

## افزایش عملکرد کاتالیستی کلینو پتیلویلت در فرایند حذف بخارات تولوئن با روش آلومینیوم زدایی کنترل شده (اسید شویی)

\*ناصر قاسمیان<sup>۱</sup>

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 کلینوپتیلویلت 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 انترگالی 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 100 ppm از تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت. بنابراین، اثر متغیر هایی مانند دمای راکتور، میزان اسید شویی و مقدار جریان (دبی) بخارات آلاینده بر میزان حذف بخارات تولوئن بررسی شد که نتایج آن توسط نرم فزار Excel آنالیز شد.

**یافته های پژوهش:** زئولیت کلینوپتیلویلت 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 پرتوونه 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 پتیلویلت، راکتور بستر ثابت، تولوئن، اسید شویی

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

naserghasemian@aut.ac.ir Email:

Copyright © 2017 Journal of Ilam University of Medical Science. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution international 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) which permits copy and redistribute the material, in any medium or format, provided the original work is properly cited.

**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 می‌شود که تعداد مولکول‌های قابل توجهی از این مواد در اثر فرایند تبخیر و یا تصنیع به حالت گاز در آمده و در هوای اطراف منتشر شوند. این ترکیبات بعد از ذرات معلق بیشترین فراوانی و تنوع نشر را دارا می‌باشند. این مواد شامل هزاران ترکیب شیمیایی می‌شوند که اثرات نا مطلوبی نه تنها برای محیط زیست، بلکه برای سلامت انسان حتی در غلظت‌های پایین دارند. این روزهای اهمیت محیط کار با ترکیبات آلی فرار نیز رو به افزایش است. مطالعات نشان داده است که تماس با VOC‌ها عوارض مختلفی مثل التهاب چشم‌ها، اثر بر روحی سیستم عصبی، مسمومیت کبدی و سرطان‌ها را ایجاد می‌کنند (۱-۴). متدالوی ترین ترکیبات آلی فرار در محیط‌های صنعتی تولوئن، بنزن، زایلن و اتیل بنزن هستند (۵).

تولوئن، به عنوان یکی از پر کاربرد ترین VOC‌ها در صنایع و محیط‌هایی که با رنگ و نقاشی سروکار دارند، ppm می‌باشد. حد آستانه بوی تولوئن در محدوده ۱/۳-۱/۵۵ می‌باشد 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 روحی سیستم اعصاب مرکزی دارد زیاد است (۶). روش‌های مختلفی برای حذف تولوئن وجود دارد که شامل روش‌های حرارتی، جذبی و کاتالیزوری می‌باشد (۷). روش‌های حرارتی و جذبی به دلیل مشکلات حل نشده کم تر مورد توجه هستند. در روش حرارتی از دمای زیاد برای تجزیه تولوئن استفاده می‌شود و همین دمای زیاد واکنش‌های جانبی نا مطلوبی را باعث می‌شود (۸) در روش جذبی با جذب تولوئن روی سطح فعال جاذب از کارایی آن می‌کاهد؛ بنا بر این دو روش برای حذف تولوئن مناسب نمی‌باشند و استفاده از کاتالیزور ها برای حذف این ماده متدالوی تر است.

**مواد و روش‌ها**

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

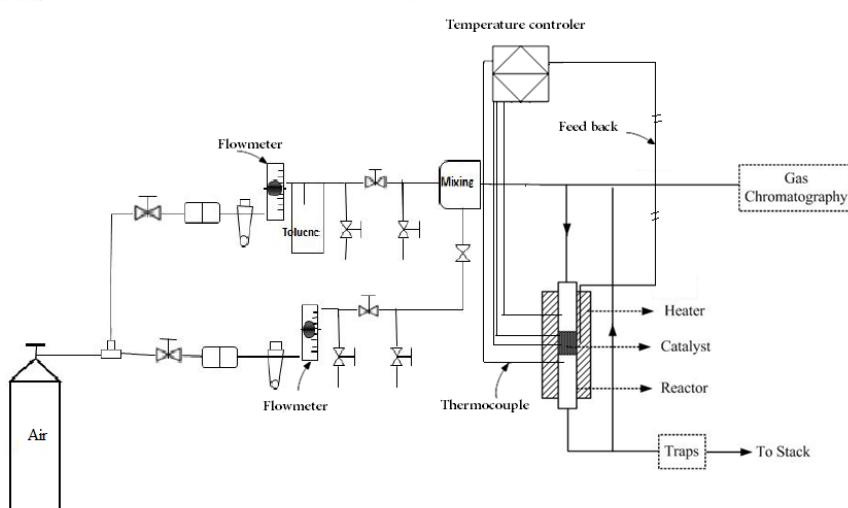
باشد. ۴ ترمو کوپل داخل راکتور تعییه شده که دمای ۴ ناحیه از بستر را نشان می دهد. لازم به ذکر است که یکی از این ترموکوپل ها کنترل کننده دما می باشد و با آن می توان دمای راکتور را تنظیم کرد. برای تولید بخار تولوئن از خروم خلاً استفاده شد. هوای خالص با دبی مشخص از آن عبور کرده و با حمل مقدار معینی از بخارات 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 الکترویکی قرار داشته که دمای مورد نیاز برای واکنش ۱۵۰-۳۷۵ درجه سانتی گراد را فراهم می کرد. برای هر آزمایش ۰/۴۵ گرم از نمونه ها به مدت ۱ ساعت در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۲۰ 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 ppm GHSV ۱۰۰ و دبی ۱۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه ( $=9126\text{h}^{-1}$ ) وارد راکتور می شد. برای اندازه گیری مقدار تولوئن قبل و بعد از آزمایش از دستگاه کروماتو گرافی 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 ای 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 (۱۶).

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، ۰/۰۵ و ۰/۰۵ 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 (۱۶).

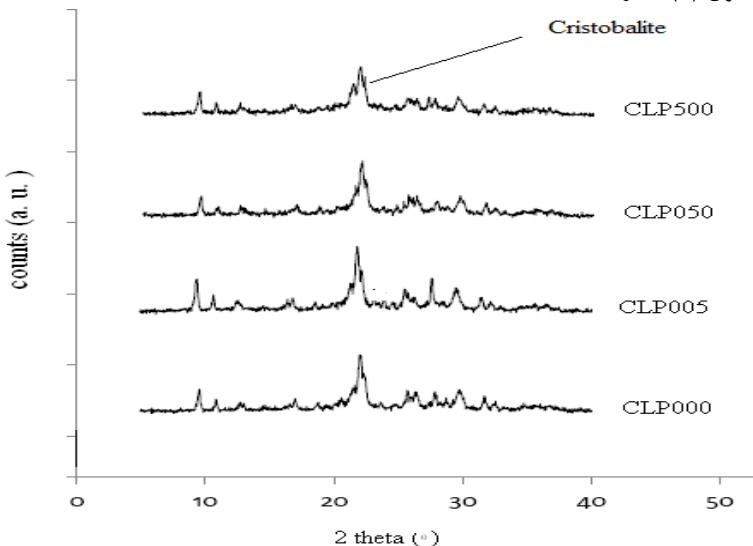
**تست راکتوری:** برای تست کارایی این زئولیت از یک راکتور انتگرالی با بستر ثابت استفاده شد که در شکل (۱) قابل رویت است. قطر داخلی راکتور که جنس آن از استیل ضد زنگ می باشد، ۵/۰ اینچ می



شکل (۱): تصویر شماتیک راکتور کاتالیستی بستر ثابت

### یافته های پژوهش

آنالیز XRD را می توان در شکل (۲) مشاهده کرد که به ترتیب زئولیت پروتونه شده (CLP000) و زئولیت های پروتونه شده و اسید شویی شده (CLP005, CLP050, CLP500) را نشان می دهن. همان طور که از شکل (۲) مشخص است، پیک مریوط 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.



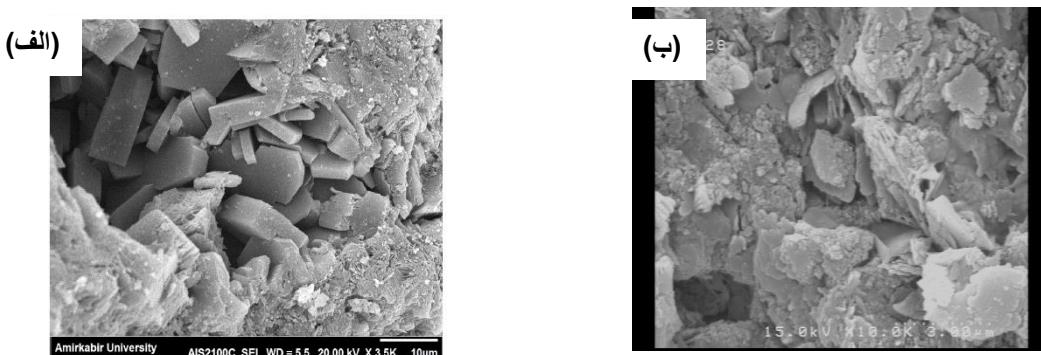
شکل (۲). تصویر XRD نمونه های بورسی شده

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

| کد نمونه ها | توضیحات نمونه ها             | اکسالیک (M) | غله اسید | مدت زمان (h) | بلورینگی (%) | نسبت Si/Al | سطح ویژه ( $m^2 g^{-1}$ ) |
|-------------|------------------------------|-------------|----------|--------------|--------------|------------|---------------------------|
| 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  | ۰/۰۵۰       | -        | 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 غله اسید شویی (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.

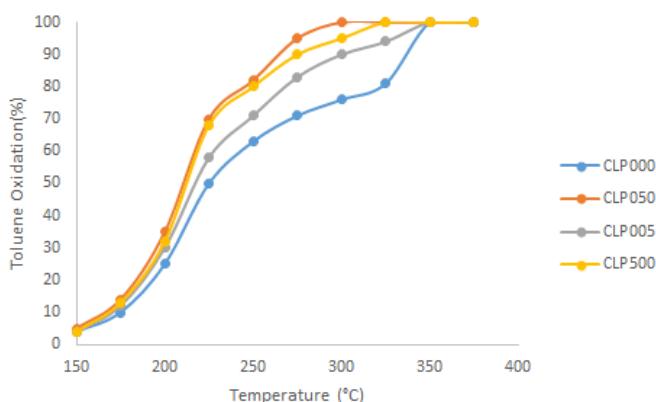
در جدول (۱) می توان مشاهده کرد که تحت آلمینیوم زدایی ملایم با اسید اکسالیک ۰/۰۰۵ مولار، بلورینگی زئولیت ۵ درصد کاهش می یابد اما نسبت Si/Al بیشتر از ۱ واحد زیاد می شود. این در حالی است که برای زئولیتی که با غله اسید شویی شده، مقدار بلورینگی تقریباً ثابت مانده ولی نسبت Si/Al تقریباً ۱ واحد افزایش یافته است. برای نمونه CLP500 از اسید اکسالیک ۰/۵ مولار استفاده شده است که باعث افزایش Si/Al به ۱۱/۹۶ می شود. 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) زئولیت پروتونه شده

شویی با  $0.005\text{ Molar}$  اسید اکسالیک باعث افزایش میزان تبدیل تا  $90\%$  در همان دما می‌شود. میزان تبدیل برای نمونه اسید شویی با  $0.05\text{ Molar}$  در مقایسه با نمونه قبلی  $10\%$  افزایش یافته و به  $100\%$  در همین دما رسیده است که بالاترین و کاملترین تبدیل در میان نمونه هاست. اسید شویی با  $0.5\text{ Molar}$  باعث کاهش میزان تبدیل به  $95\%$  در دمای  $300^\circ\text{C}$  درجه یانتی گراد شده است.

شکل (۴) بیانگر عملکرد کاتالیستی زئولیت های کلینو پتیولیت پروتونه شده و اسید شویی شده است که اثر دمای واکنش در محدوده  $150\text{--}375^\circ\text{C}$  بر میزان حذف تولوئن را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است با افزایش دما میزان حذف افزایش یافته و به نقطه ماکزیمم می‌رسد که نشانگر بالاترین میزان فعالیت کاتالیست است. کمترین فعالیت را CLP000 بین نمونه ها داشته به طوری که میزان تبدیل آن در  $300^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد  $76\%$  است. اسید



شکل (۴): تاثیر دمای واکنش بر میزان حذف تولوئن با غلظت  $100\text{ ppm}$  و با دبی جریان گاز  $1000\text{ میلی لیتر بر دقیقه و }45^\circ\text{C}$   
GHSV= $9126\text{ h}^{-1}$  گرم زئولیت در

جدول (۲): تغییرات غلظت بر حسب دبی جریان در دمای  $250^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد

| دبی جریان (mL/min) | غلظت CLP000(ppm) | غلظت CLP005(ppm) | غلظت CLP500(ppm) | غلظت CLP05(ppm) |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| ۸۰۰                | ۱۹               | ۱۳               | ۷                | ۹               |
| ۹۰۰                | ۲۸               | ۲۰               | ۱۲               | ۱۴              |
| ۱۰۰۰               | ۳۷               | ۲۹               | ۱۸               | ۲۰              |
| ۱۱۰۰               | ۵۰               | ۳۸               | ۲۷               | ۲۸              |

جدول (۲) اثر تغییرات دبی جریان گاز آلاینده بر میزان غلظت آلاینده را نشان می‌دهد. از جدول (۲) می‌توان دریافت که با افزایش دبی جریان میزان تبدیل کاهش می‌یابد.

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 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.

شكل (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 حداقل 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 ۰/۰۵ مولار باعث افزایش نسبت Al/Si 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 زئولیت تخریب شده ولذا خاصیت کاتالیستی آن کاهش می یابد؛ بنابراین می توان دریافت که اسید شویی با غلظت های بالا و به تبع آن

## 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 پتیولیت 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 ۱۰۰۰ ml/min به ۱۰۰ درصد می رسد.

نا خالصی زئولیت توسط پیک که مربوط به فاز کریستو بالیت است در شکل (۲) شناسایی شده است. همان طور که قبل 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 پتیولیت 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 سپتیولیت به وسیله بند های غیرآلی 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 CLP050 می روند. هم چنین تصویر SEM از نمونه (شکل ۳ الف) نشانگر وجود کریستال ها با اندازه بزرگ تر از ۲۰ میکرومتر است. پهنه ای کریستال ها عموماً کم تر از ۵ میکرومتر 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 تحت آلومینیوم زدایی ملایم با اسید اکسالیک ۰/۰۵ مولار بلورینگی زئولیت ۵ درصد کاهش می یابد اما نسبت Si/Al بیشتر از ۱

کامل نسبت به مطالعه ما به دماهای بالاتری اشاره کرده اند (۱۸). یوسفی و همکاران، با استفاده از نانو کاتا لیست ترکیبی کلینو پتیولیت 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 تقریبا مشابه دست یافته اند (۱۹). در مطالعه دیگر که توسط آمره و همکاران، بر روی نانو کاتا لیست ترکیبی کلینو پتیولیت و اکسید سریم که فلز پلاتین روی آن نشانده شده است انجام شد، میزان حذف تولوئن با غلظت ppm ۱۵۰۰ و با  $h^{-1}$  ۱۰۰۰۰ 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 لیست با روش اصلاح شیمیایی ذکر شده عملکرد بهتری داشته است؛ بنا بر این با بکارگیری کاتا لیست 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 تنها نمی تواند باعث افزایش خاصیت کاتا لیستی باشد و یک غلط تبیینه 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 تقریبا یکسان و اصلاح شیمیایی مشابه، لوپز 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 ( $h^{-1}$ ) GHSV<sup>۱</sup> ۱۵۰۰ و وزن کاتالیست ۰.۸۵ گرم و غبظت آلاینده ppm ۱۰۰۰ بوده است که به میزان % ۱۰۰ تبدیل در ۳۵۰ درجه سانتی گراد دست یافتند (۱۶). بزرگر و همکاران (۲۰۱۳) روی زئولیت کلینو پتیولیت که با فلز مس تبادل یون شده است، مطالعه کردند که در این کار، گاز آلاینده بخارات تولوئن با غلظت ppm ۱۰۰ 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  $7643 h^{-1}$  حاصل شده است (۱۷).

در مطالعه ای Soylo و همکاران، نیز در رابطه با اکسید مس ثبیت 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, Aboukaïs 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. 1<sup>th</sup> 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 CeO<sub>2</sub> 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 cholorinated 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-CeO<sub>2</sub> 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 HNO<sub>3</sub>-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO<sub>2</sub>-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<sup>1\*</sup>

(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  
\*Corresponding author Email: naserghasemian@aut.ac.ir