



## بررسی کار آیی حذف فتوکاتالیستی بخار تولوئن در بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات

### دی اکسید تیتانیوم

محمدجواد جعفری<sup>۱</sup>، حسن ایروانی<sup>۲\*</sup>، رضوان زنده دل<sup>۳</sup>، سهیلا خدا کریم<sup>۴</sup>، حسین شجاعی فرح آبادی<sup>۵</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۲/۰۶

تاریخ ویرایش: ۹۶/۱۱/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۲۸

#### چکیده

**زمینه و هدف:** با توجه به گسترش آلودگی هوا به ترکیبات آلی فرار، نیاز حیاتی به یک فناوری جدید دوستدار محیط زیست برای حذف این آلاینده ها از جریان هوا مورد علاقه همگان است، فرایندهای فتوکاتالیستی از جمله این فرایندها به شمار می آیند، فرایند های فتوکاتالیستی ممکن است در آینده به عنوان یک تکنولوژی جدید و امیدوارکننده برای حذف بخارات حلال های آلی فرار از جریان هوا مورد استفاده قرار گیرد. هدف از این پژوهش حذف فتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از زئولیت Y آغشته به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم می باشد.

**روش بررسی:** پس از تهیه تجهیزات و مواد اولیه، ابتدا نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت به روش تلقیح مرطوب بارگذاری و مقدار دو گرم از بستر تهیه شده در راکتور مجهز به تابنده فرابنفش قرار داده شد. سپس به کمک سیستم تراکم ساز دینامیک، تراکم های ۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام تولوئن تهیه و در دبی ۱ لیتر بر دقیقه به راکتور تزریق شد. در مرحله پایانی با اندازه گیری تراکم ورودی و خروجی از راکتور کار آیی جذب و حذف فتوکاتالیستی بستر آماده شده مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته ها:** عکس ها و گراف های به دست آمده از دستگاه XRD و SEM-EDAX نشان داد که نانو ذرات به خوبی بر روی سطح بیرونی و خلل و فرج بستر نشسته اند. از طرفی در تعیین کار آیی بستر معلوم شد که با افزایش تراکم ورودی تولوئن از ۵۰ به ۳۰۰ پی پی ام کار آیی حذف فتوکاتالیستی بستر کاهش می یابد و همچنین میزان کار آیی حذف در تراکم های ۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام به ترتیب ۵۰، ۴۸ و ۲۰ درصد به دست آمد.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان داد که استفاده از بستر زئولیت آغشته به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بستری مناسب جهت حذف فتوکاتالیستی تولوئن از جریان هوا به ویژه در تراکم های ۵۰ تا ۳۰۰ پی پی ام نمی باشد. با توجه به هزینه های راهبری پایین آن نسبت به سایر روش های کاتالیستی توصیه می شود در این زمینه مطالعات تکمیلی انجام شود.

**کلیدواژه ها:** تولوئن، حذف فتوکاتالیستی، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، زئولیت Y.

#### مقدمه

فتوشیمیایی جو به شمار می روند که منجر به خطرات زیست محیطی متفاوت می شوند [۱]. ترکیبات آلی فرار، ترکیباتی بسیار متنوع و پراکنده هستند، که می توانند طبیعی یا ساخته دست بشر باشند [۲]. بیشترین کاربرد تولوئن در صنعت به عنوان حلال می باشد، سازمان های مختلفی که تعیین حدود مجاز مواجهه با مواد شیمیایی را مطالعه می نمایند، اعداد و ارقام متفاوتی را برای تولوئن اعلام نموده اند که در این میان کمیته فنی بهداشت حرفه ای ایران حد مجاز یک نوبت کاری را ۲۰ ppm اعلام کرده است. از طرفی با توجه به گسترش آلودگی زیست محیطی

یکی از پیامدهای رشد سریع و روند رو به افزایش گسترش صنایع انتشار آلاینده های جوی و زیست محیطی می باشد که در پی آن مشکلات بسیاری چون گرم شدن کره زمین، تخریب لایه اوزون، باران های اسیدی، تابش های فرابنفش را به وجود آورده است. ترکیبات آلی فرار (VOCs) گروهی از این آلاینده ها هستند که شایع ترین آلاینده های منتشر شده از صنایع شیمیایی، پتروشیمی، دارویی، مواد ساختمانی و چاپ در هوا می باشند. اکثر ترکیبات آلی فرار سمی و یا حتی سرطان زا بوده (مانند بنزن) و منابع اصلی واکنش های

۱- استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۲- (نویسنده مسئول) گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. irvanih91@gmail.com

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۴- گروه اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۵- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

در بین زئولیت های مصنوعی، زئولیت Y به دلیل نسبت Si/Al متوسط و بالا (۱۰۰-۲) جزو زئولیت های غیرقطبی تقسیم بندی می شوند. زئولیت Y با پور سایز بزرگ در حد ۰/۶-۰/۸ میکرومتر و ۱۲ حلقه ای می باشد. این گروه از زئولیت ها از لحاظ ریخت شناختی جزو خانواده فوجاسیت با علامت اختصاری FAU به شمار می رود [۸]. زئولیت Y جزو پرمصرف ترین زئولیت های مصنوعی در صنعت به شمار می رود و استفاده از آن به عنوان کاتالیست در سال ۲۰۰۸ میلادی حدود ۳۰۳۰۰۰ تن تخمین زده شده است [۵].

در پژوهشی ZOU و همکاران به حذف ترکیبات آلی فرار با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  تثبیت شده بر روی سیلیس متخلخل پرداخته اند. در این مطالعه نشان داده شد، تولوئن که به عنوان شاخص ترکیبات آلی فرار در نظر گرفته شده بود با مکانیسم جذب و اکسیداسیون کاتالیتیکی حذف می گردد. نتایج مطالعه آن ها نشان داد که با افزایش سطح، میزان کار آیی حذف افزایش می یابد [۹]. در یک پژوهش، Ghiaci و همکاران به جذب ترکیبات تولوئن، بنزن و فنول بر روی یک بستر زئولیتی پرداختند. این پژوهش نشان داد که میزان جذب در تراکم های ۹۵ گرم بر لیتر برای تولوئن، بنزن و فنول به ترتیب ۲۸۰۰، ۴۸۰۰، ۵۹۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم جذب می باشد [۱۰].

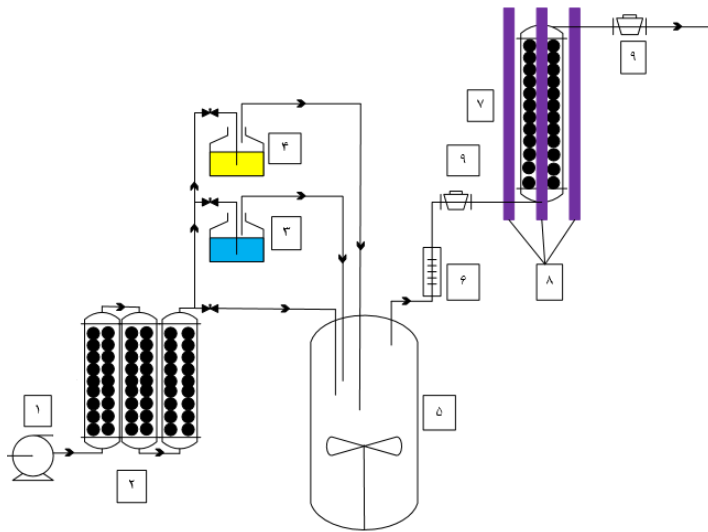
با توجه به اثرات مخرب انسانی و محیط زیستی ترکیبات آلی فرار، کاهش و کنترل این ترکیبات امری ضروری به نظر می رسد. هدف از پژوهش حاضر، حذف فتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از زئولیت Y آغشته به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم می باشد.

### روش بررسی

مواد و ترکیبات شیمیایی: زئولیت HY مورد استفاده در این مطالعه ساخت کشور چین و دارای اندازه ذرات ۰/۵ تا ۱ میلی متر و نسبت  $Si/Al = 18$  بود که از فروشگاه ایران زئولیت خریداری گردید، تولوئن ( $C_6H_5-CH_3$ )،  $92/3$  MW (=) بکار رفته در تهیه تراکم های آزمایشگاهی با خلوص ۹۹٪/۸ از کمپانی مرک آلمان و

در مقیاس جهانی نیاز حیاتی به یک تکنولوژی و فرایند جدید دوستدار محیط زیست افزایش یافته است. اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به کمک پرتو فرابنفش و با استفاده از کاتالیزورهایی مانند دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) به عنوان یک تکنولوژی جدید و امیدوار کننده برای کنترل ترکیبات آلی فرار در نظر گرفته می شود. در بین مواد کاتالیزورها، دی اکسید تیتانیوم مؤثرترین فتوکاتالیست می باشد که بیشترین تابش جذب شده و به طبع فعالیت فتوکاتالیستی آن در محدوده ۳۵۰ نانومتر (UVA) می باشد [۳]. دی اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی، مصرف کم انرژی و راهبری در دمای اتاق، اقتصادی بودن، مقاومت در برابر خوردگی، بی اثر و غیر سمی بودن در مصارف فتوکاتالیستی به صورت گسترده مورد استفاده قرار می گیرد. امروزه به منظور ارتقاء و افزایش کار آیی تجزیه و حذف آلاینده های گازی، استفاده از سیستم تلفیقی، شامل فن آوری جذب و فن آوری فتوکاتالیست مورد توجه بوده و موضوع پژوهش محققان می باشد [۳، ۴].

به طور معمول در فرایندهای فتوکاتالیستی نانو ذرات به عنوان کاتالیزور بر روی بسترهای جاذب با سطح ویژه بالایی بارگذاری می شوند که این بسترها علاوه بر جذب آلاینده ها، به کمک این نانو ذرات بارگذاری شده آن ها را حذف و تبدیل به ترکیبات ثانویه می کنند. این بسترها یک سری از خواص و ویژگی های با ارزشی چون فرایندهای جذب، سطح ویژه بالا، ساختارمتخلخل، اسیدیته، توزیع یکنواخت خلل و فرج، مقاومت خوب در برابر دمای بالا و بهبود انتخاب پذیری را از خود نشان می دهند [۵]. در بین بستر های موجود در بازار بسترهای متخلخل مانند زئولیت سطوح ویژه بالایی دارند و دارای ظرفیت جذب سطحی زیادی می باشند. از این بسترها در سیستم های پالایش هوا جهت جذب سطحی آلاینده های گازی یا ترکیبات معطر بسیار استفاده می شود [۶]. زئولیت های سنتزی به خاطر خصوصیات ساختاری ثابت و همچنین ناخالصی کم تر نسبت به زئولیت های طبیعی کاربرد بیشتری در صنایع دارند. نوع قطبیت بستر و آلاینده نقش مهمی در فرایند جذب سطحی دارند و



شکل ۱- چیدمان پایلوت آزمایشگاهی: ۱- پمپ دمنده ۲- ستون های جاذب بخارات آب و سایر آلاینده ها ۳- ظرف حاوی آب ۴- ظرف حاوی تولوئن ۵- مخزن اختلاط ۶- روتامتر ۷- راکتور ۸- لامپ های UV نصب شده در مرکز راکتور و اطراف آن ۹- شیر نمونه برداری

پژوهش از نسبت بارگذاری ۵ درصد وزنی نانوذره به بستر استفاده شد [۱۱]. برای بارگذاری نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (NANO-TiO<sub>2</sub>-P25) تهیه شده از شرکت Degussa آلمان) بر روی بستر زئولیت Y از روش تلقیح مرطوب استفاده شد که در این روش ۲۵۰ میلی گرم دی اکسید تیتانیوم برداشته و در داخل ارلن ریخته شد، جهت ایجاد سوسپانسیون یکنواخت به مدت ۴۰ دقیقه در داخل دستگاه تراسونیک قرار داده و در مرحله بعد ۴۷۵۰ میلی گرم زئولیت به سوسپانسیون حاوی نانو ذرات اضافه و در دستگاه شیکر تحت دمای ۳۲±۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۸ ساعت قرار داده شد تا نانو ذرات به درون منافذ و کانال های زئولیت نفوذ کنند. پس از گذشت این زمان با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ و قیف بوختر سوسپانسیون بستر و نانو ذرات را صاف کرده و با آب مقطر شستشو داده شد. سپس بستر آماده شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک و به مدت ۴ ساعت با دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد [۱۲].

روش های تعیین ویژگی های بستر: برای تعیین فاز، عناصر سازنده بستر و تأیید حضور نانو ذرات بر روی

نانوذرات اکسید تیتانیوم بارگذاری شده از شرکت Degussa آلمان تهیه شد. برای بارگذاری نانو ذرات و تهیه بستر از آب دوبار تقطیر شده استفاده گردید. راکتور مورد استفاده (شکل ۱) در آزمایش ها از جنس کوارتز به طول ۲۲ سانتیمتر، قطر خارجی ۲۲ میلی متر و قطر داخلی ۲۰ میلی متر، دارای یک ورودی از قسمت پایین و یک خروجی در جهت عکس از قسمت بالای آن بود به گونه ای که یک لامپ فرابنفش در داخل (مرکز راکتور) و سه لامپ دیگر در قسمت بیرونی راکتور قرار می گرفت. همانطور که ذکر شد بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در محدوده ۳۵۰ نانومتر می باشد لذا در این پژوهش نیز از سه لامپ ۶ وات در اطراف و یک لامپ ۸ وات در مرکز راکتور (ساخت شرکت OSRAM آلمان) که طول موجی در دامنه ۳۶۵±۱۰ نانومتر را تولید می کردند، استفاده شد. همچنین شدت تابش لامپ ها در این پژوهش به وسیله دستگاه سنجش پرتو فرابنفش شرکت SIBATA مدل UV3 تعیین شد که شدت آن برابر با ۹۸μw/cm<sup>2</sup> بود.

بارگذاری نانو ذرات و آماده سازی بستر: در این

پیوسته تراکم‌های مشخصی از گاز به حساب می‌آید [۱۴]. برای تراکم سازی به کمک یک پمپ دمنده هوا را با دبی یک لیتر بر دقیقه به ظروف حاوی سیلیکاژل و زغال فعال جهت زدودن ناخالصی‌های فرار و رطوبت هدایت کرده و در مرحله بعد هوای پاک را به سه بخش تقسیم کرده که به ترتیب یک مسیر به ایمپینجر حاوی تولوئن هدایت شد که در این ظرف تولوئن طی فرایند تبخیر سطحی متصاعد شده و هوای آلوده به بخارات تولوئن به محفظه اختلاط هدایت می‌شد. جهت مستقل بودن تبخیر تولوئن از دمای محیط، دمای ایمپینجر حاوی تولوئن به طور پیوسته توسط سنسور قرائت و کنترل می‌شد. مسیر دوم مستقیم به محفظه اختلاط کامل و مسیر سوم به داخل ایمپینجر که حاوی آب مقطر بوده و میزان رطوبت را تنظیم می‌گرد، هدایت می‌شد، در داخل محفظه اختلاط کامل کلیه جریان‌های هوای وارده به وسیله فن با هم مخلوط شده و جریان هوایی با تراکم مشخصی از تولوئن تهیه می‌شد.

انجام تست‌های فتوکاتالیستی: با توجه به مطالعات مشابه جهت بررسی کارایی حذف فتوکاتالیستی بستر، ۲ گرم از بستر آماده‌شده را در راکتور قرار داده و هوای آلوده به تولوئن در غلظت‌های مشخص (۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام)، تحت شرایط رطوبت ورودی ۴۰ درصد، دبی ۱ لیتر بر دقیقه و دمای هوای  $23 \pm 2$ ، از روی بستر عبور داده شد [۴، ۱۵، ۱۶].

در تعیین فعالیت فتوکاتالیستی لامپ فرابنفش از همان لحظه ورود تولوئن به راکتور روشن بود و از لحظه  $t=0$  تا زمانی که غلظت خروجی راکتور ثابت گردید در راکتور فرایند جذب و حذف به صورت هم‌زمان در حال انجام بودند، اما پس از اشباع بستر و ثابت شدن غلظت خروجی فقط فعالیت کاتالیستی در حال انجام بود. همچنین برای تعیین ظرفیت جذب در نقطه شکست جاذب از فرمول شماره ۱ استفاده شد [۱۷]. با توجه به مطالعات مشابه نقطه شکست زمانی در نظر گرفته شد که در آن غلظت خروجی  $0.05\%$  غلظت ورودی به بستر بود [۱۸].

بستر از الگوی پراش پرتو X استفاده شد. برای ثبت الگوی پراش پرتو X از دستگاه STOE-STADV استفاده شد (طول موج تابشی این دستگاه  $1/54$  آنگستروم با مولد  $40\text{Kv}$ ،  $40\text{mA}$  می‌باشد) نمونه ژئولیت در  $1-80 = 2\theta$  اسکن شد و سپس به کمک نرم افزار Xpert, v 1.0d طیف‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن، تعیین سطح ویژه و اندازه حفرات از دستگاه Quantachrome Chem BET استفاده گردید. در این روش با اندازه‌گیری فشار گاز از تزریق شده به داخل اجسام، میزان سطح جذب ویژه اندازه‌گیری می‌شود.

برای عکس‌برداری از خلل و فرج و شناخت ساختار سطح بستر و نانو ذرات بارگذاری شده از دستگاه  $3500$  SEM Hitachi su و همچنین تعیین عناصر موجود در بستر از دستگاه edax Ametek با ولتاژ شتاب‌دهنده  $15\text{Kv}$  و در بزرگنمایی‌های  $2500$  و  $5000$  استفاده شد [۱۳].

روش آنالیز تولوئن و تراکم سازی در فاز دینامیک: با توجه به اینکه تهیه تراکم‌های موردنظر جهت انجام آزمایش به صورت دینامیک و انجام آزمایش‌های کارایی حذف زمان‌بر بوده و نیاز به اندازه‌گیری‌های متعددی در حین کار دارد، امکان استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی غیرممکن بود، به همین جهت از دستگاه قرائت مستقیم مدل Tiger ساخت کمپانی ION انگلستان برای فراهم نمودن سرعت عمل و اندازه‌گیری در زمان‌های مختلف استفاده شد.

جهت اطمینان از صحت و دقت دستگاه قرائت مستقیم نیز ابتدا نمونه‌های استاندارد تولوئن با تراکم‌های مشخص (۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام) در کیسه نمونه‌برداری ساخته شد و در مرحله بعد تراکم این نمونه‌ها به کمک دستگاه گاز کروماتوگرافی و دستگاه قرائت مستقیم سنجش گردید و در نهایت منحنی کالیبراسیون آن رسم شد.

روش تراکم سازی در این پژوهش، روش اشباع بخار بود که روشی بسیار ارزان و در دسترس برای تولید

**یافته‌ها**

ویژگی‌های ساختاری بستر: الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت سنتزی Y (الگوی الف) و زئولیت سنتزی Y آغشته با نانو ذرات اکسید تیتانیوم (الگوی ب) در محدوده بین ۱ تا ۵۶ درجه در شکل ۲ آورده شده است. پیک مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم بر روی پراش (ب) با ستاره مشخص شده است که این پیک نشانگر بارگذاری نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی بستر می‌باشد [۱۹]. تصاویر تهیه شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۳ آورده شده است که در این تصاویر سطح و حفرات بستر به خوبی قابل مشاهده می‌باشد. برای تعیین نوع و درصد عناصر اصلی موجود در بستر از دستگاه SEM-EDAX استفاده شد که نمودار مربوط به این آنالیز در شکل ۴ آمده است. از نتایج حاصل از EDAX می‌توان دریافت که نانو ذرات اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت Y نشسته است. همچنین نتایج حاصل از آزمایش BET برای نمونه زئولیت Y نشان داد که زئولیت Y مورد استفاده دارای سطح ویژه ۵۳۸ مترمربع بر هر گرم

$$q = \frac{Q}{m} \int_{t=0}^t (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

q = ظرفیت جذب جاذب در نقطه شکست (میلی گرم بر گرم)

m = جرم جاذب (گرم)

Q = میزان جریان هوای عبوری از بستر جذب (مترمکعب بر دقیقه)

t = زمان (ساعت)

C<sub>0</sub> = غلظت آلاینده ورودی (میلی گرم بر مترمکعب)

C<sub>t</sub> = غلظت در زمان t (میلی گرم بر مترمکعب)

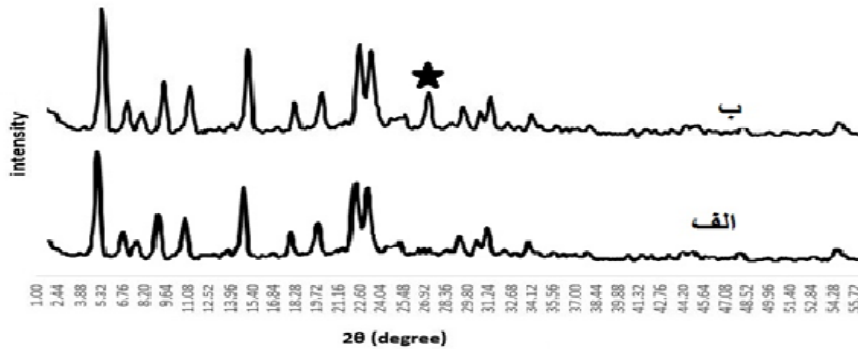
پس از ثابت شدن غلظت خروجی برای تعیین کارایی حذف نیز از فرمول زیر استفاده شد:

$$D\% = \frac{C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

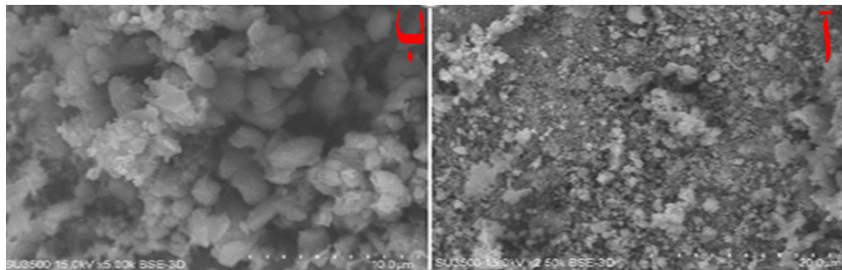
D: کارایی حذف (درصد)

C<sub>out</sub>: غلظت خروجی از راکتور (ppm)

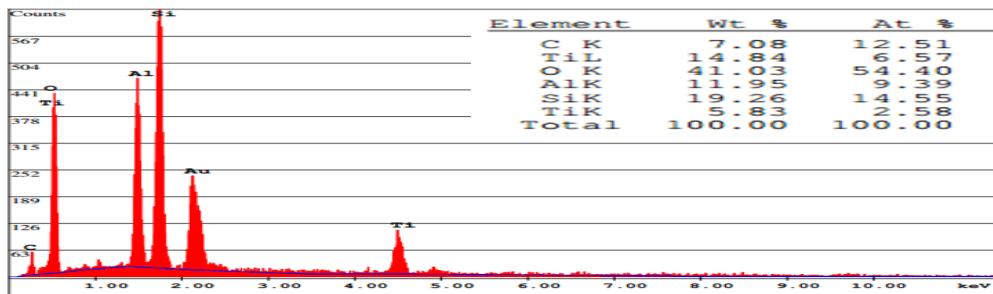
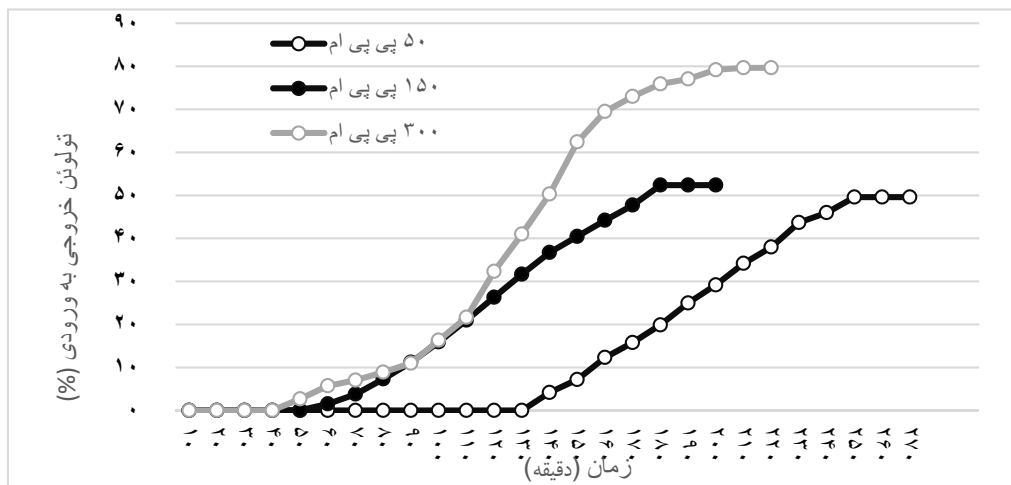
C<sub>in</sub>: غلظت ورودی به راکتور (ppm)



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X



شکل ۳- تصاویر SEM بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات TiO<sub>2</sub> (ا) بزرگنمایی ۲۵۰۰ (ب) بزرگنمایی ۵۰۰۰

شکل ۴- نتایج آنالیز EDAX انجام شده بر روی بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات  $TiO_2$ نمودار ۱- حذف فتوکاتالیستی تولوئن. دبی: ۱ لیتر بر دقیقه، دما:  $23 \pm 2$ ، غلظت: ۵۰، ۱۵۰، ۳۰۰ پی پی ام، رطوبت: ۴۰٪

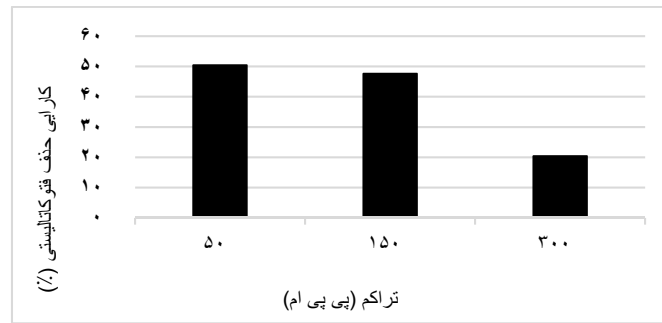
بوده که بعد از تثبیت نانو ذرات بر روی آن و کلسینه کردن بستر به  $50 \times 2/3$  مترمربع بر هر گرم کاهش یافته است. بررسی میزان حذف: نمودار ۱ نتایج حذف فتوکاتالیستی تولوئن را در تراکم‌های ورودی مختلف نشان می‌دهد، با توجه به نمودار می‌توان دریافت که برای تراکم ۵۰ پی پی ام در زمان  $t=143$  دقیقه تولوئن خروجی از راکتور، ۵ درصد تراکم ورودی به آن است که این بیانگر رسیدن به نقطه شکست می‌باشد [۲۰، ۲۱]، از این لحظه به بعد تراکم خروجی از راکتور تا زمان  $t=250$  دقیقه افزایش یافت و بعد از زمان  $t=250$  دقیقه) باگذشت زمان تراکم خروجی از راکتور ثابت شده است، که این امر نشان‌دهنده اتمام فرایند جذب بوده و از این لحظه به بعد حذف آلاینده از هوا تنها از طریق حذف فتوکاتالیستی انجام می‌شد که برای تراکم ورودی ۵۰ پی پی ام راندمان حذف فتوکاتالیستی ۵۰٪ بود.

با توجه به نمودار ۱ ملاحظه می‌شود که با افزایش تراکم ورودی به راکتور زمان رسیدن به نقطه شکست بستر کاهش یافته است. نمودار ۲ مقایسه کارایی حذف فتوکاتالیستی بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات ۲  $TiO_2$  را در تراکم‌های مختلف تولوئن (۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام) نشان می‌دهد. در این مرحله فرایند جذب توسط بستر به اتمام رسیده و فرایند غالب حذف فتوکاتالیستی بود، با توجه به این جدول، بیشترین کارایی حذف فتوکاتالیستی در تراکم‌های بین ۵۰ تا ۱۵۰ پی پی ام می‌باشد.

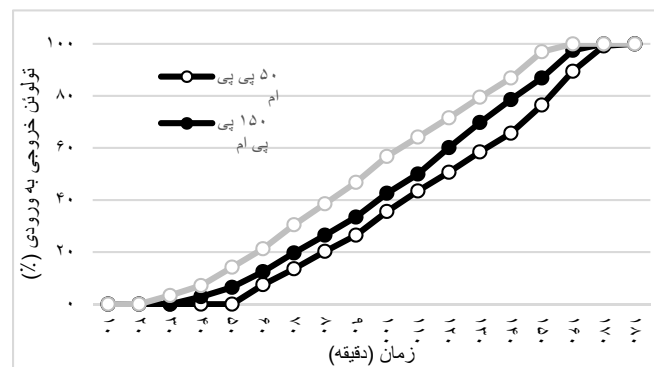
بررسی میزان جذب: برای بررسی میزان جذب تولوئن در غیاب فرایند فتوکاتالیستی، بستر در داخل راکتور قرار داده شد و لامپ‌های فرابنفش خاموش بودند و با شرایطی مشابه مرحله ۲، ۳ به بررسی میزان جذب در

بوده که بعد از تثبیت نانو ذرات بر روی آن و کلسینه کردن بستر به  $50 \times 2/3$  مترمربع بر هر گرم کاهش یافته است.

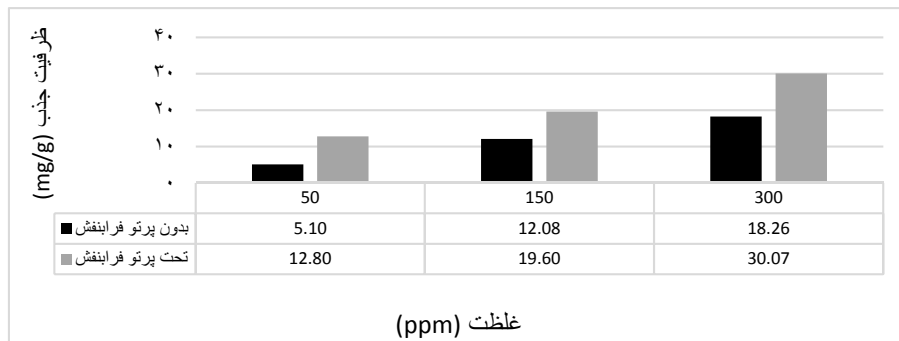
بررسی میزان حذف: نمودار ۱ نتایج حذف فتوکاتالیستی تولوئن را در تراکم‌های ورودی مختلف نشان می‌دهد، با توجه به نمودار می‌توان دریافت که برای تراکم ۵۰ پی پی ام در زمان  $t=143$  دقیقه تولوئن خروجی از راکتور، ۵ درصد تراکم ورودی به آن است که این بیانگر رسیدن به نقطه شکست می‌باشد [۲۰، ۲۱]، از این لحظه به بعد تراکم خروجی از راکتور تا زمان  $t=250$  دقیقه افزایش یافت و بعد از زمان  $t=250$  دقیقه) باگذشت زمان تراکم خروجی از راکتور ثابت شده است، که این امر نشان‌دهنده اتمام فرایند جذب بوده و از این لحظه به بعد حذف آلاینده از هوا تنها از طریق حذف فتوکاتالیستی انجام می‌شد که برای تراکم ورودی



نمودار ۲- مقایسه کارایی حذف فتوکاتالیستی بستر



نمودار ۳- بررسی ظرفیت جذب بستر پی پی ام: ۱ لیتر بر دقیقه، دما: ۲۳±۲، غلظت: ۵۰، ۱۵۰، ۳۰۰ پی پی ام، رطوبت: ۴۰٪



نمودار ۴- مقایسه ظرفیت جذب در دو حالت، تابش پرتو فرابنفش و بدون آن

### بحث و نتیجه گیری

پس از آنالیز نتایج XRD با نرم افزار Xpert، الگوی زئولیت مورد استفاده با الگوی زئولیت Y موجود در کتابخانه این نرم افزار همخوانی داشت، همچنین پیک موجود در محدوده  $2\theta = 27/59^\circ$  درجه مربوط به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بوده که این پیک نشانگر بارگذاری نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی بستر می باشد [۱۹]. با توجه به تصاویر تهیه شده با دستگاه

تراکم های مختلف تولوئن پرداخته و نتایج حاصل از آن در نمودار ۳ ارائه شده است. همچنین برای تعیین ظرفیت جذب در نقطه شکست از فرمول ۱ استفاده شد که نتایج حاصل از آن در نمودار ۴ ارائه شده است، در این نمودار ظرفیت جذب تولوئن به ازای هر گرم از بستر برای دو حالت با تابش فرابنفش و عدم حضور آن آورده شده است.

بیشتری دارد. این نتیجه به دلیل افزایش سطح کاتالیستی ناشی از بارگذاری نانو ذرات بر روی بستر می‌باشد. ولی به‌طور کلی با افزایش تراکم ورودی به راکتور کار آیی حذف فتوکاتالیستی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد [۲۳]. ZOU و همکاران نیز با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  تثبیت شده بر روی سیلیس متخلخل به حذف ترکیبات آلی فرار پرداختند در مطالعه آنان نشان داده شد که تولوئن (به‌عنوان شاخص ترکیبات آلی فرار در نظر گرفته شده بود) با مکانیسم جذب و اکسیداسیون کاتالیتیکی حذف می‌گردد. آن‌ها همچنین نشان دادند که با افزایش سطح و کاهش تراکم ورودی به راکتور، میزان کار آیی حذف افزایش می‌یابد [۹]. یافته‌های مطالعه حاضر با نتایج مطالعه ZOU و همکاران همخوانی دارد.

Dezhi و همکاران دریافته‌اند که برای بهینه‌سازی حذف فتوکاتالیستی باید از تابش UV استفاده کرده و همچنین مسیر عبور گاز باید به‌صورت زیگزاگ باشد تا زمان تماس کافی برای واکنش ایجاد شود. نتایج مطالعه Dezhi و همکاران با شرایط آزمایش حاضر همخوانی دارد، چون خود بستر زئولیت و قرارگیری نامنظم ذرات بستر بر روی هم این ویژگی را فراهم می‌کند.

با توجه به نمودار ۲ بیشترین کار آیی حذف تولوئن با استفاده از سیستم فتوکاتالیستی در تراکم‌های ۵۰ تا ۱۵۰ پی پی ام مشاهده شد که این نتایج با نتایج Takeuchi و همکاران مطابقت دارد، Takeuchi و همکاران بیان کردند به دلیل تراکم‌های پایین ترکیبات آروماتیک در محیط‌های داخلی (حدود ۵۰ پی پی ام) سیستم‌های هیبریدی چون زئولیت -  $TiO_2$ ، یک کاندید مؤثر برای حذف این ترکیبات از فاز گازی به شمار می‌رود [۲۳]. Pham و همکاران کار آیی حذف فتوکاتالیستی ۸۰ درصد برای تولوئن به دست آوردند که بیشتر از کار آیی مطالعه حاضر می‌باشد. به نظر می‌رسد این امر به دلیل در نظر گرفتن دبی کمتر (۰/۲ لیتر بر دقیقه) نسبت به دبی پژوهش حاضر (۱ لیتر بر دقیقه) می‌باشد [۱۶].

با توجه به نمودار ۳ و ۴ می‌توان دریافت که با افزایش

میکروسکوپ الکترونی (SEM) در بزرگنمایی‌های بالا مشاهده می‌شود که نانو ذرات اکسید تیتانیوم به‌صورت کلوخه و توده‌ای بر روی سطوح و خلل و فرج بستر زئولیت نشست‌اند. در این تصاویر به‌خوبی می‌توان سطوح ناهموار بستر و حفرات را مشاهده کرد. این سطوح ناهموار خود سبب افزایش سطح ویژه و ظرفیت جذب خواهد شد. نتایج حاصل از دستگاه SEM-EDAX نشان می‌دهد که نانو ذرات اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت Y نشسته است و این خود گواه بر بارگذاری موفقیت‌آمیز می‌باشد؛ اما باید توجه داشت که دستگاه EDAX عناصر نزدیک به سطح بخشی از نمونه را آنالیز می‌کند و متغییر بودن درصد عناصر و نانو ذره بارگذاری شده در نقاط مختلف سطح امری اجتناب‌ناپذیر است. همچنین علت کاهش سطح ویژه در نتایج BET احتمالاً به دلیل پر شدن منافذ با نانو ذرات و بسته شدن حفرات ریز در هنگام کلسیناسیون بستر می‌باشد [۲۲].

در این پژوهش با افزایش تراکم ورودی به راکتور زمان رسیدن به نقطه شکست و اشباع بستر کاهش یافت، پژوهش‌های دیگر نشان می‌دهند که با افزایش غلظت ورودی به راکتور جرم بیشتری از تولوئن در واحد زمان از هوا حذف شده بنابراین زمان نقطه شکست و اشباع جذب کاهش می‌یابد از سوی دیگر با افزایش غلظت نسبت تعداد مولکول‌های آلاینده به تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر سطح جذب افزایش می‌یابد و به دلیل افزایش سرعت انتشار و سرعت نفوذ در درون منافذ جذب، عمل جذب سریع‌تر رخ خواهد داد؛ بنابراین اشباع کامل جایگاه‌های جذب موجود بر سطح جذب در مدت‌زمان کوتاه‌تری اتفاق می‌افتد [۱۸].

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش تراکم ورودی به راکتور کار آیی حذف فتوکاتالیستی کاهش یافت. Takeuchi و همکاران نیز بیان کردند که در تراکم‌های پایین وجود زئولیت بر کار آیی حذف فتوکاتالیستی تأثیر چندانی نداشته ولی با بیشتر شدن تراکم بنزن ورودی به راکتور نمونه حاوی نانو ذرات  $TiO_2$  بارگذاری شده بر روی زئولیت از نمونه نانو ذرات به‌تنهایی کار آیی



پزشکی شهید بهشتی و همچنین دانشگاه تربیت مدرس تقدیر و تشکر به عمل آورند.

### منابع

1. Yu W, Deng L, Yuan P, Liu D, Yuan W, Liu P, et al. Surface silylation of natural mesoporous/macroporous diatomite for adsorption of benzene. *J Collo Interfa Sci.* 2015;448:545-52.
2. Foo S, Jeyaratnam J, Koh D. Chronic neurobehavioural effects of toluene. *Brit J Indust Med.* 1990;47(7):480-4.
3. Thiruvengkatachari R, Vigneswaran S, Moon IS. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Kore J Chemi Engin.* 2008;25(1):64-72.
4. Rismanchian M, Akbari J, Keshavarzi R. Photocatalytic removal of gaseous toluene by titanium dioxide coated on nickel foam: Influence of relative humidity and toluene concentration. *Int J Env Health Eng* 2014, 3:29.
5. Kulprathipanja S. Zeolites in industrial separation and catalysis: Wiley Online Library 2010.
6. Shangol AB, Mortazavi SB, Asilian H, Kazemian H. Elimination of toluene vapours using natural zeolite treated by copper oxide. *J Kermanshah Uni Med Sci.* 2013;17(7):423-30.
7. Yang Z, Xia Y, Mokaya R. Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials. *J Am Chem Soc.* 2007;129(6):1673-9.
8. Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH. Atlas of zeolite framework types: Elsevier; 2007.
9. Zou L, Luo Y, Hooper M, Hu E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. *Chem Engin Proces.* 2006;45(11):959-64.
10. Ghiaci M, Abbaspur A, Kia R, Seyedeyn-Azad F. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separat Purifi Technol.* 2004;40(3):217-29.
11. Liu Y, Dai H, Deng J, Li X, Wang Y, Arandiyani H, et al. Au/3DOM La 0.6 Sr 0.4 MnO<sub>3</sub>: highly active nanocatalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene. *J Catalysis.* 2013;305:146-53.
12. Ramirez AM, Demeestere K, De Belie N, Mäntylä T, Levänen E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes:

غلظت ورودی از ۵۰ به ۳۰۰ پی پی ام ظرفیت جذب بستر در دو حالت بدون پرتو فرابنفش و با تابش فرابنفش به ترتیب ۱۳/۱۶ و ۱۷/۲۷ میلی گرم بر گرم افزایش پیدا کرده است؛ که این افزایش را می توان به علت بالا رفتن فشار جزئی تولوئن در تمامی منافذ مزوپور و میکرو پور سطح بستر دانست که سبب می شود تمامی توانایی بستر در فرایند حذف و جذب استفاده گردد. در دو مطالعه رضائی و موسوی که هر دو بر روی تولوئن انجام شد، با افزایش غلظت ورودی به راکتور، ظرفیت جذب نیز افزایش یافت [۱۸، ۲۱]. همچنین در تمامی غلظت ها، ظرفیت جذب در حالت وجود تابش فرابنفش بیشتر از وقتی است که لامپ های خاموش هستند و تابش فرابنفش نداریم، که می توان دلیل آن را توأم بودن و هم افزایی دو فرایند جذب و حذف فتوکاتالیستی در هنگام روشن بودن لامپ فرابنفش دانست.

در نهایت می توان پایین تر بودن راندمان حذف فتوکاتالیستی بستر مورد استفاده در این پژوهش را نسبت به مطالعات مشابه، دبی متفاوت مطالعات دانست که در این مطالعه دبی ورودی به راکتور بیشتر از آن ها بود. به طوری کلی استفاده از زئولیت های سنتزی و زغال فعال به دلیل سطح ویژه بالا نسبت به موادی چون دیاتومیت و زئولیت طبیعی که سطح ویژه کمی دارند نتایج بهتر و رضایت بخش تری به همراه دارد و از طرفی این نوع بسترهای هیبریدی به راحتی با بارگذاری نانوذره فتوکاتالیست بر روی بستری با سطح ویژه مناسب قابل دسترس می باشد و می تواند با هزینه های راهبری پایین تر نسبت به روش کاتالیستی و یا سایر روش ها (زیستی، جذب و...) مورد استفاده قرار گیرد.

### تقدیر و تشکر

این مقاله بخشی از پایان نامه حسن ایروانی به راهنمایی دکتر محمدجواد جعفری است. پایان نامه فوق در قالب یک طرح پژوهشی نیز به تصویب دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی رسید. نویسندگان مقاله وظیفه خود می دانند از دانشکده بهداشت و دانشگاه علوم

activity of TiO<sub>2</sub>-diatomite. *Appl Surf Sci.* 2014;303:290-6.

23. Takeuchi M, Hidaka M, Anpo M. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO<sub>2</sub>/Y-zeolite hybrid photocatalyst. *J Hazard Mat.* 2012;237:133-9.

preparation, characterization and toluene removal potential. *Build Environ.* 2010;45(4):832-8.

13. Dehestaniathar S, Khajelakzay M, Ramezani-Farani M, Ijadpanah-Saravi H. Modified diatomite-supported CuO-TiO<sub>2</sub> composite: Preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *J Tai Inst Chem Engin.* 2016;58:252-8.

14. Mofidi A, Asilian H, Jonydi Jafari A. Vapors Generation of Volatile Organic Compounds (VOCs) From Pure Liquids. *Iran Occup Health.* 2014;11(2):75-87.

15. Dezhi S, Sheng C, Chung JS, Xiaodong D, Zhibin Z. Photocatalytic Degradation of Toluene Using a Novel Flow Reactor with Fe-doped TiO<sub>2</sub> Catalyst on Porous Nickel Sheets. *Photochem Photobiol.* 2005;81(2):352-7.

16. Pham TD, Lee BK. Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO<sub>2</sub>/PU under visible light. *J Hazard Mat.* 2015;300:493-503.

17. Golbabaee F, Ramezanzadeh E, Moussavi GR, Faghihi zarandi A, Baneshi MR. Fixed bed adsorption of hexavalent chromium onto natural zeolite from air stream. *J Health Safe Work.* 2014;4(2):1-14.

18. Rezaei F, Moussavi G, RiyahiBakhtiari AR, Yamini Y. Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides. *Iran J Health Environ.* 2016;8(4):491-508.

19. Sun Z, Hu Z, Yan Y, Zheng S. Effect of preparation conditions on the characteristics and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/purified diatomite composite photocatalysts. *Appl Surf Sci.* 2014;314:251-9.

20. Alonso-Vicario A, Ochoa-Gómez JR, Gil-Río S, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Ramírez-López C, Torrecilla-Soria J, et al. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Microporo Mesoporo Mat.* 2010;134(1):100-7.

21. Rezaei E, Soltan J, Chen N. Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading. *Appl Catal B: Environ.* 2013;136:239-47.

22. Xia Y, Li F, Jiang Y, Xia M, Xue B, Li Y. Interface actions between TiO<sub>2</sub> and porous diatomite on the structure and photocatalytic

## Study of photocatalytic removal of toluene vapor using zeolite Y impregnated with titanium dioxide nanoparticle

Mohammad Javad Jafari<sup>1</sup>, Hasan Irvani\*<sup>2</sup>, Rezvan Zendehtdel<sup>3</sup>, Sheila Khodakarim<sup>4</sup>, Hosein Shojaee Farah Abady<sup>5</sup>

Received: 2017/01/17

Revised: 2018/02/19

Accepted: 2018/04/26

### Abstract

**Background and aims:** With the increasing air pollution to volatile organic compounds critical demand of a new environmentally friendly technologies to remove these contaminants from the air stream is of interest to everyone. Photocatalytic processes, including processes, are considered, radiation may be in the future as a new and promising technology used for the removal of volatile organic solvent vapors from the air stream. The aim of this study was to photocatalytic removal of toluene vapors using zeolite Y impregnated with nanoparticles of titanium dioxide.

**Methods:** After preparing raw equipments and materials, first titanium dioxide nanoparticles loaded on the substrate of zeolite by wet impregnation method and two grams of the bed was placed in a reactor equipped with UV radiation. Then, to help construction concentration dynamic system, concentrations of 50, 150 and 300 ppm of toluene was prepared and injected into the reactor at the flow rate of 1 liter per minute. In the final stage, by measuring the inlet and outlet of the reactor concentration, the absorption and removal efficiency of photocatalytic bed were investigated.

**Results:** Photos and graphs obtained through XRD and SEM-EDAX showed that the nanoparticles are well sitting on the outer surface and pores bed. On the other hand, in determining bed performance it was turned out that by increasing the concentration of 50 to 300 ppm of toluene, bed photocatalytic removal efficiency was decreased. Also, the removal efficiency at 50, 150 and 300 ppm, were 50, 48 and 20 percent, respectively.

**Conclusion:** The results indicated that use of zeolite impregnated with nanoparticles of titanium dioxide is not suitable for the removal of VOCs from the air stream, especially in concentrations of 50 to 150 ppm. Given its low operating costs compared to other methods of the catalyst, additional studies are recommended in this field.

**Keywords:** Toluene, Photocatalyst removal, Titanium dioxide nanoparticles, Zeolite Y.

1. Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. (**Corresponding author**) Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3. Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

4. Department of Epidemiology, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

5. Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.