

شبیه‌سازی مونت کارلو اثر نسبت سیلیسیم به آلومینیم موجود در ساختار زئولیت MFI روی جداسازی ایزومرهای پنتان

بهروز بیاتی^{۱*}

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۸ شهریور ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۱۴ اردیبهشت ۹۵ پذیرش نهایی: ۲۰ مرداد ۹۵	جداسازی ایزومرهای آلکانها توسط زئولیت‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق روش مونت کارلو برای شبیه‌سازی مولکولی جذب ایزومرهای پنتان به صورت خالص و مخلوط دوجزئی روی زئولیت MFI مورد استفاده قرار گرفته است. اثر مقدار آلومینیم در زئولیت MFI (با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۱۸، ۳۱ و ۵۰) روی جذب ایزومرهای پنتان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که ساختارهای با نسبت سیلیسیم به آلومینیم متفاوت دارای خواص جذب و انتخاب‌گری جذب متفاوتی هستند و این به ساختار حفرات مستقیم و زیگزاگی زئولیت مربوط است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش فشار میزان انتخاب‌گری ساختار زئولیت MFI نسبت به آلکان خطی در مخلوط ایزومرها افزایش می‌یابد. به دلیل فاکتور رقابت در جذب، انتخاب‌گری در جذب در حالت مخلوط از حالت خالص بالاتر است. با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد و میزان انتخاب‌گری وابسته به فشار عملیاتی است.
کلمات کلیدی: شبیه‌سازی مولکولی مونت کارلو ایزومرهای پنتان نسبت آلومینیم به سیلیسیم جذب سطحی	
* عهده‌دار مکاتبات b.bayati@ilam.ac.ir	حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

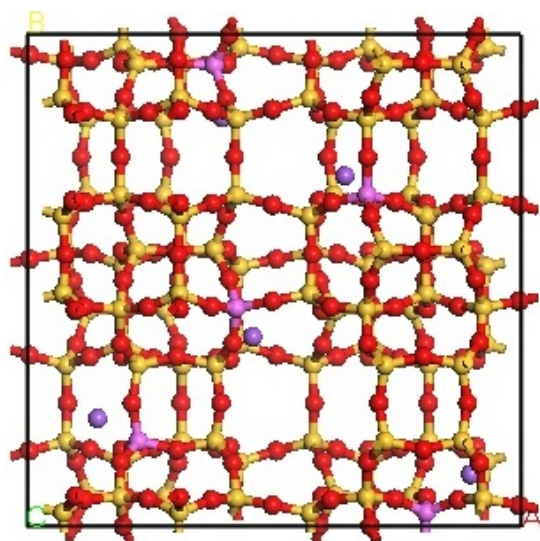
وجود سوخت مناسب یکی از مسائل بسیار مهم دنیای امروزی است. زیرا سوخت نامناسب باعث اثرات زیان بار بر انسان‌ها و محیط‌زیست می‌شود. این نگرانی باعث وضع قوانینی شده که سوخت مورد استفاده باید کمترین اثرات مخرب بر محیط داشته باشد. این امر پالایشگاه‌ها را مجبور کرده که برای کاهش اثرات زیان بار محصولات روی انسان‌ها و محیط‌زیست، کیفیت آن را بهبود بخشند و سوختی با عدد اکتان بالا تولید نمایند [۱-۳]. یکی از اقدامات برای افزایش عدد اکتان بنزین، فرایند ایزومریزاسیون آلکانهای خطی در جریان‌های پالایشگاهی به‌ویژه LSRG است که در این فرایند آلکانهای خطی به شاخه‌دار تبدیل می‌شوند و عدد اکتان آن‌ها افزایش می‌یابد [۴-۷]. از آنجائی که واکنش ایزومریزاسیون آلکانهای خطی به‌طور کامل انجام نمی‌شود نرمال آلکان خروجی از راکتور ایزومریزاسیون توسط بستر جاذب جامد جدا شده و به راکتور برگردانده می‌شود. جامد مورد استفاده برای جداسازی ایزومرهای معمولاً زئولیت‌ها می‌باشند [۸ و ۹].

زئولیت‌ها به دلیل ساختار بلوری منحصربه‌فرد دارای حفرات شناخته‌شده و منظم در اندازه مولکولی هستند [۱۰]. زئولیت‌ها دارای پایداری حرارتی و اسیدی بالا بوده و می‌توانند نقش آب‌دوستی یا آب‌گریزی داشته باشند. محققین بر اساس هر کدام از این خواص، کاربردهای متفاوتی را در سیستم‌های مختلف برای زئولیت‌ها در نظر گرفته‌اند. زئولیت‌ها بر اساس کاربردی که دارند می‌توانند خاصیت جاذب، تبادل یونی، کاتالیستی و غیره داشته باشند. وقتی اندازه حفرات زئولیت مشابه اندازه مولکول‌ها باشد، انتخاب‌گری مناسبی را از خود نشان می‌دهند. در مواقعی که اندازه حفرات زئولیت بزرگ‌تر از اندازه سینتیکی مولکول‌ها باشد بر اساس تفاوت در میزان جذب و نفوذ داخل حفرات زئولیت می‌توان ترکیبات متفاوت را از هم جدا کرد. زئولیت‌های نوع MFI به دلیل داشتن سایت‌های اسیدی و میزان جذب متفاوت نسبت به مخلوط گازها، پتانسیل بالایی در استفاده در راکتورهای غشایی به‌عنوان کاتالیست، بسترهای جاذب و یا غشاها دارند [۱۱-۱۳].

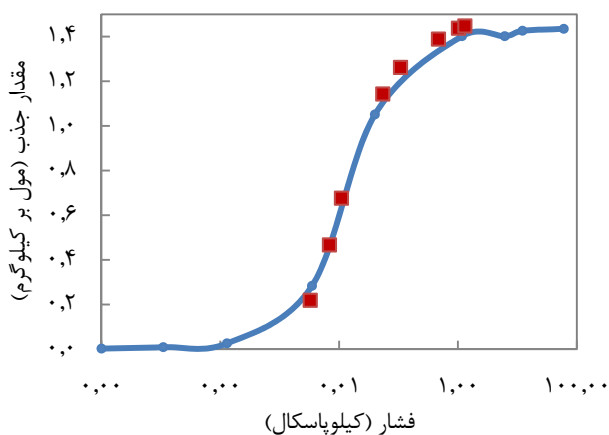
واحدهای ساختمانی ثانویه برای این زئولیت شامل واحدهای پنج‌ضلعی است که از کنار هم قرار گرفتن آن‌ها کانال‌هایی با حلقه ده‌تایی^۱ به وجود می‌آید. Silicalite-1

و ZSM-5 که هردو ساختار پنتاسیل^۲ دارند جزء این گروه طبقه‌بندی می‌شوند [۱۴، ۱۵]. این زئولیت شامل کانال‌های مستقیم و سینوسی است که متقاطع بوده و بر یکدیگر عمود هستند. کانال‌های مستقیم، شامل حلقه‌های بیضوی ۱۰ عضوی هستند. ابعاد تقریبی کانال‌های سینوسی برابر با 5.1×5.5 آنگستروم و کانال‌های مستقیم 5.3×5.6 آنگستروم است. ساختار MFI به مولکول‌های خاصی مانند هیدروکربن‌های خطی اجازه ورود راحت‌تر و سریع‌تر و قرار گرفتن در کانال‌های زیگزاگ یا مستقیم را می‌دهد اما به هیدروکربن‌های شاخه‌دار به علت ساختار فضایی‌شان تنها اجازه جذب در محل تقاطع کانال‌ها را به‌صورت محدود می‌دهد. همین خاصیت موجب شده این زئولیت پتانسیل بالایی در جداسازی ایزومرهای هیدروکربن‌ها (C4-C6) داشته باشد. این موضوع به علت نزدیکی قطر مولکولی ایزومر هیدروکربن‌ها به قطر منافذ زئولیت MFI و اختلاف سینتیک نفوذ هیدروکربن خطی و ایزومرهای شاخه‌دار آن در زئولیت است. به‌عبارت‌دیگر اثر فضایی و سینتیکی این نوع زئولیت نقش اصلی را در جداسازی ایزومر هیدروکربن‌ها (C4-C6) ایفا می‌کند [۱۶-۲۰]. ظرفیت جذب زئولیت به نوع زئولیت و توزیع یون‌های شناور در ساختار آن بستگی دارد. البته در حالتی که جداسازی مخلوط مدنظر باشد دانسیته و محل قرارگیری این یون‌ها بسیار حائز اهمیت است. برای جداسازی ایزومرهای پنتان که اساس جداسازی آن‌ها بر شکل و ساختار ایزومرهای آن و کانال‌های زئولیت MFI است، وجود کاتیون‌ها می‌تواند بر انتخاب‌گری جداسازی بسیار مؤثر باشد. کریشنا و همکارانش کارهای زیادی در مورد شبیه‌سازی مولکولی جذب ایزومرهای خطی و غیرخطی هگزان روی زئولیت MFI انجام داده‌اند [۲۱-۲۳]. نتایج کارهای ایشان نشان داد که ایزومرهای نرمال هگزان بیشتر از ایزومرهای شاخه‌دار جذب می‌شوند و قابلیت جذب در هر دو نوع کانال زئولیت MFI را دارند. ولی در مورد ایزومرهای پنتان کار خاصی صورت نگرفته است و از آنجایی که میزان ایزومرهای پنتان در جریان‌های پالایشگاهی زیاد است. لذا بررسی جذب این ایزومرها از اهمیت خاصی برخوردار است. در این تحقیق یون سدیم به‌عنوان یون شناور در ساختار زئولیت در نظر گرفته‌شده و بر اساس نسبت‌های مختلف سیلیسیم به آلومینیم در ساختار زئولیت قرار داده‌شده است. میزان جذب ایزومرهای پنتان در فشارها و دماهای مختلف برای این زئولیت‌ها مورد بررسی قرار داده‌شده است. همچنین

^۲ Pentasil^۱ 10-Ring Channels



شکل ۱ شمای ساختار ژئولیت MFI شبیه سازی شده



شکل ۲ مقایسه میزان جذب نرمال پنتان روی ژئولیت MFI در دمای ۳۰۳ کلوین. نتایج شبیه سازی (خط ممتد) و نتایج آزمایشگاهی (مربع توپر) [۲۵]

دما و فشار دو پارامتر بسیار مهم و اثرگذار در فرایندهای جداسازی بخصوص فرایند جذب سطحی می-باشند. در شکل های ۳ تا ۶ جذب ایزومرهای پنتان به صورت خالص روی ژئولیت MFI در دماهای ۳۷۳، ۴۳۳ و ۴۹۳ کلوین به صورت تابعی از دما نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش دما میزان جذب ایزومرهای پنتان به صورت خالص کاهش یافته است. حداکثر جذب این مولکول ها روی ژئولیت MFI در هر دمایی ۸ مولکول نرمال پنتان بر واحد سلول ژئولیت است. در دماهای پایین تر این میزان حداکثر جذب در فشارهای کمتر حاصل شده است. کاهش جذب با افزایش دما مربوط به ماهیت فرایند جذب سطحی است که معمولاً با افزایش دما میزان جذب سطحی کاهش می یابد.

در همه شرایط ارائه شده، روند میزان جذب با افزایش فشار به صورت S شکل است که ناشی از ساختار حفرات ژئولیت

اثر نسبت سیلیسیم به آلومینیم موجود در ساختار روی انتخاب گری این ژئولیت مورد ارزیابی قرار گرفته است.

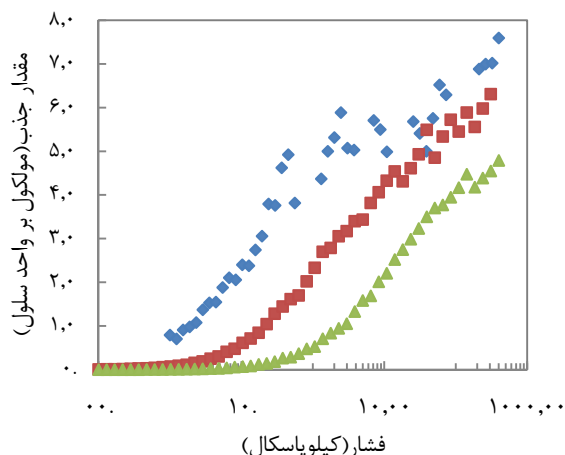
۲- شبیه سازی

در این کار اثر دانسیته کاتیون در ساختار ژئولیت MFI روی جذب و جداسازی ایزومرهای پنتان با استفاده از نرم افزار شبیه سازی MS نسخه ۶ مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار ژئولیت MFI شبیه سازی شده در این تحقیق شامل یک سوپر سلول با ابعاد $20 \times 19.9 \times 13.38$ آنگستروم و فرمول آن $\text{Si}_{96}\text{O}_{230}$ است. شماتیک سوپرسلول استفاده شده در شکل ۱ نشان داده شده است. با استفاده از مدول Sorption نرم افزار و سه نوع ژئولیت MFI با نسبت Si/Al بینهایت، ۳۱ و ۱۸ مدل شدند. اتم Al به تعداد مورد نظر بجای Si جایگزین می شود و بار منفی حاصل از جایگزینی Si با Al توسط قرار دادن کاتیون Na در ساختار شبکه ژئولیت جبران شده است. توزیع بار جزئی اتم های موجود در ساختار مطابق نتایج ارائه شده توسط بردسن و همکاران : $q_{\text{Na}}=+1$, $q_{\text{Al}}=+1.75$, $q_{\text{Si}}=+2.05$ و $q_{\text{O}}=0.87$ تعیین گردیده شده است [۲۴]. در شبیه سازی انجام شده از فورس فیلد کامپس استفاده شده است.

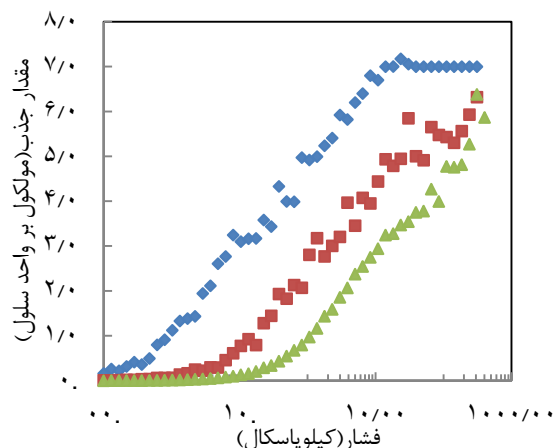
روش گرند کانونیکال مونت کارلو با شرایط مرزی متناوب برای شبیه سازی جذب نرمال پنتان، ۲ متیل بوتان و مخلوط آن ها روی ژئولیت MFI مورد استفاده قرار گرفته است. فاصله قطع در محاسبات ۱۳،۸ آنگستروم و تعداد محاسبات تا تعادل 1000000 مرحله و مراحل تولید حدود 10^7 مرحله در نظر گرفته شده است. نیروی محرکه برای حرکت مولکول های جذب شونده بین فازها با استفاده از فوگاسیته آن ها بیان گردیده است. برای در نظر گرفتن رفتار غیر ایده آلی سیستم از معادله حالت NRTL استفاده شده است. البته به دلیل اینکه ایزومرهای پنتان تقریباً مشابه هستند چندان رفتار متفاوتی از خود نشان نداده اند. فوگاسیته با توجه به فشار و ترکیب درصد اجزا با استفاده از معادله حالت NRTL محاسبه شده و در محاسبات جذب مورد استفاده قرار گرفته شده است.

۳- نتایج و بحث

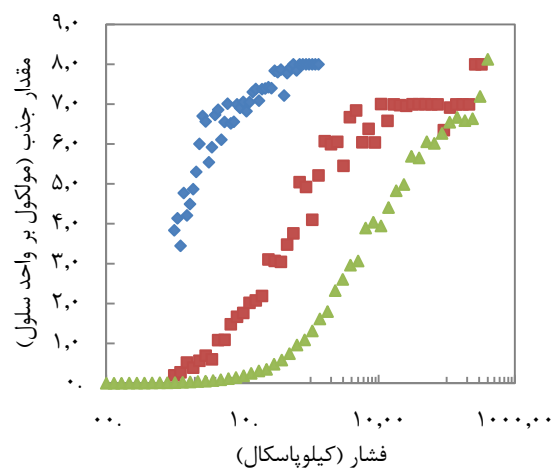
برای بررسی درستی نتایج در شکل ۲ نتایج حاصل از شبیه سازی این تحقیق با نتایج آزمایشگاهی سان و همکارانش [۲۵] در دمای ۳۰۳ کلوین مقایسه گردیده است. مشاهده می شود که روند افزایش میزان جذب با افزایش فشار در هر دو کار مشابه است و بعد از جذب $1/4$ مول بر کیلوگرم جاذب میزان جذب ثابت مانده است.



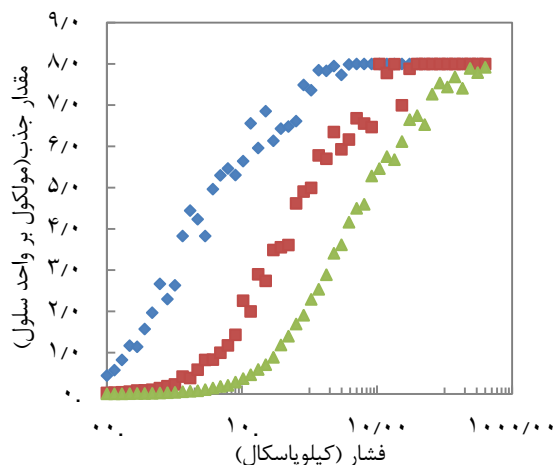
شکل ۴ اثر دما بر جذب ایزوپنتان روی زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۱۸ (لوزی ۳۷۳، مربع ۴۳۳ و مثلث ۴۹۳ کلوبین)



شکل ۳ اثر دما بر جذب ایزوپنتان روی زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۳۱ (لوزی ۳۷۳، مربع ۴۳۳ و مثلث ۴۹۳ کلوبین)



شکل ۶ اثر دما بر جذب پنتان روی زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۱۸ (لوزی ۳۷۳، مربع ۴۳۳ و مثلث ۴۹۳ کلوبین)

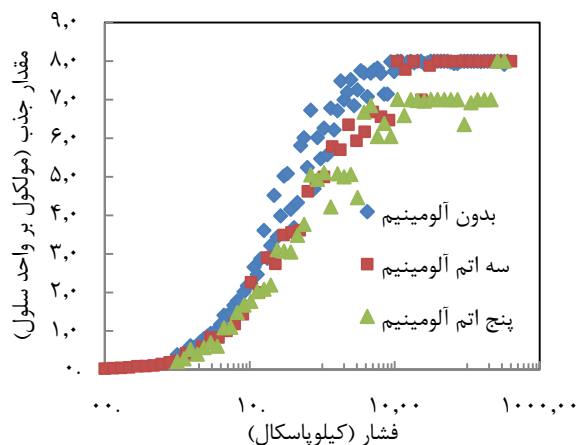


شکل ۵ اثر دما بر جذب نرمال پنتان روی زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۳۱ (لوزی ۳۷۳، مربع ۴۳۳ و مثلث ۴۹۳ کلوبین)

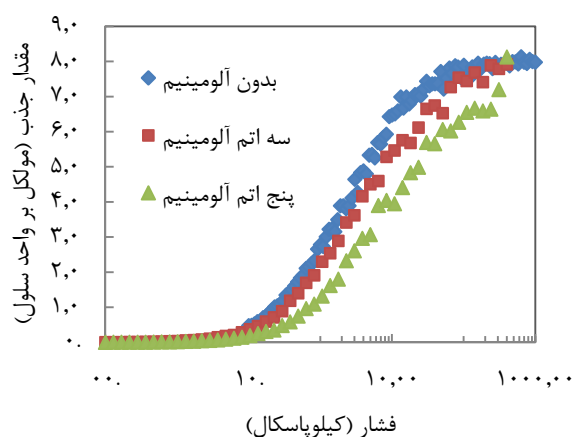
زئولیت‌ها متشکل از اتم‌های آلومینیم و سیلیسیم هستند که به نسبت‌های مختلف وجود دارند. یون‌هایی مانند سدیم، پتاسیم و کلسیم به‌صورت شناور برای تنظیم بار در ساختار زئولیت قرار دارند. نسبت سیلیسیم به آلومینیم و نوع یون موجود در ساختار تعیین‌کننده خواص کاتالیستی و جداسازی زئولیتها است. در مورد زئولیت MFI نیز این فاکتور بسیار مهم است. در شکل ۷ و ۸ اثر نسبت سیلیسیم به آلومینیم در دو دمای ۴۹۳ و ۴۳۳ کلوبین به‌صورت تابعی از فشار ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با کاهش نسبت سیلیسیم به آلومینیم میزان جذب نرمال پنتان کاهش یافته است که این می‌تواند ناشی از وجود یون‌ها در ساختار و کاهش فضای جذب توسط آن‌ها باشد. بنابراین زمانی که جداسازی ایزومرهای آلکانها مدنظر است باید از زئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم بالا استفاده نمود.

MFI است. زئولیت MFI دارای دو نوع کانال مستقیم و زیگزاگ است که باعث می‌شود این زئولیت دارای دو نوع مکان جذب است که یک نوع در داخل کانال‌های مستقیم و دیگری در محل تقاطع کانال‌های مستقیم و زیگزاگ قرار دارد. قرار گرفتن مولکول‌ها در محل تقاطع کانال‌ها آسان‌تر بوده و در فشارهای پایین اتفاق می‌افتد ولی برای جذب مولکول‌ها در کانال‌های مستقیم به دلیل کوچک‌تر بودن فضا به فشار بالاتری نیاز است. این پدیده با طول‌تر شدن زنجیر و افزایش تعداد شاخه‌ها اثر خود را بیشتر نمایان می‌کند. کمتر بودن میزان جذب بیشینه ایزو پنتان در محدوده فشاری شبیه‌سازی شده نسبت به نرمال پنتان هم ناشی از قابلیت پایین جذب ایزوپنتان در کانال‌های مستقیم ساختار زئولیت MFI است. همچنین این باعث شده است که اثر دما روی جذب ایزوپنتان به‌مراتب محسوس‌تر از نرمال پنتان است.

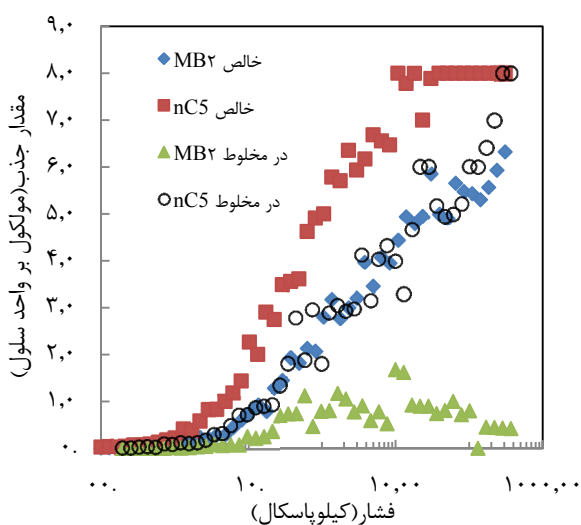
شبیه سازی مونت کارلو اثر نسبت سیلیسیم به آلومینیم موجود در ساختار ژئولیت MFI روی جداسازی ایزومرهای پنتان



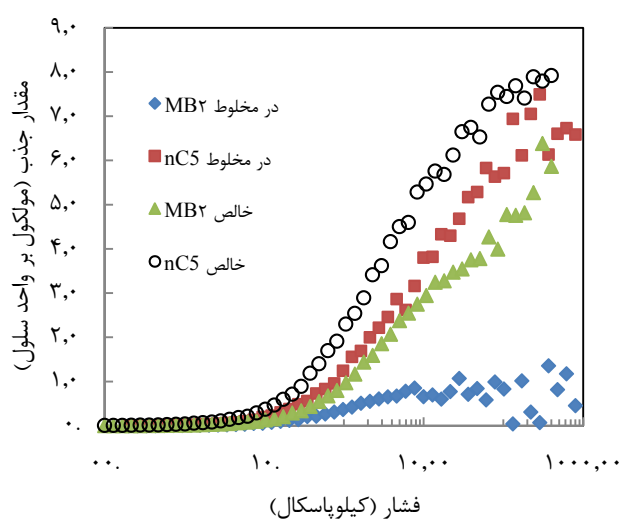
شکل ۸ اثر نسبت سیلیسیم به آلومینیم بر میزان جذب نرمال پنتان روی ژئولیت MFI در دمای ۴۲۳ کلوین



شکل ۷ اثر نسبت سیلیسیم به آلومینیم بر میزان جذب نرمال پنتان روی ژئولیت MFI در دمای ۴۹۳ کلوین



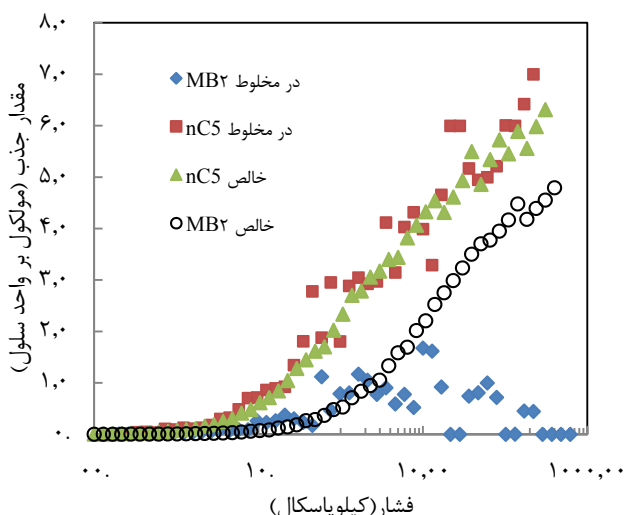
شکل ۱۰ مقایسه میزان جذب ایزومرهای پنتان روی ژئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۳۱ در دمای ۴۲۳ کلوین



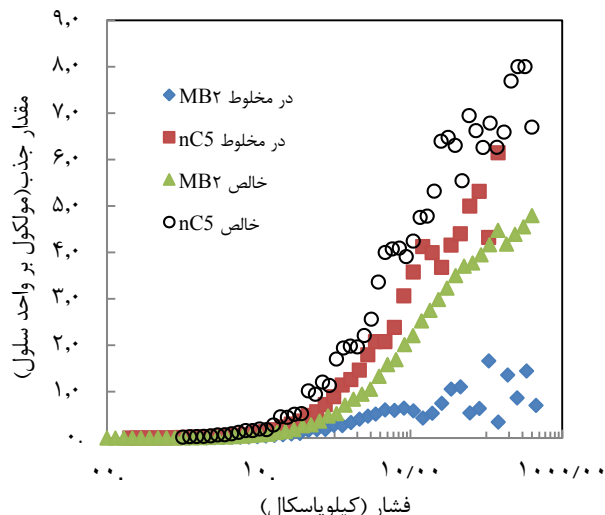
شکل ۹ مقایسه میزان جذب ایزومرهای پنتان روی ژئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۳۱ در دمای ۴۹۳ کلوین

کافی برای نشست و جذب شدن دارند. ولی با افزایش فشار رفتار خالص و مخلوط متفاوت می‌شود و میزان جذب هردو ایزومر با افزایش فشار افزایش می‌یابد. درحالی‌که در حالت مخلوط جذب نرمال پنتان با افزایش فشار افزایش می‌یابد و ایزوپنتان کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده مربوط به ساختار حفرات ژئولیت MFI و ایزومرهای پنتان است. چون مولکول‌های نرمال پنتان راحت‌تر از ایزوپنتان جذب می‌شوند و در رقابت جذب با افزایش فشار بیشتر نمایان می‌شود مکان‌های جذب را اشغال می‌نمایند و باعث می‌شوند که مولکول‌های ایزوپنتان مجالی برای جذب پیدا نکنند. این رفتار ما را ترغیب می‌کند که در عمل و برای جداسازی این مولکول‌ها در فشارهای بالاتر فرایند را انجام دهیم. البته فشار کاری خیلی زیاد هم با توجه به مسائل اقتصادی بهتر تعیین و بهینه می‌گردد.

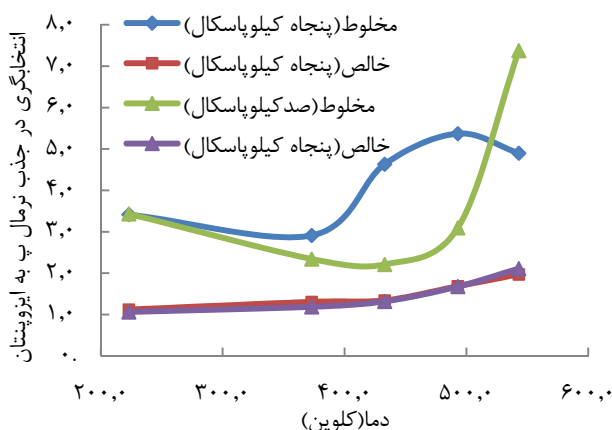
رقابت در جذب از موارد بسیار مهم در فرایند جداسازی محسوب می‌گردد. در بسیاری از موارد، نتایج حاصل از جذب به صورت خالص نمی‌تواند برای جذب مخلوط‌ها مورد استفاده قرار گیرد، زیرا رقابت در جذب باعث می‌شود که رفتار مولکول‌ها در حالت مخلوط متفاوت از حالت خالص باشد. از آنجایی‌که انجام آزمایش برای مخلوط به مراتب سخت‌تر و پیچیده‌تر از خالص است، انجام شبیه‌سازی فرایند جذب راه‌حل مناسبی است. در شکل‌های ۹ تا ۱۲ جذب مخلوط با نسبت مولی مساوی روی ژئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۳۱ و ۱۸ و در دماهای مختلف با جذب به صورت خالص آن‌ها به صورت تابعی از فشار ارائه شده است. در همه موارد مشاهده می‌شود که میزان جذب ایزوپنتان و نرمال پنتان در فشارهای کم مشابه است. این رفتار مربوط به شرایط پایین فشاری است که جذب پایین است و هر دو ایزومر فضای



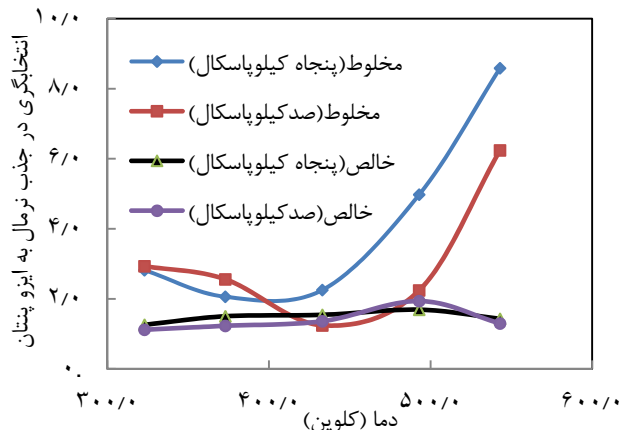
شکل ۱۲ مقایسه میزان جذب ایزومرهای پنتان روی ژئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۱۸ در دمای ۴۳۳ کلوین



شکل ۱۱ مقایسه میزان جذب ایزومرهای پنتان روی ژئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۱۸ در دمای ۴۹۳ کلوین



شکل ۱۴ مقایسه انتخاب‌گری جذب ایزومرهای پنتان به صورت مخلوط و خالص برای ژئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۱۸



شکل ۱۳ مقایسه انتخاب‌گری جذب ایزومرهای پنتان به صورت مخلوط و خالص برای ژئولیت MFI با نسبت سیلیسیم به آلومینیم ۳۱

مولکول‌های ایزوپنتان هم تحت اثر فشار بیرونی وارد حفرات ژئولیت می‌شوند و این باعث کاهش انتخاب‌گری می‌شود.

۴- جمع‌بندی

جذب ایزومرهای پنتان روی ژئولیت MFI شبیه‌سازی شد. در شبیه‌سازی اثر فاکتورهای مختلف نسبت سیلیسیم به آلومینیم، فشار، دما در حالت خالص و مخلوط روی جذب بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که نسبت سیلیسیم به آلومینیم اثر شگرفی در جذب و میزان انتخاب‌گری دارد. در حالت خالص به دلیل نبود رقابت در جذب نتایج متفاوت از حالت مخلوط است. هر چه نسبت سیلیسیم به آلومینیم بیشتر باشد این ژئولیت کارایی بالاتری برای جداسازی ایزومرهای پنتان از خود نشان می‌دهد.

در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ انتخاب‌گری جذب ایزومرهای پنتان به صورت خالص و مخلوط دوجزئی در فشارهای ۵۰ و ۱۰۰ کیلو پاسکال ارائه شده است. مشاهده می‌شود که انتخاب‌گری در هر دو فشار برای حالت مخلوط بیشتر از حالت خالص است که این نتایج نیز بر پدیده رقابت در جذب تأکید دارند. مولکول‌های نرمال پنتان به دلیل ساختارشان راحت‌تر در حفرات ژئولیت می‌نشینند و فضای موجود را به خود اختصاص می‌دهند و این باعث انتخاب‌گری بالاتر حالت مخلوط نسبت به خالص است. برای جذب در حالت مخلوط انتخاب‌گری برای فشار ۵۰ کیلو پاسکال بیشتر از فشار ۱۰۰ کیلو پاسکال است که این ناشی از رقابت در جذب است. در فشار پایین‌تر مولکول‌های نرمال پنتان بر اساس ساختارشان به راحتی در حفرات ژئولیت قرار می‌گیرند ولی با افزایش فشار

membranes by steam-assisted crystallization”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 195-200.

[13] Y. Hasegawa, T. Ikeda, T. Nagase, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, (2006) “Preparation and characterization of silicalite-1 membranes prepared by secondary growth of seeds with different crystal sizes”, *Journal of Membrane Science*, 280, 397-405.

[14] F. Matter, (2010) *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[15] A. Corma (2009) “Materials chemistry: Catalysts made thinner”, *Nature*, 461, 182-183.

[16] G.J. Hutchings, M.V.M. Hall, R. Hunter (1986) “Hydrocarbon formation over the zeolite catalyst ZSM-5 using model reagents: Comments on the primary reaction products”, *Journal of Catalysis*, 101, 224-226.

[17] F. Gramm, C. Baerlocher, L.B. McCusker, S.J. Warrender, P.A. Wright, B. Han, S.B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki (2006) “Complex zeolite structure solved by combining powder diffraction and electron microscopy”, *Nature*, 444, 79-81.

[18] T. Ban, H. Mitaku, C. Suzuki, J. Matsuba, Y. Ohya, Y. Takahashi, (2005) “Crystallization and crystal morphology of silicalite-1 prepared from silica gel using different amines as a base”, *Journal of Crystal Growth*, 274, 594-602.

[19] S. Zheng, H.R. Heydenrych, A. Jentys, J.A. Lercher (2002) “Influence of surface modification on the acid site distribution of HZSM-5”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 9552-9558.

[20] D.W.B.E.M. Flanigen, (1974) *Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use*, Wiley New York.

[21] R. Krishna, R. Baur, (2003) “Modelling issues in zeolite based separation processes”, *Separation and Purification Technology* 33, 213-254.

[22] R. Krishna, J.M. van Baten, (2007) “Screening of zeolite adsorbents for separation of hexane isomers: A molecular simulation study”, *Separation and Purification Technology* 55, 246-255.

[23] R. Krishna, B. Smit and Sofia Calero, (2002) “Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites” *Chemical Society Reviews*, 31, 185-194

[24] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, T. J. H. Vlugt, and S. Calero, (2003) “Simulating the Effect of Nonframework Cations on the Adsorption of Alkanes in MFI-type Zeolites”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 12088-12096.

[25] M. S. Sun, O. Talu, and D. B. Shah, (1996) “Adsorption Equilibria of C5-C10 Normal Alkanes in Silicalite Crystals”, *Journal of Physical Chemistry*, 43, 17276-17280.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه ایلام به دلیل حمایت‌های انجام گرفته، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] S. Gopal, P.G. Smirniotis (2003) "Pt/H-ZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C5-C7 n-alkanes and simultaneous saturation of benzene", *Applied Catalysis A: General*, 247, 113-123.

[2] T. Kimura (2003) “Development of Pt/SO₄2-/ZrO₂ catalyst for isomerization of light naphtha”, *Catalysis Today*, 81, 57-63.

[3] K. Surla, H. Vleeming, D. Guillaume, P. Galtier (2004) “A single events kinetic model: n-butane isomerization”, *Chemical Engineering Science*, 59, 4773-4779.

[4] M. Busto, L.A. Dosso, C.R. Vera, J.M. Grau (2012) “Composite catalysts of Pt/SO₄2-ZrO₂ and Pt/WO₃-ZrO₂ for producing high octane isomerizate by isomerization-cracking of long paraffins”, *Fuel Processing Technology*, 104, 128-135.

[5] H. Liu, X. Meng, R. Zhang, Z. Liu, J. Meng, C. Xu (2010) “Reaction performance and disappearance kinetics of n-pentane isomerization catalyzed by chloroaluminate ionic liquid”, *Catalysis Communications*, 12, 180-183.

[6] C. Dalmazzone, P. Magnoux, Y. Boucheffa, M. Guisnet, G. Joly, S. Jullian (2000) “ Mise en évidence de l'adsorption de l'isopentane dans les pores de la zéolithe 5A”, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 55, 307-314.

[7] L.B. Hamouda, A. Ghorbel (2000) “Control Preparation of Sulfated Zirconia by Sol-Gel Process: Impact on Catalytic Performances During n-Hexane Isomerization”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 413-416.

[8] X.L. Zhou, G.X. Yu, C. Tang, C.L. Li, J.A. Wang, O. Novaro, M.E. Llanos, M.A. Cortés-Jácome (2008) “On the Role of Calcination Temperature in Pt-SO₄2- /ZrO₂-Al₂O₃ Preparation and Catalytic Behaviors During the n-Hexane Hydroisomerization”, *Catalysis Letters*, 124, 277-283.

[9] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, (2001) “Porous ceramic membranes for catalytic reactors — overview and new ideas, *Journal of Membrane Science*”, 181, 3-20.

[10] T.C.T. Pham, H.S. Kim, K.B. Yoon, (2011) “Growth of Uniformly Oriented Silica MFI and BEA Zeolite Films on Substrates”, *Science*, 334, 1533-1538.

[11] G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, (2003) “ZSM-5 zeolite membranes prepared from a clear template-free solution”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60, 225-235.

[12] S. Alfaro, M. Arruebo, J.n. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, (2001) “Preparation of MFI type tubular

Monte Carlo simulation of Si/Al ratio in MFI structure effects on pentane isomers separation

Behrouz Bayati ^{1,*}

1. Chemical Engineering Department, Ilam University, Ilam, Iran

ABSTRACT

Separation of alkanes isomers by zeolite has a special importance. In this study, Monte Carlo technique was employed to molecular simulate the adsorption of pure and binary mixtures of pentane isomers in MFI zeolite. The influences of the aluminium content on pentane isomers adsorption on MFI zeolites (Si/Al ratios 18, 31 and ∞) were investigated. Results of this study show different adsorption and selectivity properties with different Si/Al ratios that related to straight and zigzag channels structure of MFI zeolite. MFI selectivity for adsorption of linear alkanes was increased with increasing pressure. Due to adsorption competition, adsorption selectivity in mixture was more than pure. Increase the temperature result in decreasing adsorption amount and selectivity that related to the adsorption pressure.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: Dec. 02, 2015

Revised from: May 08, 2016

Accepted: Aug. 10, 2016

Key words:

Molecular simulation

Monte Carlo

Pentane Isomers

Si/Al ratio

adsorption

* Corresponding author

b.bayati@ilam.ac.ir
