction: There are various methods for VOC abatement from air among which the catalytic method is more conventional. Using modified natural zeolites is one of the catalytic methods. In this research for the first time, dealuminated (acid treated) natural clinoptilolite zeolite was used for the total oxidation of toluene.

Materials & methods: The chemical modification of the zeolite is conducted by acid treating, ion-exchange and calcination methods. Then catalytic behavior of the sample was investigated using the integral fixed bed catalytic reactor. In this work, the effect of variables such as reactor temperature, flow rate of pollutant and extent of dealumination was evaluated.

Findings: The dealuminated clinoptilolite zeolite showed a promising performance for toluene abatement via total oxidation of toluene so that temperature corresponding to the maximum activity (100% conversion of toluene) was shifted to lower temperature (300 °C).

Discussion & Conclusions: The results showed that zeolite and its preparation method can be an effective method for VOCs abatement like toluene.

Keywords: Zeolite, Clinoptilolite, Fixed bed reactor, Toluene, Acid treated

1. Dept of Polymer Science and Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran

** Correspondin author Email: naserghasemian@aut.ac.ir*