

بررسی خصوصیات جذبی زئولیت ZSM-5 برای جداسازی بخارات تولوئن از جریان هوا

راضیه جانی زاده^۱، حسن اصیلیان مهبادی^{۲*}، علی خوانین^۲

^۱دانشجو، مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران؛ ^۲گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۶/۱/۱۵

چکیده:

زمینه و هدف: تولوئن از جمله ترکیبات آلی فرار می‌باشد که دارای اثرات مخرب فیزیولوژیک بوده و جهت کنترل آن می‌توان از جاذب‌های مختلفی همچون زئولیت‌ها استفاده کرد. هدف از این مطالعه بررسی خصوصیات جذبی زئولیت ZSM-5 برای جداسازی بخارات تولوئن از جریان هوا می‌باشد.

روش بررسی: جهت تعیین خصوصیات فیزیکی و سطحی زئولیت ZSM-5 از تست‌های X-Ray Diffraction (XRD)، Brunauer-Emmett-Teller (BET)، Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) و Barrett-Joyner-Halenda (BJH) استفاده گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب زئولیت، بخارات تولوئن در غلظت ۴۲ پی پی ام و دبی ۰/۵ لیتر بر دقیقه، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۶٪ و فشار یک اتمسفر از سیستم دینامیک به راکتور حاوی ۱ گرم زئولیت ZSM-5 وارد شد. غلظت در ورودی و خروجی راکتور به‌طور مداوم کنترل شد. پس از ظهور نخستین آلاینده در خروجی راکتور، با استفاده از روابط مربوطه ظرفیت جذب محاسبه و تعیین گردید. لازم به ذکر است که برای حذف خطا، این تست آزمایشگاهی در سه مرتبه تکرار شده و سپس میانگین زمانی و غلظتی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

یافته‌ها: زئولیت ZSM-5 دارای سطح ویژه ۲۹۸/۸۸ بود. جذب بخارات با غلظت ۴۲ پی پی ام توسط ۱ گرم زئولیت ZSM-5، ۴۸۵ دقیقه طول کشید و پس از خروج اولین غلظت تولوئن، در ۲۲۵ دقیقه به نقطه اشباع رسید. یک گرم زئولیت توانایی جذب ۴۴/۹۱ میلی‌گرم تولوئن را نشان داد. ایزوترم جذب این نوع زئولیت بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک (IUPAC) از نوع I می‌باشد.

نتیجه‌گیری: زئولیت ZSM-5 دارای ظرفیت جذب بالایی برای بخارات تولوئن می‌باشد. این ماده با سطح ویژه بالا و وجود منافذ ریز در ساختار خود می‌تواند جاذب مناسبی برای بخارات تولوئن باشد.

واژه‌های کلیدی: زئولیت ZSM-5، تولوئن، ظرفیت جذب، XRD-BET.

مقدمه:

آلی فرار شامل طبقه‌بندی‌های گوناگونی از جمله سرطان‌زا، قابل اشتعال، سمی و موتازن می‌باشند. ترکیبات آلی فرار دارای اثرات سوء سلامتی از جمله واکنش‌های آلرژیک، سردرد، سرفه‌های خشک و حتی سرطان می‌باشند (۳). بنزن و کلروفرم از جمله حلال‌های سرطان‌زا در این گروه از آلاینده‌ها می‌باشند (۴). در این بین تولوئن (Toluene)

ترکیبات آلی فرار از جمله آلاینده‌های معمول در محیط‌های شهری و صنعتی هستند که به دلیل داشتن فشار بخار بالا، توانایی ورود به هوا را در دمای محیط دارند (۱). این ترکیبات نه تنها از منابع صنعتی بلکه از منابع معمولی که روزمره با آن‌ها سروکار داریم مانند جاده‌های عمومی، ایستگاه‌های گاز و منابع خشک‌شویی به محیط وارد می‌شوند (۲). ترکیبات

*نویسنده مسئول: تهران- دانشگاه تربیت مدرس- گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای- تلفن: ۰۹۱۲۳۸۷۳۹۳۲، E-mail: asilia_h@modares.ac.ir

زئولیت ها، مواد آلومینو سیلیکاته متخلخل با ساختار کریستالی می باشند. یکنواختی منافذ در زئولیت ها سبب می شود تنها مولکول های با اندازه معین در آن ها به دام بیفتند (۱۳، ۱۴). از خصوصیات عمده زئولیت ها می توان به توانایی جذب، تبادل یونی و فعالیت کاتالیتی آن ها اشاره کرد. جذب در زئولیت ها با جاذب های دیگر مانند سیلیکاژل متفاوت است چراکه در ساختار کریستالی زئولیت ها منافذ به طور منظم و یکنواخت قرار گرفته اند و اندازه آن ها به ندرت متفاوت است. این خصوصیت سبب می شود تا از این مواد به عنوان جاذب و غربال مولکولی استفاده شود (۱۵). از آنجایی که زئولیت ها دارای ساختار سه بعدی متشکل از چهار ضلعی های SiO_4 و AlO_4 می باشند که توسط پل های اکسیژنی به یکدیگر متصل شده اند، کانال ها یا حفره های ریزی با ابعاد تا $0/1$ نانومتر در بافت آن ها تشکیل می شود، این کانال ها نقش تعیین کننده ای در تخلخل و میزان جذب آلاینده دارد. در این گروه از زئولیت ها، پنجره های کانالی از تعداد مختلف حلقه تشکیل شده اند، که بر این اساس می توان آن ها را به زئولیت هایی با منافذ ریز، متوسط و بزرگ تقسیم بندی کرد که زئولیت ZSM-5 در سته منافذ متوسط قرار می گیرد (۱۶).

مطالعات متعددی تاکنون در خصوص جذب آلاینده های مختلف بر روی جاذب های متفاوت صورت گرفته است. Chen و همکاران جذب تولوئن توسط جاذب دوقسمتی متشکل از کربن فعال گرانول شده و کامپوزیتی از ZSM-5/PSSF را مورد بررسی قرار دادند (۱۷). Liu و همکاران نیز جذب دینامیکی تولوئن را بر روی کربن فعال در قالب میکروفیبر مطالعه کردند (۱۸). اثر شیمی سطح و PH محلول بر روی جذب تولوئن و بزن از محلول آبی به وسیله کربن فعال نیز توسط Wibowo و همکاران انجام شد (۱۹). رفتار جذبی دی اکسید کربن بر روی سیلیکات ۱- و زئولیت ZSM-5 که مراحل تعویض کاتیون را طی کرده است، مورد تحقیق قرار گرفت (۲۰).

مختل کننده عملکرد غدد درون ریز و مشکوک به سرطان زایی است (۵). تولوئن ماده ای با فرمول شیمیایی $C_6H_5CH_3$ وزن مولکولی ۹۲/۱۴، فشار بخار $28/4$ میلی متر جیوه، نقطه جوش $110/6$ درجه سانتی گراد و چگالی $0/867$ گرم بر میلی لیتر، به طور گسترده در صنایع داروسازی، فرایندهای شیمیایی، رنگ های دیواری، اسپری ها، چسب و به عنوان حلال برای بسیاری از مواد مورد استفاده قرار می گیرد (۶).

تولوئن به طور غیرمستقیم با لوسمی غیر لنفوسیتی حاد یا مزمن، ناهنجاری های کروموزومی و تحریک اعصاب محیطی مرتبط می باشد (۷). استنشاق بخارات تولوئن سبب بروز عوارض عصبی مزمن از جمله کاهش در تفکر، حافظه، توانایی عضلات و همچنین برخی از سطوح کاهش در شنوایی و بینایی می گردد (۹، ۸). کنفرانس بهداشت صنعتی دولت آمریکا American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) مقدار حد آستانه مواجهه Threshold Limit Value (TLV) برای تولوئن را 20 پی پی ام و موسسه ملی ایمنی و بهداشت حرفه ای National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) حد مواجهه توصیه شده Recommended exposure limit (REL) را 100 پی پی ام را بیان کردند (۱۰)؛ بنابراین کنترل و یا حذف بخارات تولوئن از محیط های صنعتی و همچنین محیط زیست از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. برای این منظور از روش های مختلفی همچون جذب سطحی، سوزاندن، جداسازی غشایی، واکنش های زیستی، استفاده از فتوکاتالیست ها و کاتالیست های حرارتی برای محدود کردن انتشار ترکیبات آلی فرار مورد استفاده قرار گرفتند (۱۱). لک های مولکولی مانند زئولیت ها به عنوان کاتالیست و جاذب های بسیار موثر و کاربردی جهت حذف آلاینده ها در صنایع شیمیایی و پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند (۱۲).

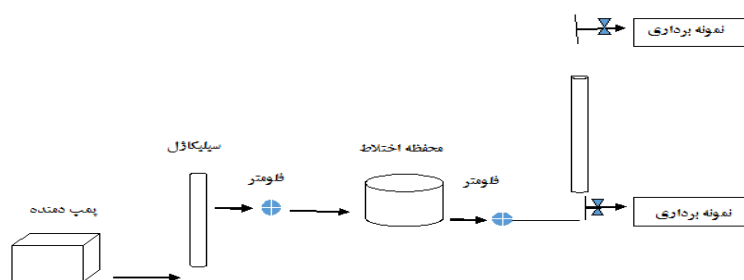
حالی که در مطالعه حاضر جذب تولوئن در فاز گازی انجام شد.

روش بررسی:

تولوئن در این مطالعه از شرکت مرک آلمان فراهم شد. زئولیت ZSM-5 تهیه شده از شرکت Zeolites international پس از گرانول شدن به مدت ۱۲ ساعت در آون قرار گرفت. سپس جهت حذف ترکیبات اضافی از ساختار آن برای ۳ ساعت در کوره با دمای ۴۶۰ درجه کلسینه شد (۲۷). جهت بررسی جذب بخارات تولوئن راکتور استوانه ای شکل متشکل از شیشه کوارتز با طول ۲۵ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱ سانتی‌متر استفاده گردید. صفحه مشبکی نیز جهت یکنواخت سازی جریان هوای حاوی بخارات تولوئن در راکتور در فاصله ۱۲ سانتی‌متری انتهای راکتور قرار گرفت. جهت تولید بخارات تولوئن از سیستم دینامیک تولید بخارات استفاده گردید. به طوری که مقداری تولوئن در درون ایمپینجر ریخته شده و سپس با استفاده از پمپ دمشی هوا با دبی ۰/۵ لیتر در دقیقه به درون ایمپینجر دمیده شد. بخارات تولوئن به سمت محفظه اختلاط هدایت و درون محفظه با طور یکنواخت با هوا مخلوط و در نهایت با غلظت ۴۲ پی پی ام و دبی ۰/۵ لیتر بر دقیقه که بر اساس مطالعات انجام شده انتخاب گردید، به راکتور حاوی ۱ گرم زئولیت ZSM-5 وارد گردید. جریان هوا در مسیر تولید بخارات با استفاده از روماتر کنترل گردید.

خصوصیات جذب آرسنیک ۵ ظرفیتی بر زئولیت کلینوپیتولیت پوشش داده شده با آهن نیز توسط Jeon و همکاران مطالعه گردید (۲۱). Choi و همکاران جذب ترکیبی از آلاینده آلی و غیر آلی را شامل روی و تولوئن را با استفاده ترکیب زئولیت و کربن فعال را بررسی نمودند (۲۲). انصاری و همکاران نیز جذب تولوئن توسط نانو زئولیت Y در بستر ثابت و سیال را بررسی کردند (۲۳). مرتضوی و همکاران تصفیه اکسیدهای نیتروژن از هوا توسط زئولیت ZSM-5 اصلاح شده را بررسی کردند (۲۴).

بر اساس مطالعات انجام شده و اهمیت توانایی و قدرت جذب جاذب‌هایی که برای حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و لزوم شناخت هرچه بیشتر این جاذب‌ها، این مطالعه با هدف بررسی توانایی زئولیت ZSM-5 در جذب آلاینده تولوئن به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ترکیبات آلی فرار که به‌وفور در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد انجام شد. Zaitan و همکاران در مطالعه‌ای از زئولیت ZSM-5 برای حذف تولوئن به‌وسیله مکانیسم جذب-اوزوناسیون استفاده کردند که در این مطالعه ظرفیت جذب برای زئولیت در دمای ۳۰۰ درجه کلون صورت گرفت و در محدوده غلظتی متفاوت انجام شد (۲۵). در مطالعه حاضر جذب زئولیت بدون استفاده از اوزوناسیون صورت گرفته است. Pasti و همکاران جذب رقابتی ترکیبات آلی فرار از جمله متیل ترت بوتیل اتر، تولوئن و ۱ و ۲ دی کلرو اتان توسط زئولیت ZSM-5 را مورد بررسی قرار دادند (۲۶)؛ در



تصویر شماره ۱: تصویر شماتیک سیستم آزمایشگاهی

مواد متخلخل می‌باشد. برای تعیین مساحت سطح ویژه، اندازه منافذ و توزیع حجم کلی نمونه زئولیت از تست های BET و BJH از روش جذب- واجذب نیتروژن در دستگاه TriStar II 3020 Version 3.02 استفاده شد (۳۰). تست پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده دستگاه X'Pert PRO MPD PANalytical Company (۴۰ میلی آمپر، ۴۰ کیلوولت) برای دستیابی به الگوهای پراش این اشعه بر نمونه انجام شد. در این تست الگوهای پراش اشعه ایکس در زاویه های ۲θ بین ۲ تا ۷۰ درجه با استفاده از تیوپ مس انجام شد (۳۱).

یافته‌ها:

بخارات تولوئن با فرمول شیمیایی $C_6H_5CH_3$ وزن مولکولی ۹۲/۱۴، فشار بخار ۲۸/۴ میلی متر جیوه، نقطه جوش ۱۱۰/۶ درجه سانتی گراد و چگالی ۰/۸۶۷ گرم بر میلی لیتر، به عنوان آلاینده به راکتور حاوی زئولیت وارد شد. نتایج به دست آمده از مساحت سطح ویژه و توزیع حجم منافذ با جزئیات در جدول شماره ۱ توضیح داده شده است. اطلاعات جدول حاکی از آن است که تنها منافذ بسیار ریز یا میکروپور با حجم کلی ۰/۱۰۲۹۶ سانتی متر مکعب بر گرم در ساختار زئولیت وجود دارد.

جدول شماره ۱: مشخصات مهم زئولیت ZSM-5

پارامتر	واحد	زئولیت
مساحت سطحی ویژه (BET)	متر مربع / گرم	۲۹۷/۸۸
حجم کل منافذ	سانتی متر مکعب / گرم	۰/۹
میانگین قطر منافذ	نانومتر	۰/۳۳۲
حجم منافذ ریز (micropores)	سانتی متر مکعب / گرم	۰/۱۰۲۹۶
مساحت منافذ ریز	متر مربع / گرم	۴۲۱/۶۸
متوسط پهنای منافذ	آمپر	۳/۳۲۵۷

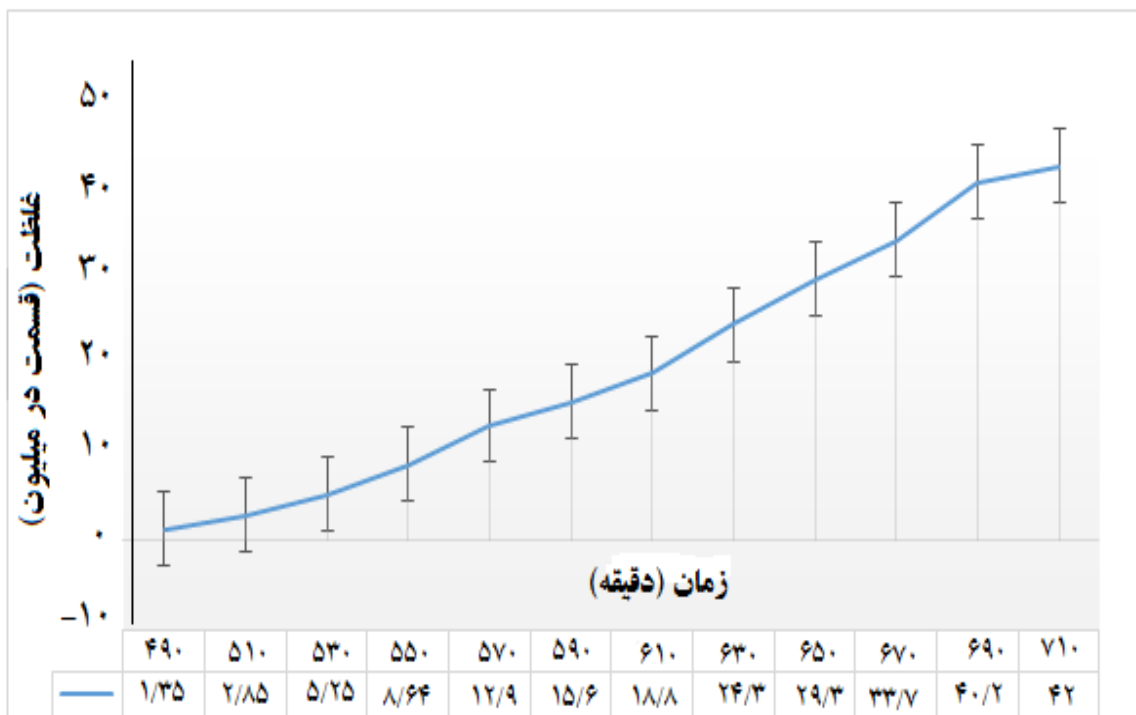
جهت کنترل غلظت و تنظیم آن از دستگاه خوانش مستقیم Phoccheck Tiger کالیبره شده مجهز با آشکارساز یونیزاسیون شعله با حد تشخیص ۱ ppb استفاده شد. سنجش غلظت هم در ورودی و هم در خروجی راکتور به طور مرتب صورت گرفت. کنترل غلظت پس از باز کردن جریان حاوی غلظت مورد نظر به راکتور تا قبل از نقطه شکست (Break point) یعنی نقطه ای که اولین آلاینده در خروجی راکتور مشاهده می شود، در فواصل ۴۵ دقیقه انجام شد و پس از نقطه شکست، تغییرات غلظت خروجی در فواصل یک دقیقه ای مشاهده و ثبت گردید. سپس نمودار افزایش غلظت خروجی تا رسیدن به نقطه اشباع (Saturation point) رسم گردید. همچنین ظرفیت جذب زئولیت با استفاده از رابطه زیر برحسب میلی گرم آلاینده محاسبه گردید (۲۸،۱۸،۱۷):

$$BC = (C_{in} \times T_{bk} \times Q) / g_{adsorbent}$$

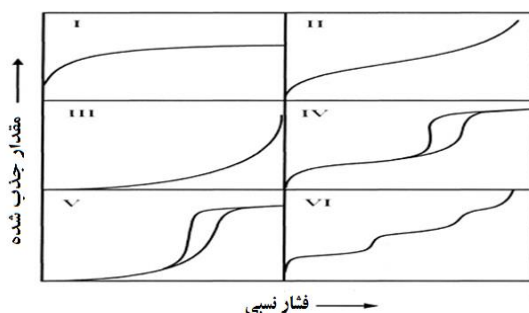
در فرمول بالا BC ظرفیت جذب برحسب میلی گرم، C_{in} غلظت تولوئن ورودی به راکتور برحسب میلی گرم بر متر مکعب، T_{bk} زمان نقطه شکست برحسب ساعت، Q دبی هوای ورودی برحسب متر مکعب بر ساعت و $g_{adsorbent}$ گرم جاذب می باشد. لازم به ذکر است که کلیه این آزمایشات در ۲۵ درجه سانتی گراد و رطوبت ۶٪ انجام شد. طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (Fourier transform infrared spectroscopy) با هدف تعیین پیک های مربوط به گروه های عاملی موجود در ساختار زئولیت و همچنین محدوده جذب اشعه مادون قرمز توسط این ماده انجام شد. در این تست، پتاسیم برمید (kbr) به عنوان نمک رقیق کننده زئولیت و زئولیت در نسبت ۱۰۰ به ۱ به طور کامل مخلوط شده و با استفاده از پرس دستی ۱۰ تنی برای ۲ دقیقه فشرده و به شکل قرص درآمد. قرص به دست آمده در دستگاه NICOTEL IR-100 قرار داده شد و طیف سنجی گرفت (۲۹). روش بت (Brunauer-Emmett-Teller) یک رویه استاندارد برای تعیین مساحت سطح محدوده وسیعی از پودرهای ریز و

اشباع (Saturation) شروع شده و در مدت ۲۲۵ دقیقه به نقطه اشباع جایی که غلظت ورودی و خروجی آلاینده از جاذب برابر است، رسید. زیاد بودن مدت زمان اشباع یا زمان مسیر شکست نشان دهنده بالا بودن ظرفیت جذب می‌باشد. بر اساس نمودار شماره ۱ تولوئن مسیر شکست یا مسیر اشباع (Breakthrough) که در واقع فاصله میان نقطه شکست و نقطه اشباع می‌باشد را در ۲۲۵ دقیقه نشان می‌دهد.

با استفاده از فرمول شماره ۱ با در نظر گرفتن دبی ورودی، زمان نقطه شکست، غلظت تولوئن ورودی و وزن جاذب، یک گرم زئولیت توانایی جذب توانایی جذب ۴۴/۹۱ میلی‌گرم تولوئن را نشان داد. اولین خروجی تولوئن از بستر زئولیت در دقیقه ۴۸۵ ام مشاهده شد. فرایند جذب کامل در این مطالعه ۸ ساعت به طول انجامید، پس خروج اولین غلظت تولوئن که نشان دهنده نقطه شکست می‌باشد، فرایند



نمودار شماره ۱: اشباع تولوئن در زئولیت ZSM-5



نمودار شماره ۲: طبقه‌بندی آیوپاک برای

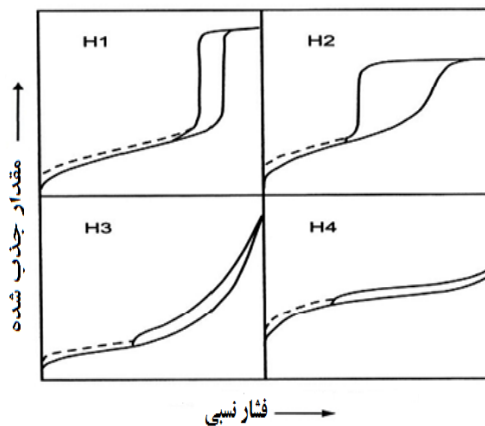
ایزوترم های جذب

جذب کمی یک گاز توسط جاذب با استفاده از ایزوترم جذب توصیف می‌شود. نمودار ایزوترم جذب میزان ماده جذب شده بر اساس فشار در دمای ثابت را نشان می‌دهد. نمودار شماره ۲ دسته‌بندی ایزوترم جذب از نظر آیوپاک را نشان می‌دهد، بر اساس شکل ایزوترم نوع I مربوط به جاذب‌های میکروپور، نوع II، III و VI برای جاذب‌های نانو یا ماکروپور و نوع IV و V مربوط به جاذب‌های مزوپور می‌باشد (۳۲).

یکنواخت می‌باشد. نوع H2 موادی که در آن‌ها ذرات از نظر اندازه و شکل به‌خوبی و به شکل یکنواخت تعریف نشده‌اند و همچنین وجود تنگناها را توصیف می‌کند. نوع H3 نشان‌دهنده منافذ شکافی شکل در ماده می‌باشد. ایزوترم‌های نشان‌دهنده نوع H3 محدودیتی در جذب را در نسبت بالای P/P⁰ نشان نمی‌دهند. منحنی پسماند H3 نشان‌دهنده شیئی مرتبط با نیرویی بر حلقه پسماند به دلیل اثر مقاومت کششی می‌باشد (۳۲).

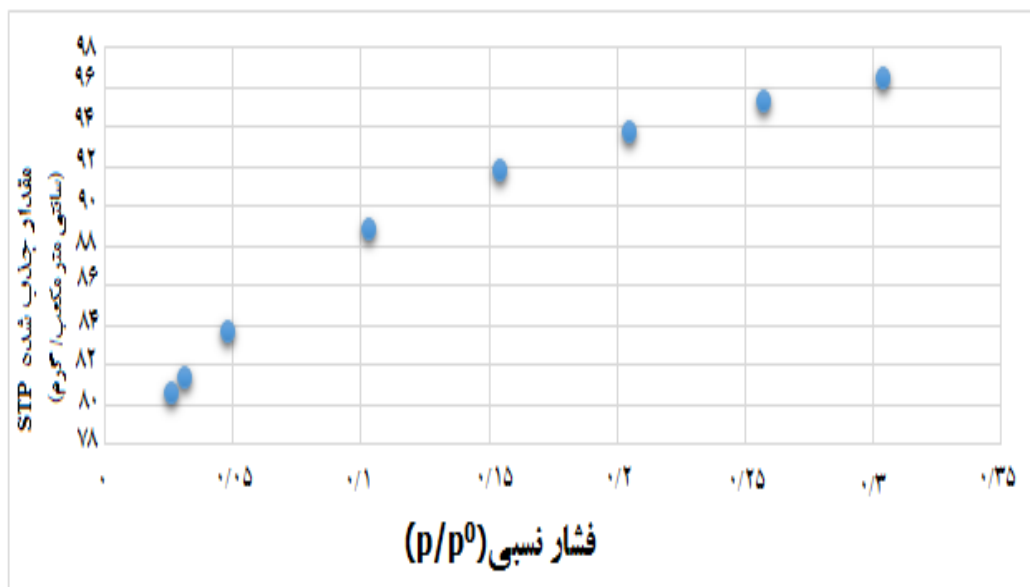
بر اساس نمودار شماره ۵، نمودار ایزوترم زئولیت ZSM-5 نشان می‌دهد که ایزوترم جذب این ماده از نوع I است. چراکه نمودار ایزوترم جذب این زئولیت بر اساس تست آزمایشگاهی انجام‌شده منطبق بر نمودار شماره I می‌باشد. در نمودار شماره ۳ گراف مربوط به این نوع ایزوترم نشان داده شده است. در ایزوترم نوع یک جذب به صورت تک لایه‌ای اتفاق می‌افتد. ایزوترم نوع I عمدتاً مربوط به موادی است که در ساختار آن‌ها منافذ ریز یا میکروپور وجود دارد. این گراف همچنین می‌تواند به آسانی با استفاده از ایزوترم جذب Langmuir توضیح داده شود، چراکه ایزوترم جذب لانگمیر از جمله ایزوترم‌های پرکاربرد برای مواد متخلخل به دارای جذب لایه‌ای هستند، می‌باشد (۳۵، ۳۶).

پسماند جذب در شکل IV و V نشان‌دهنده وجود نوعی ارتباط میان حلقه پسماند و بافت مانند هندسه منافذ، توزیع اندازه منافذ و مواد مزوپور می‌باشد.

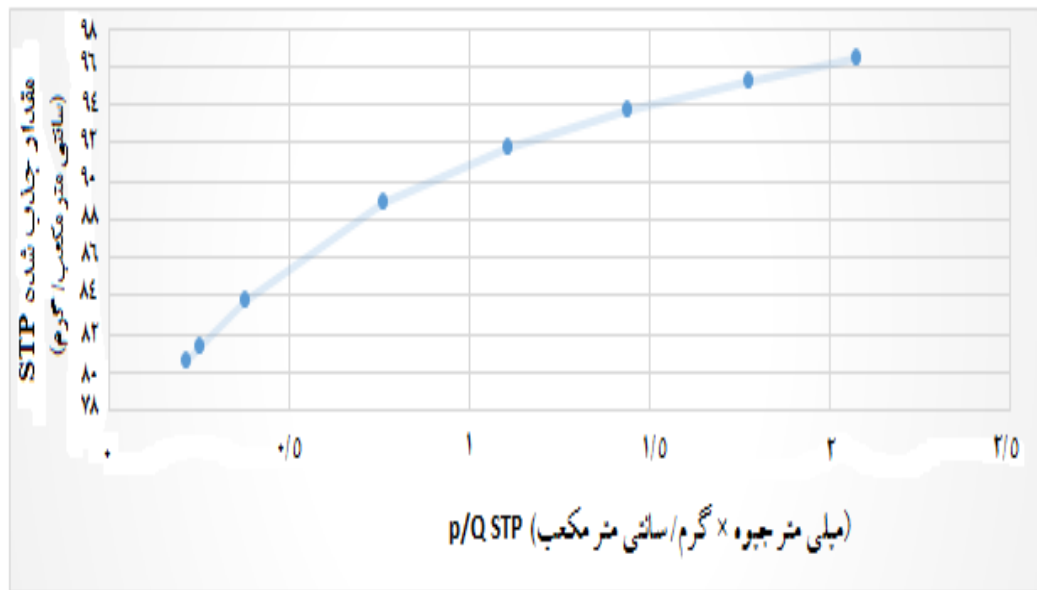


نمودار شماره ۳: ارتباط میان شکل منافذ و ایزوترم جذب - واجذب

حلقه پسماند در تصویر شماره ۳، پسماند فشار پایین را نشان می‌دهد که ممکن است به دلیل تغییر در حجم جاذب باشد (۳۲-۳۴). نمودار شماره ۳ طبقه‌بندی تجربی حلقه‌های پسماند بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک را نشان می‌دهد، بر اساس این طبقه‌بندی، نوع H1 اغلب مرتبط با مواد متخلخل با در نظر گرفتن منافذ گرد



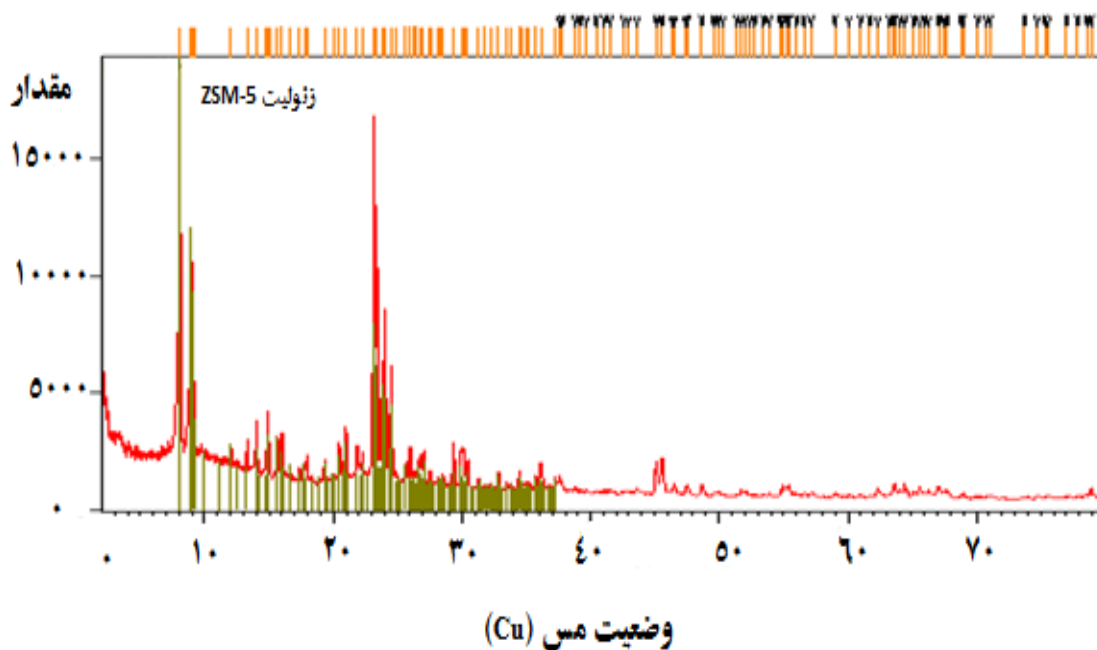
نمودار شماره ۴: ایزوترم جذب زئولیت ZSM-5



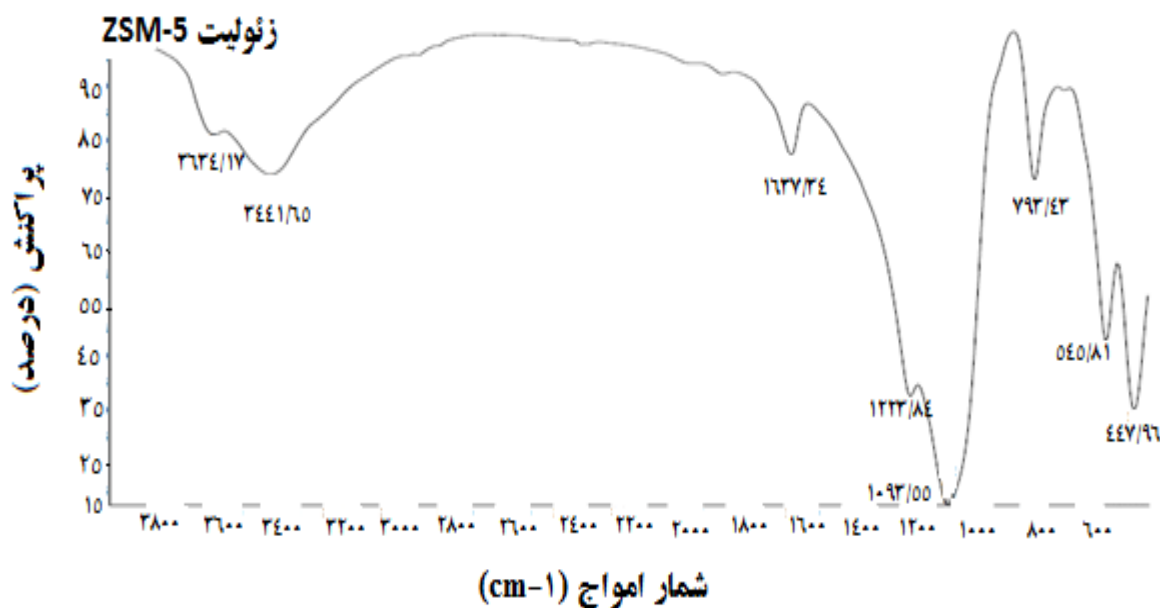
نمودار شماره ۵: نمودار ایزوترم جذب Langmuir برای زئولیت ZSM-5

با فرمول $H_{49.61}Al_{1.78}O_{216}Si_{94.22}$ و نام شیمیایی Hydrogen Teco-alumosilicate Hydrate می‌باشد. طیف سنجی در نمودار شماره ۶ با پراش اشعه ایکس نیز نشان‌دهنده دو پیک در زاویه $2\theta = 23^\circ - 25^\circ$ و $2\theta = 7^\circ - 9^\circ$ می‌باشد که با منحنی استاندارد این ماده هم‌خوانی دارد.

بخشی از ساختار فیزیکی زئولیت در این مطالعه با استفاده از پراش اشعه ایکس صورت گرفت. تعیین فاز با استفاده از این تست تأیید کرد که ماده مورد استفاده زئولیت ZSM-5 که در ساختار آن تبادل هیدورژن (H-exchanged) صورت گرفته است



نمودار شماره ۶: الگوی پراش اشعه ایکس برای زئولیت ZSM-5



نمودار شماره ۷: نمودار FTIR زئولیت ZSM-5 کلسینه شده

خود نگه دارد، مدت زمان بالاتری را نشان داد (۳۷). این نوع زئولیت اگرچه دارای خاصیت انتخابی در جذب تیوفن بود، اما تنها توانست مقدار ۱۵ تا ۱۷ میلی گرم از آن را به ازای هر گرم در خود جای دهد، در حالی که در مطالعه حاضر میزان تولوئن جذب شده به ازای یک گرم بیش از ۲/۵ برابر بود و این نشان دهنده توانایی بالای ZSM-5 در جذب و نگهداری تولوئن می باشد و می توان از این زئولیت برای کنترل آلاینده تولوئن استفاده کرد.

در حالی که در مطالعه حاضر ۱ گرم از زئولیت ZSM-5 توانایی جذب بالاتری را نسبت به ۲ گرم زئولیت این موضوع حاکی از آن است که زئولیت ZSM-5 قادر است جذب بالاتری را برای تولوئن فراهم سازد میزان جذب تولوئن در نانو زئولیت Y در مطالعه انصاری و همکاران ۴۱/۴۵ میلی گرم به ازای ۲ گرم زئولیت به دست آمد (۲۳). Kim و Ahn بیان می کنند که هر چه زمان اشباع طولانی تر باشد، ظرفیت جذب ماده بالاتر خواهد بود. در مطالعه این دو، مدت زمان اشباع ۵ نوع زئولیت HMOR، NaMOR، HY5.6، HY4.8 و MS13X از تولوئن را مورد بررسی

بر اساس نمودار شماره ۷ زئولیت ZSM-5 به طور قوی جاذب طیف میانی مادون قرمز و پایین تر از 1300 cm^{-1} است و بنابراین ناحیه $1300-500\text{ cm}^{-1}$ را پوشش می دهد.

بحث:

با توجه به اهمیت ظرفیت جذب و خصوصیات جذبی جاذب هایی که برای حذف ترکیبات آلی فرار، هدف از انجام این مطالعه بررسی خصوصیات جذبی زئولیت ZSM-5 برای بخارات تولوئن می باشد. وجود منافذ ریز در ساختار زئولیت سبب ایجاد ظرفیت جذب قابل قبولی می شود. نتایج این مطالعه نشان داد که ۱ گرم زئولیت ZSM-5 در دبی ۰/۵ لیتر بر دقیقه و ۲۵ درجه سانتی گراد توانایی جذب ۴۴/۹۱ میلی گرم تولوئن را نشان داد. در این مطالعه زئولیت ZSM-5 در دقیقه ۴۸۵ ام از تولوئن اشباع گردید. از طرفی مدت زمان رسیدن تولوئن به اشباع یا مدت زمان مسیر شکست در زئولیت ZSM-5 در این مطالعه ۲۲۵ دقیقه به طول انجامید که در مقایسه با مطالعه Weitekamp و همکاران که زئولیت ZSM-5 تنها قادر بود تیوفن را ۱۰۰ دقیقه در

توسط Lillo-Rodenas و همکاران انجام شد. آن‌ها بیان داشتند که منافذ ریز عامل بسیار موثر در جذب ترکیبات آلی فرار به خصوص بنزن در تراکم‌های پایین می‌باشند که تأییدکننده نتایج مطالعه حاضر می‌باشد (۴۱). Czaplewski و همکاران نیز تأثیر ابعاد زئولیت را بر روی به دام افتادن ترکیبات آلی فرار در این مواد بررسی کردند (۱۲). Swetha و همکاران نیز ظرفیت جذب مولوکلاسیو ۱۳X را برای آلاینده او-زایلن به عنوان یک ترکیب آلی فرار تحت فشار ۰/۵ تا ۵۰ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع را مورد مطالعه قرار دادند. این افزایش فشار سبب افزایش ظرفیت جذب از ۰/۶ به ۲/۸ میلی مول بر گرم شد (۴۴).

نتیجه‌گیری:

در مطالعه حاضر مشخص گردید که زئولیت ZSM-5 می‌تواند جاذب مناسبی برای جداسازی بخارات تولوئن از جریان هوای آلوده باشد. این زئولیت می‌تواند به‌عنوان کاتالیست و همچنین در ترکیب با سایر تکنولوژی‌ها همچون تکنولوژی پلازما جهت حذف ترکیبات آلی فرار به خصوص تولوئن باشد چراکه ظرفیت جذب بسیار بالایی را برای این ماده نشان داد.

تشکر و قدردانی:

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه مصوب در تاریخ ۱۳۹۵/۰۸/۲۱ با کد ۱۳۰۴۶۰۳ و شناسه اخلاق IR.TMU.REC.1395.462 در دانشگاه تربیت مدرس می‌باشد و بدین‌وسیله از معاونت پژوهشی و گروه بهداشت حرفه‌ای دانشگاه تربیت مدرس برای تأمین منابع مالی و امکانات آزمایشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می‌آید. از آقای مهندس محمد شریف حسینی، آقای مهندس اردلان سلیمانیان و خانم مهندس الهام یحیایی نیز برای همراهی و کمکشان در انجام این طرح سپاس‌گذاری می‌شود.

قرار دادند. کمترین زمان اشباع به مدت ۷ دقیقه برای زئولیت HMOR و بیشترین زمان اشباع به مدت ۵۰ دقیقه برای زئولیت HY901 به دست آمد و بنابراین این دو نوع زئولیت به ترتیب کمترین و بیشترین ظرفیت جذب را نشان دادند (۳۸). در حالی که در مطالعه حاضر زمان اشباع برای زئولیت ZSM-5 از هر ۵ ترکیب ذکرشده در مطالعه Kim و Ahn تقریباً ۴/۵ برابر بیشترین زمان اشباع که مربوط به زئولیت HY901 را نشان داد.

Kabalan و همکاران ظرفیت جذب زئولیت نوع FAU میکروپور را برای آلاینده ان-هگزان مورد بررسی قرار دادند که در این مطالعه ظرفیت جذب ۱۵۱ میلی‌گرم بر گرم برای این زئولیت به دست آمد (۴۲). Saini و Pires ظرفیت جذب زئولیت ZSM-5 پوشش داده شده با ترکیبات آلی فلزی (MOFs) را برای ترکیبات آلی فرار بررسی کردند، نتایج نشان داد که این ترکیب دارای ظرفیت جذب بالاتری برای بنزن نسبت به ان-هگزان و سیکلوهگزان می‌باشد (۴۳).

Zhang و همکاران در مطالعه‌ای اثر نوع منافذ موجود در ۴ نوع جاذب SBA-15، MCM-41، NAY و SiO_2 را بر روی جذب تولوئن مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که NaY میکروپور بیشترین ظرفیت جذب و SiO_2 آمورف کمترین ظرفیت جذب را برای تولوئن دارند (۴۰). این در حالی است که در مطالعه حاضر نیز زئولیت ZSM-5 با منافذ میکروپور قدرت جذب خوبی را برای تولوئن نشان داد. Mohan و همکاران اثر تغییر نرخ جریان آلاینده را بر ظرفیت جذب و مدت زمان اشباع تولوئن در کربن فعال گرانول شده را بررسی کردند، نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که افزایش نرخ جریان آلاینده به درون بستر سبب کاهش در ظرفیت جذب و بنابراین کاهش در مدت زمان اشباع می‌گردد (۳۹).

مطالعه‌ای دیگر بر روی تأثیر نوع منافذ موجود در کربن فعال برای جذب دو ترکیب تولوئن و بنزن

منابع:

1. Tham YJ, Latif PA, Abdullah AM, Shamala-Devi A, Taufiq-Yap YH. Performances of toluene removal by activated carbon derived from durian shell. *Bioresour Technol.* 2011; 102(2): 724-8.
2. Kim EH, Chun YN. VOC decomposition by a plasma-cavity combustor. *Chem Eng Process.* 2016; 104: 51-7.
3. Wang W, Wang H, Zhu T, Fan X. Removal of gas phase low-concentration toluene over Mn, Ag and Ce modified HZSM-5 catalysts by periodical operation of adsorption and non-thermal plasma regeneration. *J Hazard Mater.* 2015; 292: 70-8.
4. Wu J, Sun W, Cao L, Yang J. Removal of highly concentrated toluene from flue gas by an anode-supported solid oxide fuel cell reactor to generate electricity. *Chem Eng J.* 2016; 301: 334-41.
5. Keshmiri M, Troczynski T, Mohseni M. Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol-gel TiO₂ photocatalytic coatings. *J Hazard Mater.* 2006; 128(2-3): 130-7.
6. Harling AM, Glover DJ, Whitehead JC, Zhang K. Novel method for enhancing the destruction of environmental pollutants by the combination of multiple plasma discharges. *Environ Sci Technol.* 2008; 42(12): 4546-50.
7. Sharma A, Lee B-K. Structure and activity of TiO₂/FeO co-doped carbon spheres for adsorptive-photocatalytic performance of complete toluene removal from aquatic environment. *Appl Catal A.* 2016; 523: 272-82.
8. Pham TD, Lee BK. Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO₂/PU under visible light. *J Hazard Mater.* 2015; 300: 493-503.
9. Rezaee A, Pourtaghi GH, Khavanin A, Mamoori RS, Ghaneian M, Godini H. Photocatalytic decomposition of gaseous toluene by TiO₂ nanoparticles coated on activated carbon. *Iran J Environ Health Sci Eng.* 2008; 5(4): 305-10.
10. Occupational Safety and Health Administration. Available from: https://www.osha.gov/SLTC/toluene/exposure_limits.html.
11. Li Y, Fan Z, Shi J, Liu Z, Shangguan W. Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO₂ catalysts. *Chem Eng J.* 2014; 241: 251-8.
12. Czaplewski KF, Reitz TL, Kim YJ, Snurr RQ. One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002; 56(1): 55-64.
13. Khan FI, Ghoshal AK. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J Loss Preven Proc Indust.* 2000; 13(6): 527-45.
14. Rhodes CJ. Properties and applications of zeolites. *Sci Prog.* 2010; 93(3): 223-84.
15. Schüth F, Schmidt W. Microporous and mesoporous materials. *Adv Mater.* 2002; 14(9): 629-38.
16. Rouquerol J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing KS. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications: Academic press; 2013.
17. Chen H, Zhang H, Yan Y. Adsorption dynamics of toluene in structured fixed bed with ZSM-5 membrane/PSSF composites. *Chem Eng J.* 2013; 228: 336-44.
18. Liu J, Yan Y, Zhang H. Adsorption dynamics of toluene in composite bed with microfibrillar entrapped activated carbon. *Chem Eng J.* 2011; 173(2): 456-62.
19. Wibowo N, Setyadi L, Wibowo D, Setiawan J, Ismadji S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *J Hazard Mater.* 2007; 146(1-2): 237-42.
20. Wirawan SK, Creaser D. CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006; 91(1-3): 196-205.
21. Jeon C-S, Baek K, Park J-K, Oh Y-K, Lee S-D. Adsorption characteristics of As (V) on iron-coated zeolite. *J Hazard Mater.* 2009; 163(2-3): 804-8.
22. Choi J-W, Yang K-S, Kim D-J, Lee CE. Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. *Curr Appl Phys.* 2009; 9(3): 694-7.
23. Ansari S, Jafari MJ, Sedghi R, Azari MR, Zendejdel R. Toluene vapors adsorption in the fixed and fluidized bed by Nano-Zeolite. *Saf Promot Inj Prev.* 2015; 3(3): 155-60.

24. Mortazavi SB, Omidkhan M, Asilian H, Khavanin A, Moridi P. The nitrogen oxide purification of air by ZSM-5 zeolite modified. *Environ Sci Technol*. 2009; 11(3): 62-75.
25. Zaitan H, Manero MH, Valdes H. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. *J Environ Sci*. 2016; 41: 59-68.
26. Pasti L, Rodeghero E, Sarti E, Bosi V, Cavazzini A, Bagatin R, et al. Competitive adsorption of VOCs from binary aqueous mixtures on zeolite ZSM-5. *RSC Adv*. 2016; 6(59): 54544-52.
27. Takeuchi M, Kimura T, Hidaka M, Rakhmawaty D, Anpo M. Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO₂/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites. *J Catal*. 2007; 246(2): 235-40.
28. Rezaei F, Moussavi G, Riyahi Bakhtiari A, Yamini Y. Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides. *Iran J Health Saf Environ*. 2016; 8(4): 491-508.
29. Zhu X, Liu S, Cai Y, Gao X, Zhou J, Zheng C, et al. Post-plasma catalytic removal of methanol over Mn-Ce catalysts in an atmospheric dielectric barrier discharge. *Appl. Catal B*. 2016; 183: 124-32.
30. Qin C, Huang X, Zhao J, Huang J, Kang Z, Dang X. Removal of toluene by sequential adsorption-plasma oxidation: Mixed support and catalyst deactivation. *J Hazard Mater*. 2017; 334: 29-38.
31. Nguyen Dinh MT, Giraudon JM, Vandenbroucke AM, Morent R, De Geyter N, Lamonier JF. Manganese oxide octahedral molecular sieve K-OMS-2 as catalyst in post plasma-catalysis for trichloroethylene degradation in humid air. *J Hazard Mater*. 2016; 314: 88-94.
32. AlOthman ZA. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*. 2012; 5(12): 2874-902.
33. Sing KS. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem*. 1985; 57(4): 603-19.
34. Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density: Springer Science & Business Media; 2012.
35. Zhao H, Ma J, Zhang Q, Liu Z, Li R. Adsorption and diffusion of n-heptane and toluene over mesoporous ZSM-5 zeolites. *Ind Eng Chem Res*. 2014; 53(35): 13810-9.
36. Zhu M, Tong Z, Zhao Z, Jiang Y, Zhao Z. A microporous graphitized biocarbon with high adsorption capacity toward benzene volatile organic compounds (VOCs) from humid air at ultralow pressures. *Ind Eng Chem Res*. 2016; 55(13): 3765-74.
37. Weitkamp J, Schwark M, Ernst S. Removal of thiophene impurities from benzene by selective adsorption in zeolite ZSM-5. *J Chem Soc Chem Commun*. 1991; 21(16): 1133-4.
38. Kim K-J, Ahn H-G. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Microporous Mesoporous Mater*. 2012; 152: 78-83.
39. Mohan N, Kannan GK, Upendra S, Subha R, Kumar NS. Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor. *J Hazard Mater*. 2009; 168(2-3): 777-81.
40. Zhang W, Qu Z, Li X, Wang Y, Ma D, Wu J. Comparison of dynamic adsorption/desorption characteristics of toluene on different porous materials. *J Environ Sci*. 2012; 24(3): 520-8.
41. Lillo-Rodenas M, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*. 2005; 43(8): 1758-67.
42. Kabalan I, Lebeau B, Fadlallah M-B, Toufaily J, Hamieh T, Bellat J, et al. Hierarchical faujasite-type zeolite for molecular decontamination. *J Nanosci Nanotechnol*. 2016; 16(9): 9318-22.
43. Saini VK, Pires J. Development of metal organic framework-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs. *J Environ Sci*. 2017; 55: 321-30.
44. Swetha G, Gopi T, Shekar SC, Ramakrishna C, Saini B, Rao P. Combination of adsorption followed by ozone oxidation with pressure swing adsorption technology for the removal of VOCs from contaminated air streams. *Chem Eng Res Des*. 2017; 117: 725-32.

Investigation of adsorptive properties of zeolite ZSM-5 for the separation of toluene vapors in the air

Janizadeh R¹, Asilian Mehabadi H^{2*}, Khanin A²

¹Student, Occupational Health Engineering Dept., Medical Sciences School, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran; ²Occupational Health Engineering Dept., Medical Sciences School, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran.

Received: 4/Apr/2017

Accepted: 21/Jun/2017

Background and aims: Toluene is one of Volatile Organic Compounds that have harmful physical effects and can be used different adsorbents such as zeolites to control Toluene. The aim of this study is evaluate the adsorptive properties of zeolite ZSM-5 for the separation of toluene vapors from the air.

Methods: The XRD (X-Ray Diffraction), BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) and FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) tests are used to display the physical properties of ZSM-5 zeolite. To determine the adsorption capacity of Toluene vapors, it enters from dynamic system to a reactor with 25 centimeter high contain 1 gr of ZSM-5 with 42 ppm concentration and 0.5 liter per minute flow rate. Inlet and outlet concentration of toluene vapors were checked continuously. Eventually after the advent of first concentration of toluene in outlet of reactor, the adsorption capacity was calculated by related associations. It should be noted that to remove the error, these laboratory tests repeat three times and then the average time and concentration used.

Results: ZSM-5 zeolite had a special surface of 298.88. Absorption of 42 ppm concentration of toluene vapors by 1 gr zeolite took 485 minutes. After the first departure of toluene, it takes 225 minutes to reach to the saturation point. 1 gr of zeolite have the capacity to adsorb 44.91 milligram toluene. 1gr of zeolite displayed the capability to adsorb 44.91 milligram of toluene. According to IUPAC classification, the adsorbtion isotherm of this kind of zeolite is type I.

Conclusion: the ZSM-5 zeolite has high adsorption capacity for toluene vapors. This material with high specific surface and existence of small pores in its structure can be a suitable adsorbent for toluene vapors.

Keywords: ZSM-5 zeolite, Toluene, Adsorption capacity, BET, XRD.

Cite this article as: Janizadeh R, Asilian Mehabadi H, Khanin A. Investigation of adsorptive properties of zeolite ZSM-5 for the separation of toluene vapors in the air. *J Shahrekord Univ Med Sci*. 2018; 20(3): 96-107.

***Corresponding author:**

Occupational Health Engineering Dept., Medical Sciences School, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran. Tel: 00989123873932, E-mail: asilia_h@modares.ac.ir