

بهینه‌سازی آماری با استفاده از طراحی مرکب مرکزی برای فرایند سیلیس‌زدایی از زئولیت طبیعی برای جذب آب از سوخت دیزل

فاطمه کوهستانی^۱، فاطمه اسلامی^۲ و رامین کریم‌زاده^{۳*}

۱- کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، kouhestani.f@modares.ac.ir

۲- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، f_eshlami@modares.ac.ir

۳- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ramin@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت ۹۷/۱۱/۲۳، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۸/۲/۲۲، پذیرش: ۹۸/۰۴/۰۵)

چکیده: در این پژوهش، از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت سیلیس‌زدایی‌شده برای حذف آب از سوخت دیزل استفاده شد. بهینه‌سازی شرایط سیلیس‌زدایی با استفاده از نرم‌افزار Design expert 7.0.0 و به روش سطح پاسخ انجام شد. پارامترهای مورد بررسی غلظت محلول سدیم‌هیدروکسید، دما و زمان فرایند سیلیس‌زدایی در نظر گرفته شد. پس از بهینه‌سازی شرایط فرایند سیلیس‌زدایی از زئولیت، نتیجه تحقیق نشان داد که در شرایط بهینه سیلیس‌زدایی با محلول سدیم‌هیدروکسید با غلظت ۰/۴۷ مولار در دمای ۸۴/۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲/۴۲ ساعت درصد جذب آب ۹۵/۳۲٪ است. برای انجام فرایند جذب آب از سوخت، ۰/۵٪ وزنی - حجمی از زئولیت سیلیس‌زدایی‌شده و سوخت دیزل (۵ گرم زئولیت به ازای ۱۰۰۰ میلی‌لیتر سوخت) به مدت ۲ ساعت با دور ملایم همزن مخلوط شدند و میزان آب موجود در سوخت با دستگاه کارل فیشر کولومتر اندازه‌گیری شد. زئولیت طبیعی و زئولیت سیلیس‌زدایی‌شده در شرایط بهینه، توسط آنالیزهای طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، فلورسانس پرتو ایکس، تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی، مشخصه‌یابی و تحلیل شدند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از آنالیزهای مشخصه‌یابی زئولیت، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که سیلیس‌زدایی به‌خوبی انجام شده است. نتایج جذب آب قبل و بعد از فرایند جذب نشان‌دهنده عملکرد قابل قبول زئولیت سیلیس‌زدایی‌شده است.

کلیدواژگان: کلینوپتیلولیت، جذب، سیلیس‌زدایی، سوخت دیزل، طراحی مرکب مرکزی

مقدمه

سوخت‌های هیدروکربنی یکی از مهم‌ترین منابع تولید انرژی در جهان‌اند و درصد زیادی از آن‌ها به‌طور گسترده‌ای در سیستم‌های حمل‌ونقل مورد استفاده قرار می‌گیرند. شناخت غلظت آلاینده‌های موجود در این سوخت‌ها، از جمله ترکیبات گوگردار و آب، برای ارزیابی کیفیت سوخت و رفتار احتراق آن‌ها ضروری است [۱]. حضور آب در سوخت دیزل یک عامل کلیدی است که بر عملکرد موتورهای دیزلی اثر می‌گذارد و در نهایت سبب خرابی آن‌ها می‌شود [۲، ۳]. وجود آب در سوخت منجر به خوردگی فلزات، تشکیل لجن و در نتیجه انسداد فیلترها و خطوط تولید و انتقال سوخت و حتی آسیب‌دیدن سیستم تزریق سوخت می‌شود [۳-۶]. یکی دیگر از نتایج وجود آب در سوخت دیزل کدر شدن سوخت و دور شدن آن از استانداردهای مربوط به تجاری‌سازی سوخت است [۷]. بنابراین، جداسازی آب از سوخت دیزل از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. متداول‌ترین روش‌هایی که برای حذف آب از سوخت استفاده می‌شوند عبارت‌اند از: روش‌های گرمایی، شیمیایی و الکتریکی. حال آنکه این روش‌ها به ترتیب دارای معایبی از جمله زمان‌بر بودن، آلودگی شدید و هزینه‌های بالاینده [۸]. استفاده از مواد جاذب آب جایگزینی مناسب برای این روش‌هاست. در این زمینه، نار و همکارانش برای حذف آب بیودیزل از میکروژل

pNIPAM^۱ استفاده کردند. آن‌ها میزان آب موجود در سوخت بیودیزل را از ۱۸۰۰ ppm به کمتر از ۵۰۰ ppm کاهش دادند [۸]. فریگولنت و همکارانش از جاذب‌های هیدروژل برای حذف آب از سوخت دیزل و بیودیزل استفاده کردند، که بیشترین کاهش میزان آب در نمونه بیودیزل با میزان آب اولیه ۲۱۶۰ ppm و در نمونه دیزل با میزان آب اولیه ۲۴۰ ppm به ترتیب ۵۳/۳ و ۳۲ درصد وزنی به دست آمد [۷]. امولسیون‌زدایی آب از نفت با استفاده از غشای شیشه‌ای متخلخل توسط سان و همکارانش بررسی شد که بازده امولسیون‌زدایی در این پژوهش بیش از ۹۶/۲٪ بود [۹].

فاوس و همکارانش حذف آب از دیزل، سوخت جت و مخلوط دیزل-بیودیزل را با استفاده از زئولیت طبیعی بررسی کردند. آن‌ها میزان آب سوخت دیزل را تا حدود ۳۲ درصد وزنی کاهش دادند [۱۰]. زئولیت‌های طبیعی، به دلیل ویژگی‌های خاصی مانند توان تبادل یون، چگالی پایین و منافذ فراوان با مساحت سطح بالا، به صورت گسترده در فناوری‌های مختلف، از جمله فناوری کشاورزی، استفاده می‌شوند. زئولیت‌ها در بسیاری از فرایندهای صنعتی از جمله کنترل آلودگی [۱۱]، جذب جیوه [۱۲]، اصلاح زیست‌محیطی [۱۳]، خالص‌سازی و جداسازی گازها [۱۴]، به عنوان کاتالیست [۱۵]، در تهیه مصالح ساختمانی [۱۶]، در صنایع کشاورزی و تولید مواد غذایی [۱۷] و تصفیه آب و فاضلاب [۱۸] استفاده می‌شوند. زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های بلوری آبدارند که فرمول شیمیایی کلی آن‌ها $(Li, Na, K)_x(Mg, Ca, Sr, Ba)_d[Al_{\alpha+2d}Si_{n-(\alpha+2d)}O_{2n}].mH_2O$ است. در زئولیت، سلول واحد مونوکلینیک است و معمولاً براساس ۷۲ اتم اکسیژن ($n=36$)، ۲۴ مولکول آب ($m=24$) و کاتیون‌های خنثی‌کننده بار منفی ساختار زئولیت (K^+, Na^+, Ca^{2+} و Mg^{2+}) مشخص می‌شود [۱۰]. هریک از چهاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4 موجود در ساختار زئولیت به عنوان واحد ساختمانی اولیه^۲ شناخته می‌شوند. شکل‌های هندسی ساده توسط اتصال چهاروجهی‌ها از طریق اتم‌های اکسیژن ایجاد می‌شوند. به اتصال‌های شکل‌گرفته جدید واحدهای ساختمانی ثانویه^۳ می‌گویند [۱۹]. زئولیت کلینوپتیلولیت در بسیاری از نقاط جهان، به خصوص در ایران، به فراوانی یافت می‌شود. نسبت Si/Al، نوع کاتیون‌ها و تعداد و موقعیت آن‌ها بر میزان جذب زئولیت اثرگذار است. برای بهبود بازده جداسازی زئولیت‌های طبیعی می‌توان این خواص را با چندین روش اصلاح شیمیایی تغییر داد [۲۰]. میزان جذب آب توسط زئولیت با افزایش آلومینیوم یا کاهش سیلیسیم و در نتیجه آن، کاهش نسبت Si/Al، افزایش می‌یابد. در حقیقت، علت این رابطه به این صورت توضیح داده می‌شود که یون‌های Al^{3+} به عنوان یک سایت برای جذب مولکول‌های آب عمل می‌کنند و عنصر اکسیژن موجود در گروه‌های Si-O-Si فعل‌وانفعال ضعیفی با مولکول‌های آب دارد [۲۱-۲۳]. کاهش نسبت Si/Al با اصلاح قلیایی در پژوهش‌های متعددی گزارش شده است [۲۴-۲۶]. گرون و همکارانش شرایط بهینه سیلیس‌زدایی زئولیت‌های موردینت، ZSM-5^۴، FER^۵ و BEA^۶ را به منظور ایجاد مزوحفره، بررسی کردند که نتایج بهینه برای این زئولیت‌ها به ترتیب ۶۰، ۳۰، ۶۰ و ۳۰ دقیقه برای زمان فرایند سیلیس‌زدایی، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۱ و ۰/۱ مولار به دست آمد. در سانی‌گراد برای دمای فرایند سیلیس‌زدایی و غلظت‌های محلول سدیم‌هیدروکسید ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵ و ۰/۱ مولار به دست آمد. در تمامی زئولیت‌های فوق میزان کاهش نسبت Si/Al قابل توجه بود [۲۷، ۲۵]. آتس و همکارش برای حذف منگنز از آب آشامیدنی از زئولیت طبیعی اصلاح‌شده به وسیله محلول سدیم‌هیدروکسید استفاده کردند که این اصلاح منجر به کاهش نسبت Si/Al شد [۲۴]. کاراباکان و همکارش عملکرد جذب رنگ بر روی زئولیت طبیعی سیلیس‌زدایی‌شده را بررسی کردند و برای این منظور زئولیت را در غلظت‌های متفاوت سدیم‌هیدروکسید به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰°C سیلیس‌زدایی کردند [۲۸]. لین و همکارانش به مطالعه خواص فیزیکی شیمیایی زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده به وسیله سدیم‌هیدروکسید پرداختند و بیشترین میزان مساحت سطح و مزوحفره تشکیل‌شده را در غلظت ۱/۵ مولار به دست آوردند [۲۹]. محمودی و همکارش زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت را به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۵°C به وسیله محلول سدیم‌هیدروکسید با غلظت‌های مختلفی در بازه ۰/۲ تا ۲

1. Poly(N-isopropylacrylamide)
2. Primary Building Units
3. Secondary Building units
4. Zeolite Socony Mobil-5
5. Ferrierite
6. Beta

مولار سیلیس زدایی کردند و از نمونه‌های به دست آمده برای جذب بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن استفاده کردند [۳۰]. اصلاح ژئولیت طبیعی به منظور جذب آب از سوخت واقعی و بهینه‌سازی شرایط اصلاح قبلاً انجام نشده است. بنابراین، در این پژوهش، برای اولین بار، به منظور حذف آب از سوخت دیزل، ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، با استفاده از سدیم‌هیدروکسید، سیلیس زدایی شد. از روش سطح پاسخ^۱ برای بهینه‌سازی شرایط فرایند سیلیس زدایی و بررسی اثرهای متقابل پارامترهای تجربی مانند دما و زمان فرایند سیلیس زدایی و غلظت محلول سدیم‌هیدروکسید استفاده شد. خواص فیزیکی-شیمیایی و مشخصات ساختاری ژئولیت به وسیله مجموعه‌ای از آنالیزها مشخص شدند.

آزمایش و روش‌ها

مواد لازم

ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت استفاده شده با ذراتی به اندازه ۱ تا ۳ mm از شرکت افرند توسکا تهیه شد که با انجام آنالیز XRD^۲ صحت این موضوع مشخص شد. سدیم‌هیدروکسید با خلوص بالای ۹۵ درصد از شرکت دکتر مجلی و سوخت دیزل واقعی از پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند اراک تهیه شد. ژئولیت طبیعی ابتدا چندمرتهبه با آب یون‌زدایی شده شسته شد تا گردوغبار و ناخالصی‌های همراه آن حذف شود و سپس در دمای ۱۱۰°C خشک شد (این نمونه به صورت WZ نامگذاری شده است).

سیلیس زدایی

برای انجام فرایند سیلیس زدایی، مدت زمان، دمای مخلوط‌شدن و همچنین غلظت محلول سدیم‌هیدروکسید سه پارامتری‌اند که مقادیر بهینه آن‌ها به وسیله طراحی آزمایش، برای دستیابی به بیشترین میزان جذب آب، تعیین شده‌اند. با توجه به محدوده تعیین شده برای این سه پارامتر، ۱۸ آزمایش توسط نرم‌افزار Design expert طراحی شد. برای بیان نحوه انجام مراحل فرایند سیلیس زدایی یکی از ۱۸ آزمایش توضیح داده می‌شود. عملیات سیلیس زدایی از نمونه WZ توسط محلول سدیم‌هیدروکسید ۰/۳۶ مولار در دمای ۷۴/۰۵°C و به مدت ۴ ساعت و ۱۱ دقیقه و ۲۴ ثانیه صورت گرفت. در سیلیس زدایی، ابتدا، برای تهیه محلول با غلظت ۰/۳۶ مولار، ۷/۲ گرم سدیم‌هیدروکسید درون بالن حجمی دو دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شده و با آب مقطر به حجم محلول ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و پس از حل شدن کامل سدیم‌هیدروکسید، ۲۵ گرم نمونه WZ (نسبت محلول به جامد ۲۰ ml/g) به محلول اضافه شد. سپس، نمونه بر روی هیتر دارای همزن قرار داده شد و دمای آن در ۷۴/۰۵°C تنظیم شد و با دور ملایم همزن به مدت ۴ ساعت و ۱۱ دقیقه و ۲۴ ثانیه همزده شد. دمای نمونه با قراردادن دماسنج در دهانه بالن به صورت لحظه‌ای چک شد. در انتها، نمونه با استفاده از دستگاه سانتریفوژ از محلول جدا و با آب یون‌زدایی شده چندبار شسته شد تا pH آن به حالت خنثی برسد. سپس، فرایند خشک‌شدن به مدت ۲۴ ساعت، در دمای ۱۱۰°C صورت گرفت. مشابه همین مراحل برای ۱۷ آزمایش طراحی شده دیگر انجام شد. نمونه WZ سیلیس زدایی شده در شرایط بهینه به صورت ZOH.Opt نامگذاری شد.

فرایند جذب آب سوخت دیزل

نمونه‌های ژئولیت سیلیس زدایی شده با نسبت ۰/۵٪ وزنی-حجمی (۵ گرم ژئولیت به ازای ۱۰۰۰ میلی‌لیتر سوخت) به نمونه‌های سوخت اضافه و مخلوط آن‌ها به مدت ۲ ساعت، با دور ملایم همزن، همزده شدند [۱۰]. سرانجام نمونه‌های سوخت و ذرات ژئولیت با استفاده از پمپ خلأ و کیف بوختر از هم جدا شدند. برای همه آزمایش‌ها جذب آب در دمای اتاق (۲۲°C) صورت گرفت. سپس، میزان آب موجود درون سوخت توسط دستگاه کارل فیشر^۳ مدل KF Coulometer 684 اندازه‌گیری شد.

1. Response Surface Methodology
2. X-Ray Diffraction
3. Karl Fischer

طراحی آزمایش

به طور کلی، اهداف طراحی آزمایش عبارتند از: تعیین پارامتری که بیشترین اثر را بر پاسخ دارد؛ تعیین مقادیر پارامترهای مؤثر قابل کنترل برای نزدیک شدن پاسخ به مقدار بهینه و مطلوب، به طوری که تغییرپذیری در پاسخ کوچک باشد و به حداقل رسیدن تأثیر پارامترهای غیرقابل کنترل [۳۱]. در طراحی آزمایش از طراحی مرکب مرکزی (CCD) ^۱، که یکی از استانداردهای روش سطح پاسخ است، استفاده شد تا پارامترهای بهینه شده تأثیرگذار بر فرایند سیلیس زدایی، به منظور رسیدن به بیشترین میزان جذب آب از سوخت، مشخص شوند. پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند سیلیس زدایی عبارتند از: غلظت محلول سدیم هیدروکسید (A)، مدت زمان (B) و دمای (C) سیلیس زدایی. تعداد کل نقاط طراحی در روش مرکب مرکزی به صورت رابطه (۱) ارائه می شود [۳۲]:

$$n = 2^k + 2k + C_p \quad (1)$$

در این رابطه، k تعداد پارامترهای فرایندی و C_p تکرار برای نقطه مرکزی است.

در این روش طراحی، ابتدا، با استفاده از آزمایش های اولیه و تجربیات گذشته، محدوده تغییر هر متغیر مشخص و سپس، براساس دامنه های تغییر، پنج سطح تغییر برای هر متغیر توسط نرم افزار محاسبه می شود. هر یک از سطوح متغیرها دارای یک مقدار واقعی و یک مقدار کدگذاری شده بدون بعد است. پنج سطح کدگذاری شده هر متغیر شامل $+1$ ، 0 ، -1 ، $+\alpha$ و $-\alpha$ هستند. مقادیر α و C_p طوری انتخاب می شوند که روش مرکب مرکزی بتواند خواص مطلوب معینی را به دست آورد. مقدار α از رابطه (۲) به دست می آید [۳۲]:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (2)$$

با توجه به اینکه در این پژوهش طراحی آزمایش با سه پارامتر تأثیرگذار بر فرایند سیلیس زدایی ($k=3$) در نظر گرفته شده است، مقدار α طبق رابطه (۲) برابر با $1/68$ می شود. پنج سطح برای هر پارامتر فرایندی از روش CCD در جدول ۱ ارائه شده است. نقطه مرکزی چهاربار ($C_p=4$) بررسی شد. بنابراین، تعداد کل آزمایش ها طبق رابطه (۱) برابر ۱۸ می شود. مقادیر کدگذاری شده برای متغیرهای این ۱۸ آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. متغیر پاسخ درصد جذب آب است. متغیر پاسخ با طراحی مرکب مرکزی با یک مدل درجه دوم به شکل معادله چند جمله ای درجه دوم تخمین زده شد:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (3)$$

در معادله (۳)، y بیانگر متغیر پاسخ و x_i و x_j بیانگر متغیرهای مستقل اند. β_0 ، β_i ، β_{ij} و β_{ii} به ترتیب نشان دهنده میانگین کلی پاسخ ها، اثر اصلی هر متغیر بر روی پاسخ، اثر درجه دوم هر متغیر و اثرات دوتایی متغیرها [۳۳، ۳۴]. روش حداقل مربعات برای محاسبه ضرایب مدل از طریق معادله (۳) با استفاده از نرم افزار آماری Design expert 7.0.0 استفاده شد. براساس نتایج تجربی، برای بررسی اهمیت متغیرهای مستقل و تأثیر آن ها بر میزان جذب آب، آنالیز واریانس (ANOVA) ^۲، نمودارهای نرمال و تحلیل باقی مانده ها به کار گرفته شد. از آزمون F با سطح اطمینان ۹۵ درصد برای بررسی معناداری ضرایب معادله درجه دوم استفاده شد [۳۵].

جدول ۱- سطوح و بازه تغییرات متغیرهای مستقل

Table 1- Experimental range and levels of the independent variables

Factors	Independent variables	Range and levels				
		$-\alpha (-1.68)$	-1	0	1	$\alpha (1.68)$
A	Concentration of sodium hydroxide solution /M	0.2	0.36	0.6	0.84	1
B	Time of desilication/h	1	1.81	3	4.19	5
C	Temperature of desilication/°C	70	74.05	80	85.95	90

1. Central composite design
2. Analysis of variance

جدول ۲- مقادیر کدگذاری شده طراحی مرکب مرکزی

Table 2- Coded values of CCD

Run	Concentration of sodium hydroxide solution /M	Time of desilication/h	Temperature of desilication /°C
1	0	0	0
2	1.68	0	0
3	0	1.68	0
4	1	1	1
5	0	0	0
6	0	0	0
7	-1.68	0	0
8	-1	1	1
9	1	-1	-1
10	-1	-1	-1
11	0	0	0
12	0	0	1.68
13	-1	1	-1
14	1	-1	1
15	-1	-1	1
16	1	1	-1
17	0	0	-1.68
18	0	-1.68	0

تعیین مشخصات جاذب و سوخت

ساختار کریستالی و بلورینگی زئولیت توسط آنالیز پراش پرتو ایکس بررسی شد. این آنالیز با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس مدل PW1730، ساخت شرکت Philips کشور هلند، مشخص شد. تیوب این دستگاه از جنس مس با طول موج $\lambda=1/54.0598$ آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر است. شدت پیک‌ها در محدوده ۲۰ تا ۵ تا ۸۰ درجه بررسی شد. آنالیز فلورسانس پرتو ایکس برای تعیین مقدار ترکیبات اکسیدی، کاتیون‌های قابل تعویض و دیگر کاتیون‌ها، که غلظت کمتری دارند، توسط دستگاه طیف‌سنج فلورسانس پرتو ایکس PW1410 ساخت شرکت Philips کشور هلند انجام شد. از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوری مادون قرمز مدل PerkinElmer Spectrum نسخه 10.03.06 برای آنالیز تبدیل فوری مادون قرمز در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (بر سانتی‌متر) استفاده شد. اندازه و ریخت‌شناسی ذرات و بلورها در نمونه‌های زئولیت توسط دستگاه XL30 SEM ساخت شرکت Philips کشور هلند انجام شد. برای اندازه‌گیری میزان آب در سوخت دیزل از دستگاه کارل فیشر مدل 684 KF Coulometer ساخت شرکت متروم سوئیس استفاده شد. مقادیر گزارش شده میزان آب موجود در سوخت، میانگین حاصل از تکرار آنالیز (۳ مرتبه) است.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی

آنالیز پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های WZ و ZOH.Opt در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص نمونه WZ عبارتند از: ۷/۱۶۳، ۱۱/۷۳۵، ۱۳/۷۸۲، ۲۳/۶۰۷ و ۲۷/۴۹۶ که با الگوی استاندارد به شماره ۱۳۴۹-۰۲۵-۰۰ مطابقت دارند. این الگو نشان می‌دهد فاز اصلی زئولیت طبیعی با خلوص بالایی کلینوپتیلولیت است. همچنین، با انجام فرایند سیلیس‌زدایی از نمونه WZ جایگاه پیک‌های شاخص تغییری نکرده است که نشان می‌دهد نمونه ZOH.Opt همچنان زئولیت است [۳۶، ۱۰]. شدت پیک‌ها در این الگوها نشان‌دهنده بلورینگی نمونه‌هاست. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، شدت پیک‌های نمونه ZOH.Opt کاهش پیدا کرده‌اند، که می‌تواند به دلیل حذف سیلیسیم از چارچوب زئولیت باشد. زیرا، بلورهای زئولیت ساختار پیوسته از پیوندهای Si-O-Al هستند و با خروج سیلیسیم از چارچوب زئولیت، بلورینگی زئولیت و در نتیجه شدت پیک‌ها کاهش می‌یابند [۳۰، ۲۸].

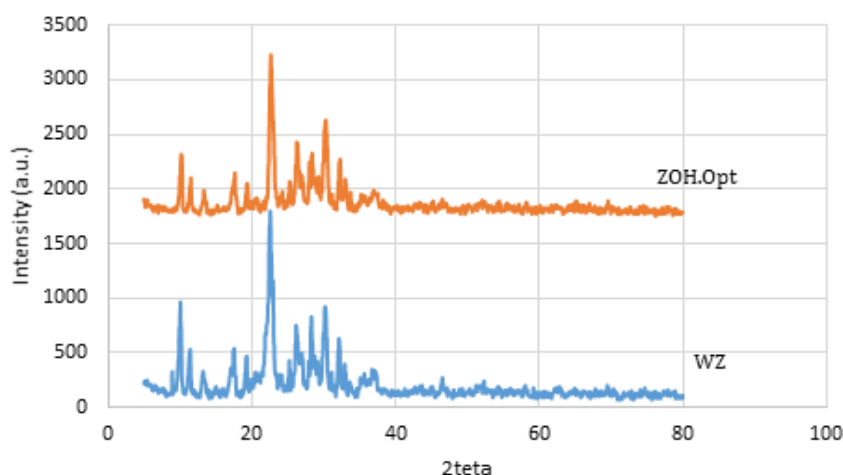


Figure 1- XRD pattern of WZ and ZOH.Opt
 شکل ۱- الگوی پراش XRD نمونه‌های WZ و ZOH.Opt

آنالیز فلئورسانس پرتو ایکس

آنالیز فلئورسانس پرتو ایکس برای نمونه‌های WZ و ZOH.Opt در جدول ۳ ارائه شده است. بعد از فرایند سیلیس زدایی میزان SiO_2 ژئولیت تقریباً ۱۳ درصد کاهش پیدا کرده است که ادعای ما در تحلیل آنالیز XRD مبتنی بر خروج سیلیسیم از ساختار ژئولیت را اثبات می‌کند. میزان Al_2O_3 نمونه ZOH.Opt مقدار بسیار کمی، حدود ۲ درصد، افزایش داشته است. این رفتار ممکن است به دلیل تاثیر بار منفی AlO_4^- موجود در چارچوب ژئولیت باشد که مانع از خروج آلومینیوم از ساختار ژئولیت در برابر هیدرولیز پیوندهای Si-O-Al توسط یون‌های هیدروکسید می‌شود [۲۷،۲۴].

جدول ۳- ترکیب عنصری نمونه‌های WZ و ZOH.Opt
 Table 3- The chemical compositions of WZ and ZOH.Opt

Samples	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	MnO
WZ	69.264	11.204	3.497	1.559	1.449	0.997	1.561	0.213	0.022	0.028
ZOH.Opt	61.1	11.534	5.552	1.602	1.925	1.07	1.495	0.225	0.025	0.029

طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

شکل ۲ طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۱ نمونه‌های WZ و ZOH.Opt را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در طول موج‌های مختلف مربوط به مشخصات ساختاری ژئولیت‌اند. پیک‌های مشاهده شده در شکل ۲ در موضع‌های 446 cm^{-1} ، 608 cm^{-1} ، 734 cm^{-1} و 1070 cm^{-1} و 1200 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند Si-O، پیوندهای O-Si-O، ارتعاشات کششی متقارن SiO_4 ، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Al و ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O هستند. همچنین، ارتعاشات مربوط به مولکول‌های آب و ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های هیدروکسیل به ترتیب در طول موج‌های 1642 cm^{-1} ، 3478 cm^{-1} و 3634 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۲۴،۲۸،۳۷]. مولکول‌های آب با گروه‌های هیدروکسیل پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند و جذب این گروه‌ها در ژئولیت می‌شوند و در نتیجه جذب آب توسط ژئولیت را بهبود می‌بخشند [۲۳]. شدت پیک‌ها با سیلیس زدایی تغییر محسوسی نمی‌کنند که نشان می‌دهد ساختار ژئولیت در اثر خروج سیلیسیم تخریب نمی‌شود [۳۸]. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، شدیدترین پیک نمونه WZ که در طول موج 1070 cm^{-1} قرار دارد با سیلیس زدایی به طول موج‌های کمتر انتقال پیدا کرده است [۳۰].

1. Fourier-transform Infrared Spectroscopy

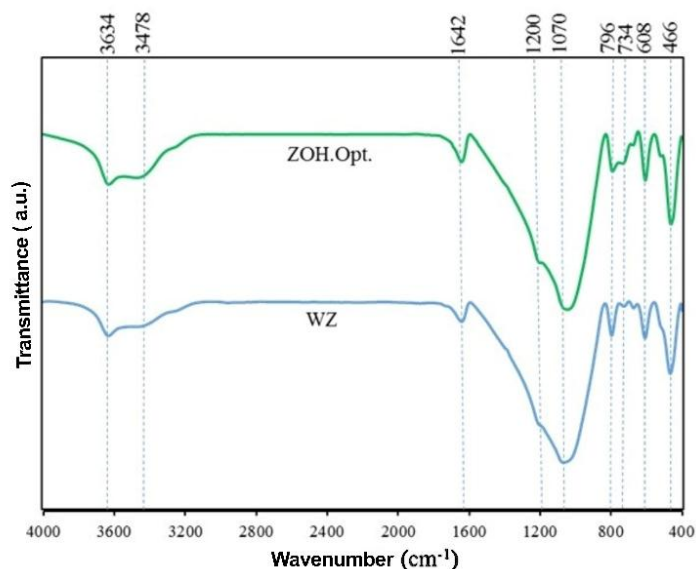


Figure 2- FTIR spectra of WZ and ZOH.Opt
 شکل ۲- نمودار FTIR برای نمونه‌های WZ و ZOH.Opt

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، سیلیس‌زدایی ژئولیت با محلول سدیم‌هیدروکسید، به‌علت خروج سیلیسیم از ساختار ژئولیت، باعث ایجاد کمی نامنظمی در ساختار ژئولیت می‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود در اثر سیلیس‌زدایی حفره‌هایی در ژئولیت ایجاد شده است.

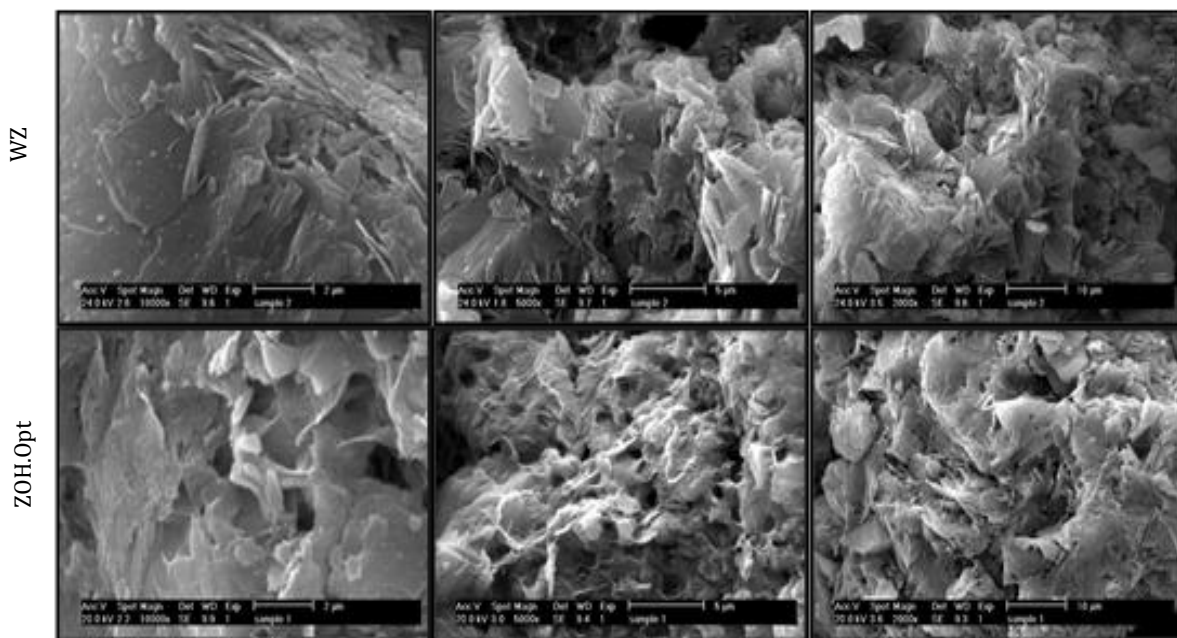


Figure 3- SEM images of WZ and ZOH.Opt
 شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های WZ و ZOH.Opt

تحلیل آماری

برای پیش‌بینی درصد جذب آب از داده‌های تجربی یک مدل چندجمله‌ای درجه دوم توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش پیشنهاد شد. برای تعیین اهمیت هر متغیر از مقدارهای F و P استفاده شد. از نمودار احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها و همچنین نمودار باقی‌مانده‌ها برحسب پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده، برای بررسی تناسب مدل استفاده شد. نمودارهای سطحی و کانتور، برای نشان دادن اینکه یک متغیر پاسخ چگونه به دو فاکتور برمبنای معادله مدل مرتبط می‌شود، استفاده شدند. جدول ۴ مقادیر پنج سطح متغیرها، به‌دست‌آمده از روش CCD و مقادیر پاسخ را نشان می‌دهد.

جدول ۴- طراحی آزمایش با طراحی مرکب مرکزی و مقادیر پاسخ‌ها

Table 4- CCD design and response values

RUN	Concentration of sodium hydroxide solution /M	Time of desilication/h	Temperature of desilication /°C	water adsorption (%)
1	0.6	3	80	93.98
2	1	3	80	92.38
3	0.6	5	80	93.47
4	0.84	4.19	85.95	92.07
5	0.6	3	80	94.77
6	0.6	3	80	92.12
7	0.2	3	80	94.75
8	0.36	4.19	85.95	92.02
9	0.84	1.81	74.05	93.47
10	0.36	1.81	74.05	89.76
11	0.6	3	80	93.96
12	0.6	3	90	94.04
13	0.36	4.19	74.05	94.03
14	0.84	1.81	85.95	94.87
15	0.36	1.81	85.95	95.15
16	0.84	4.19	74.05	95.20
17	0.6	3	70	95.22
18	0.6	1	80	95.17

معادله (۴)، که به‌شکل چندجمله‌ای درجه دوم پیشنهاد شده است، رابطه تجربی بین درصد جذب آب (Y) و متغیرهای غلظت محلول سدیم هیدروکسید (A)، زمان (B) و دمای (C) فرایند سیلیس‌زدایی را نشان می‌دهد.

$$y=28.084 + 39.169A + 0.751B + 1.352C + 0.053AB - 0.210AC + 0.012BC - 22.5A^2 - 0.303B^2 - 0.007C^2 \quad (4)$$

نتایج آنالیز واریانس برای درصد جذب آب در جدول ۵ ارائه شده است. هرچه مقدار F بیشتر و مقدار P کمتر باشد، پارامتر مورد نظر از لحاظ آماری تأثیر بیشتری بر روی پاسخ دارد. اگر مقدار P برای پارامتری کمتر از ۰/۰۵ باشد، آن پارامتر از لحاظ آماری معنادار است و معرف این است که مدل با محدوده اطمینان ۹۵٪ معنادار است. ضریب تعیین (R^2) هر میزان که به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد، نشان از همبستگی مناسب میان داده‌های آزمایشگاهی و مدل پیش‌بینی‌شده دارد و R^2 تنظیم‌شده کمتر از ۰/۲ نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی مورد قبول است. مقدار F ، مقدار P ، R^2 و R^2 تنظیم‌شده به ترتیب ۳۳۹/۵۲، کمتر از ۰/۰۰۰۱، ۰/۹۹۷۴ و ۰/۹۹۴۵ به‌دست آمدند که دقت بالا و قابل قبول بودن مدل پیشنهادی را تأیید می‌کنند. مقدار P برای نقض برازش^۱ ناچیز است که نشان‌دهنده دقت بالای مدل درجه دوم است.

نمودار نرمال باقی‌مانده‌ها برای درصد جذب آب در شکل ۴ نشان داده شده است. از این نمودار برای بررسی صحت مدل پیشنهادی استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، باقیمانده‌ها، به‌طور نرمال، مشابه خط راست توزیع شده‌اند. در شکل ۵ مقایسه مقادیر پیش‌بینی‌شده و داده‌های واقعی نشان داده شده است. پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده با داده‌های واقعی توافق خوبی دارند و صحت مدل پیشنهادی را نشان می‌دهند.

1. Lack of fit

جدول ۵- آنالیز واریانس مدل برای درصد جذب آب

Table 5- ANOVA analysis of the model for the water sorption percentage

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean Square	F Value	P Value
Model	38.06	9	4.23	339.52	<0.0001
A- Concentration (M)	15.65	1	15.65	1256.56	<0.0001
B- Time (h)	0.048	1	0.048	3.81	0.0866
C-Temperature (°C)	0.74	1	0.74	59.18	<0.0001
AB	0.0018	1	0.0018	0.14	0.7137
AC	0.71	1	0.71	56.85	<0.0001
BC	0.061	1	0.061	4.92	0.0574
A ²	20.49	1	20.49	1645.31	<0.0001
B ²	2.33	1	2.33	187.41	<0.0001
C ²	0.93	1	0.93	74.30	<0.0001
Lack of fit	0.097	5	0.019	4.53	0.4682

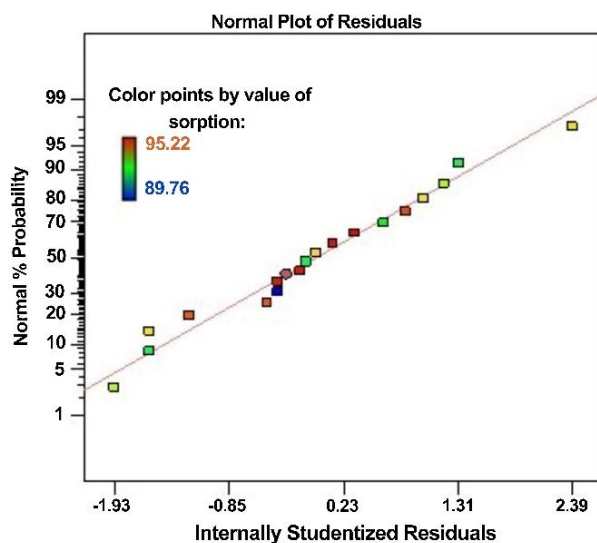


Figure 4- Normal plot of residuals for water sorption percentage
شکل ۴- نمودار نرمال باقی مانده‌ها برای درصد جذب آب

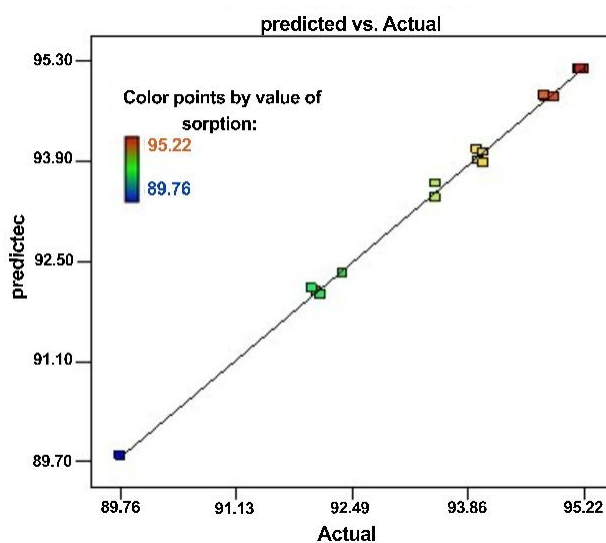


Figure 5- Comparison between predicted and actual values for water sorption percentage
شکل ۵- نمودار مقایسه نتایج واقعی با نتایج پیش‌بینی شده درصد جذب آب

اثر متغیرها و برهمکنش آن‌ها بر روی درصد جذب آب

نقشه‌های سه‌بعدی و کانتورهای متناظر برای تحلیل اثر متقابل پارامترها بر درصد جذب آب رسم شده است. شکل ۶ نمودار کانتور و نقشه سه‌بعدی برای برهمکنش بین زمان و غلظت محلول سدیم‌هیدروکسید را در دمای 80°C برای درصد جذب آب نشان می‌دهد. این شکل نقطه بهینه برای حداکثر جذب آب را در زمان حدود ۲/۹ ساعت و غلظت ۰/۵ مولار نشان می‌دهد. با افزایش غلظت از ۰/۳۶ تا ۰/۸۴ مولار، میزان جذب آب به آرامی افزایش می‌یابد، اما با افزایش بیشتر غلظت کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند به علت خروج آلومینیوم از ساختار زئولیت باشد، زیرا با افزایش بیشتر غلظت سدیم‌هیدروکسید، علاوه بر سیلیسیم‌زدایی، آلومینیوم‌زدایی هم صورت می‌گیرد و سایت‌های جذب آب کاهش می‌یابند [۲۴].

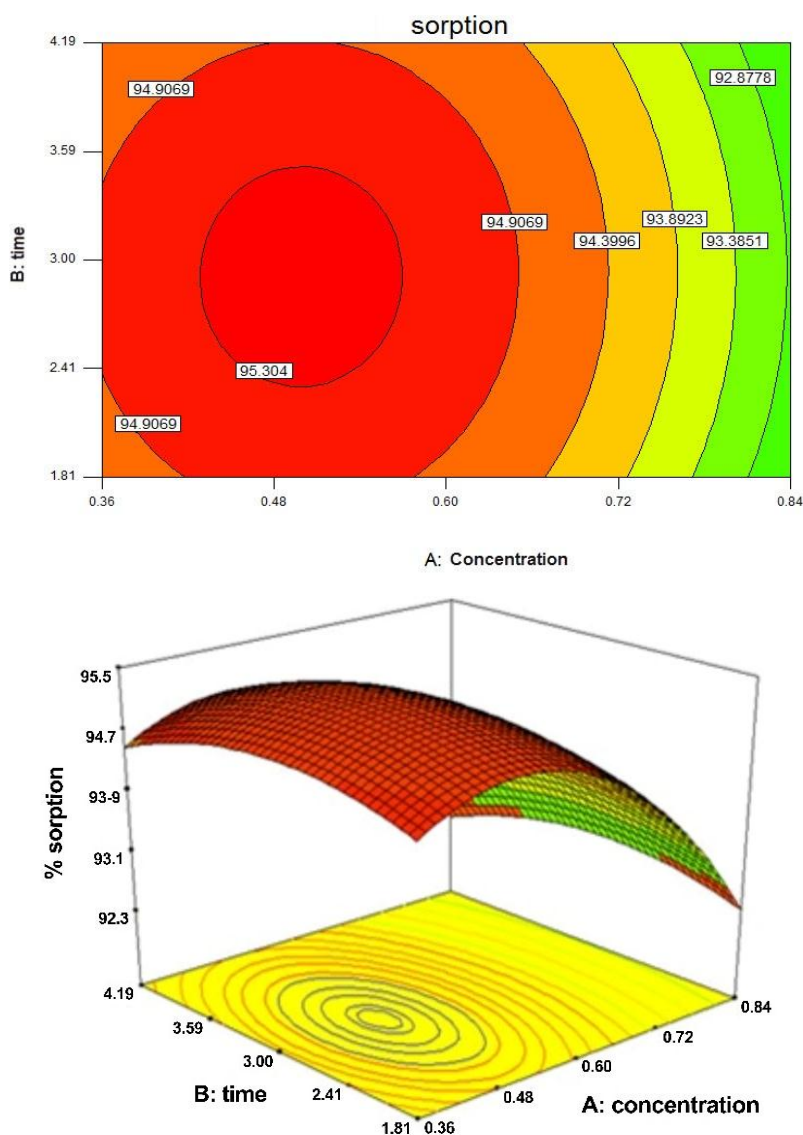


Figure 6- Three-dimension response surface and contour plots as a function of the concentration of sodium hydroxide solution and time of desiccation whereas the temperature is constant for water sorption percentage

شکل ۶- نمودار کانتور و نقشه سه‌بعدی درصد جذب آب به صورت تابعی از غلظت محلول سدیم‌هیدروکسید و زمان سیلیسیم‌زدایی، در حالی که دما در 80°C درجه‌سنتی‌گراد ثابت نگه داشته شده است

شکل ۷ نمودار کانتور و نقشه سه بعدی برای برهمکنش بین غلظت محلول سدیم هیدروکسید و دما را در زمان ۱/۸۱ ساعت، برای درصد جذب آب، نشان می دهد. درصد جذب آب بهینه در نزدیکی دمای 83°C و غلظت محلول سدیم هیدروکسید 0.5 مولار حاصل می شود. همان طور که در شکل ۶ توضیح داده شد، در این شکل غلظت بیش از 0.5 مولار و دمای کمتر از 83°C ، به علت آلومینیوم زدایی در غلظت بیشتر سدیم هیدروکسید و کاهش سیلیسیم زدایی در دماهای پایین، درصد جذب آب را کاهش می دهد. شکل ۸ تأثیر برهمکنش بین زمان و دما بر درصد جذب آب را نشان می دهد. حداکثر درصد جذب آب در زمان ۳ ساعت و دمای 83°C مشاهده می شود. در دماها و زمان های طولانی تر، سیلیسیم زدایی بیشتر انجام می شود، ولی افزایش آن بیش از حد معینی منجر به آلومینیوم زدایی و در نتیجه کاهش جذب آب می شود [۳۹].

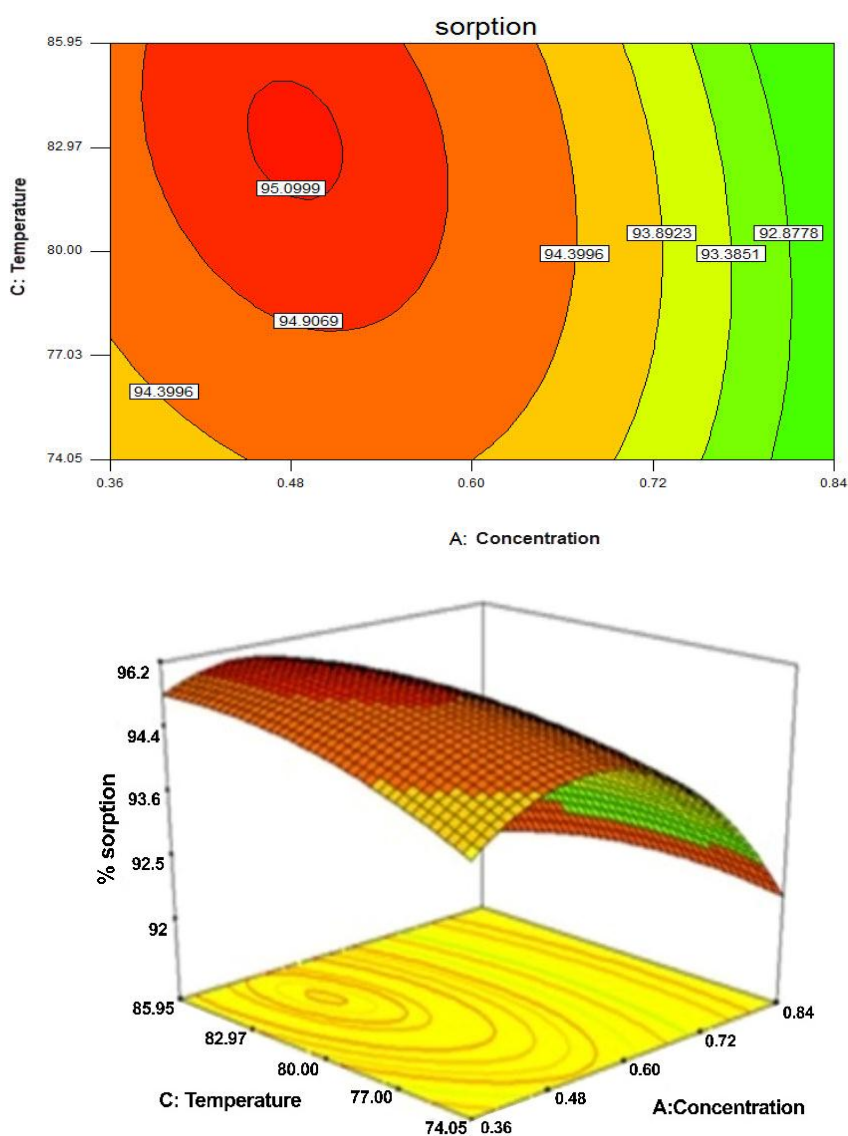


Figure 7- Three-dimension response surface and contour plots as a function of the concentration of sodium hydroxide solution and temperature of desilication whereas the time is constant for water sorption percentage

شکل ۷- نمودار کانتور و نقشه سه بعدی درصد جذب آب به صورت تابعی از غلظت محلول سدیم هیدروکسید و دمای سیلیسیم زدایی، در حالی که زمان در ۱/۸۱ ساعت ثابت نگه داشته شده است

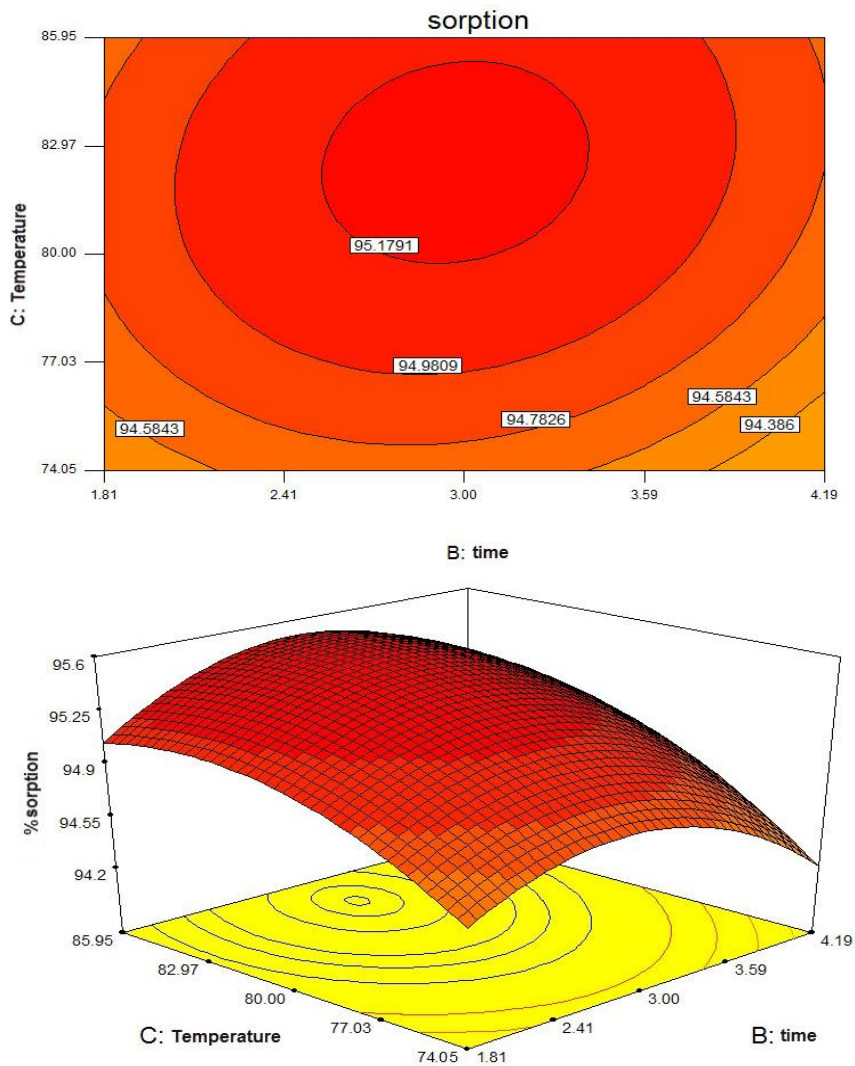


Figure 8- Three-dimension response surface and contour plots as a function of temperature of desilication and time of desilication whereas the concentration of sodium hydroxide solution is constant for water sorption percentage

شکل ۸- نمودار کانطور و نقشه سه بعدی درصد جذب آب به صورت تابعی از زمان و دمای سیلیس زدایی، در حالی که غلظت محلول سدیم هیدروکسید در ۰/۶ مولار ثابت نگه داشته شده است

شرایط بهینه سیلیس زدایی

هدف اصلی این پژوهش یافتن پارامترهای فرایندی بهینه، به منظور افزایش درصد جذب آب با استفاده از مدل ریاضی پیشنهادشده، است. درصد جذب آب براساس مدل در شرایط عملیاتی بهینه (غلظت سدیم هیدروکسید ۰/۴۷ مولار، زمان ۲/۴۲ ساعت و دمای ۸۴/۰۵°C) ۹۵/۴۳۶۲ درصد پیش بینی شد که در جدول ۶ ارائه شده است. برای راستی آزمایی مدل، آزمایش راستی آزمایی نرم افزار دوباره با شرایط بهینه در آزمایشگاه انجام شد که درصد جذب ۹۵/۳۲۵۷٪ حاصل شد. مدل پیش بینی بسیار خوب با دقت ۹۹/۸۸٪ داشت. این پیش بینی در محدوده قابل قبول نرم افزار قرار دارد.

جدول ۶- نتایج بهینه سازی برای حداکثر درصد جذب آب

Table 6- Optimization results for maximum water sorption percentage

Concentration of sodium hydroxide solution (M)	time of desilication (h)	Temperature of desilication (°C)	water adsorption (%)
0.47	2.42	84.05	95.4362

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، زئولیت طبیعی سیلیس‌زدایی‌شده به‌عنوان یک عامل آب‌زدا از سوخت دیزل استفاده شد. برای بهینه‌سازی شرایط سیلیس‌زدایی با روش سطح پاسخ براساس طراحی مرکب مرکزی از نرم‌افزار Design expert 7.0.0 استفاده شد. روش سطح پاسخ توانست به‌خوبی و با دقت بالا و به‌کمک یک معادله چندجمله‌ای درجه‌دوم درصد جذب آب توسط زئولیت سیلیس‌زدایی‌شده را پیش‌بینی کند. توانایی زئولیت سیلیس‌زدایی‌شده برای جذب آب، با تعیین میزان آب موجود در سوخت، توسط دستگاه کارل فیشر کولومتری اندازه‌گیری شد. حداکثر میزان جذب آب در شرایط بهینه سیلیس‌زدایی (محلول سدیم-هیدروکسید ۰/۴۷ مولار، زمان و دمای سیلیس‌زدایی ۲/۴۲ ساعت و $۸۴/۰۵^{\circ}\text{C}$) $۹۵/۳۲۵۷$ درصد به‌دست آمد. به‌علت عملکرد خوب زئولیت سیلیس‌زدایی‌شده در جذب آب، می‌توان از آن برای جذب آب از سایر سوخت‌های مایع استفاده کرد.

منابع

1. C. G. Tsanaktsidis, E. P. Favvas, A. A. Scaltsoyiannes, S. G. Christidis, E. X. Katsidi and A. V. Scaltsoyiannes, "Natural resins and their application in antifouling fuel technology: Part I: Improving the physicochemical properties of diesel fuel using natural resin polymer as a removable additive," *Fuel Processing Technology*, 114, 2013, pp. 135-143.
2. S. U. Patel and G. G. Chase, "Separation of Water Droplets from Water-in-Diesel Dispersion Using Superhydrophobic Polypropylene Fibrous Membranes," *Separation and Purification Technology*, 126, 2014, pp. 62-68.
3. X. Yang, H. Wang and G. G. Chase, "Performance of Hydrophilic Glass Fiber Media to Separate Dispersed Water Drops from Ultra Low Sulfur Diesel Supplemented by Vibrations," *Separation and Purification Technology*, 156, 2015, pp. 665-672.
4. P. Kusgens, *Metal-Organic Frameworks for Water Adsorption Applications in The Automotive Itration Industry*, PhD Thesis, Department of Mathematics and Natural Sciences, Technical University of Dresden, Dresden, 2009.
5. X. Yang, X. Zhang, H. Wang and G. G. Chase, "Vibration Assisted Water-Diesel Separation by Electrospun PVDF-HFP Fiber Mats," *Separation and Purification Technology*, 171, 2016, pp. 280-288.
6. P. B. L. Fregolente and M. R. W. Maciel, "Water Absorbing Material to Removal Water from Biodiesel and Diesel," *Procedia Engineering*, 42, 2012, pp. 1983-1988.
7. P. B. L. Fregolente, "Removal of Water Content from Biodiesel and Diesel Fuel using Hydrogel Adsorbents," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32, pp. 895-901, 2015.
8. H. Nur, M. J. Snowden, V. J. Cornelius, J. C. Mitchell, P. J. Harvey, L. S. Bence, "Colloidal Microgel in Removal of Water from Biodiesel," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335, 2009, pp. 133-137.
9. D. Sun, X. Duan, W. Li and D. Zhou, "Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by Using Porous Glass Membrane," *Membrane Science*, Vol. 146, 1998, pp. 65-72.
10. E. P. Favvas, C. G. Tsanaktsidis, A. A. Sapalidis, G. T. Tzilantonis, S. K. Papageorgiou and A. C. Mitropoulos, "Clinoptilolite, A Natural Zeolite Material: Structural Characterization and Performance Evaluation on Its Dehydration Properties of Hydrocarbon-Based Fuels," *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 2016, pp. 385-391.
11. S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman and R. Perry, "Natural Zeolite Utilisation in Pollution Control: A Review of Applications to Metals' Effluents," *Chemical Technology & Biotechnology*, 59, 1994, pp. 121-126.
12. Chojnacki, K. Chojnacka, J. Hoffmann and H. Gorecki, "The Application of Natural Zeolites for Mercury Removal: from Laboratory Tests to Industrial Scale," *Minerals Engineering*, 17, 2004, pp. 933-937.
13. P. Misaelides, "Application of Natural Zeolites in Environmental Remediation: A Short Review," *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 2011, pp. 15-18.
14. M. W. Ackley, S. U. Rege and H. Saxena, "Application of Natural Zeolites in The Purification and Separation of Gases," *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 2003, pp. 25-42.
15. J. Weitkamp, "Zeolites and Catalysis," *Solid State Ionics*, 131, 2000, pp. 175-188.
16. N. Q. Feng and G. F. Peng, "Applications of Natural Zeolite to Construction and Building Materials in China," *Construction and Building Materials*, 19, 2005, pp.579-584.
17. N. Eroglu, M. Emekci and C. G. Athanassiou, "Applications of Natural Zeolites on Agriculture and Food Production," *Science of Food and Agriculture*, 97, 2017, pp. 3487-3499.
18. D. Kalló, "Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment," *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45, 2001, pp. 519-550.
19. K. Margeta, N. Z. Logar, M. Šiljeg and A. Farkaš, *Water Treatment*, London, Intech Open, 2013.
20. S. Wang and Y. Peng, "Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment," *Chemical Engineering Journal*, 156, 2010, pp. 11-24.
21. J. Pires and M. Brotas de Carvalho, "Water Adsorption in Aluminium Pillared Clays and Zeolites," *Materials Chemistry*, 7, 1997, pp. 1901-1904.
22. A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski and J. A. Lercher, "Adsorption of Water on ZSM-5 Zeolites," *Physical Chemistry*, 93, 1989, pp. 4837-4843.

23. M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty and M. Anpo, "Photocatalytic Oxidation of Acetaldehyde with Oxygen on TiO₂/ZSM-5 Photocatalysts: Effect of Hydrophobicity of Zeolites," *Catalysis*, 246, 2007, pp. 235–240.
24. [24] A. Ates and G. Akgül, "Modification of Natural Zeolite with NaOH for Removal of Manganese in Drinking Water," *Powder Technology*, 287, 2016, pp. 285–291.
25. J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, "On The Introduction of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites upon Desilication in Alkaline Medium," *Microporous and Mesoporous Materials*, 69, 2004, pp. 29–34.
26. H. Lin, Q. Liu, Y. Dong, Y. He and L. Wang, "Physicochemical Properties and Mechanism Study of Clinoptilolite Modified by NaOH," *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 2015, pp. 174–179.
27. J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporosity Development in ZSM-5 Zeolite upon Optimized Desilication Conditions in Alkaline Medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241, 2004, pp. 53–58.
28. M. Akgül and A. Karabakan, "Promoted Dye Adsorption Performance Over Desilicated Natural Zeolite," *Microporous and Mesoporous Materials*, 145, 2011, pp. 157–164.
29. Y. Hou, C. T. Duan, N. Zhao, H. Zhang, Y. P. Zhao, L. Chen, H. J. Dai and J. Xu, "A Versatile Coating Approach to Fabricate Superwetting Membranes for Separation of Water-in-Oil Emulsions," *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 34, 2016, pp.1234–1239.
30. R. Mahmoudi and C. Falamaki, "A Systematic Study on The Effect of Desilication of Clinoptilolite Zeolite on its Deep-Desulfurization Characteristics," *Nanochemistry Research*, 1, 2016, pp. 205–213.
31. M. Cavazzuti, *Optimization Methods*, First Edition, Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
32. A. I. Khuri and S. Mukhopadhyay, "Response Surface Methodology," *WIREs Computational Statistics*, 2, 2010, pp. 128–149.
33. K. Hinkelmann and O. Kempthorne, *Design and Analysis of Experiments*, Second Edition, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
34. Z. H. Yang, J. Huang, G. M. Zeng, M. Ruan, C. S. Zhou, L. Li and Z. G. Rong, "Optimization of Flocculation Conditions for Kaolin Suspension using the Composite Flocculant of MBFGA1 and PAC by Response Surface Methodology," *Bioresource Technology*, 100, 2009, pp. 4233–4239.
35. M. Kılıç, B. B. Uzun, E. Pütün and A. E. Pütün, "Optimization of Biodiesel Production from Castor Oil Using Factorial Design," *Fuel Processing Technology*, 111, 2013, pp. 105–110.
36. E. Kouvelos, K. Kesore, T. Steriotis, H. Grigoropoulou, D. Bouloubasi, N. Theophilou, S. Tzintzos and N. Kanelopoulos, "High Pressure N₂/CH₄ Adsorption Measurements in Clinoptilolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 2007, pp. 106–111.
37. F. Pechar and D. Rykl, "Infrared Spectra of Natural Zeolites of The Stilbite Group," *Chemické Zvesti*, 35, 1981, pp. 189–202.
38. I. Othman Ali, "Preparation and Characterization of Copper Nanoparticles Encapsulated Inside ZSM-5 Zeolite and no Adsorption," *Materials Science and Engineering*, 459, 2007, pp. 294–302.
39. J. C. Groen, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, "Desilication: on The Controlled Generation of Mesoporosity in MFI Zeolites," *Materials Chemistry*, 16, 2006, pp. 2121–2131.

English Abstract

Statistical optimization using central composite design for the desilication process of natural zeolite for water sorption from diesel fuel

Fatemeh Kouhestani¹, Ramin Karimzadeh^{2*} and Fatemeh Eslami³

1- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, kouhestani.f@modares.ac.ir

2- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, f_eslami@modares.ac.ir

3- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, ramin@modares.ac.ir

*Correspondent author

(Received: 2019.02.12, Received in revised form 2019.05.12, Accepted: 2019.06.26)

In this paper, natural zeolite (clinoptilolite) was desilicated to remove water from diesel fuel. Optimization of desilication conditions was done using Design-Expert 7.0.0 software and using response surface methodology. The considered parameters are the concentration of sodium hydroxide solution and the temperature and time of the desilication process. After optimization of desilication process condition, the water sorption percentage was 95.32% under the optimized condition, the concentration of sodium hydroxide solution 0.47 molar, temperature 84.05 °C and time of 2.42 hours. To carry out the process of water sorption from fuel, amount of 0.5% w/v of the desilicated zeolite (5g zeolite/1000mL of the fuel) was mixed with diesel fuel for 2h and the water content was measured by the volumetric Karl Fischer technique. The natural zeolite and the desilicated zeolite at the optimum condition were characterized by XRD, XRF, FTIR and SEM analyses which indicate well desilication process. The results of water sorption before and after the sorption process indicate the acceptable performance of desilicated zeolite.

Keywords: Clinoptilolite, Sorption, Desilication, Diesel fuel, Central composite design