



DOI: 10.22034/ijche.2023.374270.1255

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Molecular Dynamic Simulation of N-Heptane Hydroconversion Over Pt/MSU Catalyst: Effect of Catalyst Morphology and Topology on Performance from Diffusion and Kinetic Point of View

M. J. Asadi nasab¹, A. Moghdassi^{2*}, E. Joudaki², T. Hamoule³

1- Ph. D. Student in Chemical Engineering, Arak University

2- Professor of Chemical Engineering, Arak University

3- Associate Professor of Physical Chemistry, Petroleum University of Technology

Email: a-moghadassi@araku.ac.ir

Abstract

A molecular dynamic simulation study of n-heptane hydro conversion over bifunctional Pt/MSU catalyst have been accomplished. Investigating morphology and topology of catalyst structure, the performance of catalyst through diffusing feed as particles, passing through pores and connecting channels have been analyzed. Furthermore, product selectivity and other specific structural properties in the range of 573-723K and atmospheric pressure have been assessed from diffusion and kinetic point of view. The result of diffusion illustrates that the MSD of n-alkanes has incremental trend with temperature. Maximum MSD for monobranched (MB) and multibranched (MTB) isomers are 45000 and 25000A² respectively. Diffusion coefficient for MB, MTB and methane are 91.8, 54.3 and 457m²/s. From kinetic simulation, the feed conversion, pairwise lateral interaction according to DFT calculation and Morse potential function are achieved and the source of cracked and isomer products have been specified.

Received: 26 November 2022

Accepted: 26 April 2023

Page Number: 52-70

Keywords:

Hydro Conversion,
Morphology,
Topology,
Selectivity,
Diffusion,
Kinetic

Please Cite this Article Using:

Asadi Nasab, M. J. Moghdassi, A., Joudaki, E., & Hamoule, T. (2024). Molecular Dynamic Simulation of N-Heptane Hydroconversion Over Pt/MSU Catalyst: Effect of Catalyst Morphology and Topology on Performance from Diffusion and Kinetic Point of View. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 52-70, [In Persian].



DOI: 10.22034/ijche.2023.374270.1255



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان بر روی کاتالیست Pt/MSU: تأثیر مورفولوژی و توپولوژی کاتالیست بر رفتار آن از دیدگاه نفوذ و سینتیک

محمدجواد اسدی‌نسب^۱، عبدالرضا مقدسی^{۲*}، عزت‌الله جودکی^۳، طوبی حموله^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه اراک

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه اراک

۳- دانشیار شیمی فیزیک، دانشگاه صنعت نفت

پیام‌نگار: a-moghadassi@araku.ac.ir

چکیده

دینامیک مولکولی فرایند تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان بر روی کاتالیست دوامی Pt/MSU به روش مونت کارلو شبیه‌سازی شده‌است. در این تحقیق با تحلیل مورفولوژی و توپولوژی (ریخت‌شناسی و جای‌شناسی) ساختار کاتالیست، کارایی و رفتار آن در ازای نفوذ ذرات خوراک درون حفره‌ها و کانال‌های ارتباط‌دهنده منافذ، دفع از ساختار و انتخاب‌پذیری محصولات از دیدگاه نفوذ و سینتیک در بازه دمایی ۷۲۳-۵۷۳ کلوین و فشار اتمسفریک ارزیابی شده‌است. نتایج حاصل از نفوذ نشان داده که متوسط مربع جابه‌جایی (MSD) نرمال آلکان‌ها روند افزایشی با دما داشته‌است. حداکثر MSD برای ایزومرهای تک‌شاخه و چندشاخه به ترتیب ۴۵۰۰۰ و 25000 \AA^2 است. ضریب نفوذ برای ایزومرهای تک‌شاخه، چندشاخه و متان به ترتیب ۹۱/۸ و $54/3$ و $457 \text{ m}^2/\text{s}$ است. در شبیه‌سازی سینتیکی، سرعت تبدیل خوراک، فعل و انفعال متقابل ذرات بر مبنای محاسبات DFT و تابع پتانسیل مورس به دست آمده و منشأ عمده ترکیبات کرک و ایزومرها مشخص شده‌است.

کلیدواژه‌ها:

تبدیل هیدروژنی،
مورفولوژی،
توپولوژی،
انتخاب‌پذیری،
نفوذ، سینتیک

* اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، دپارتمان مهندسی شیمی
استناد به مقاله:

اسدی‌نسب، محمدجواد، مقدسی، عبدالرضا، جودکی، عزت‌الله، و حموله، طوبی. (۱۴۰۳). شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان بر روی کاتالیست Pt/MSU: تأثیر مورفولوژی و توپولوژی کاتالیست بر رفتار آن از دیدگاه نفوذ و سینتیک، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۳)، ۵۲-۷۰.

۱. مقدمه

مواد متخلخل کاربردهای فراوانی در زمینه علوم و مهندسی دارند. به‌عنوان نمونه در انتقال واکنش‌دهنده‌ها در نفوذ لایه کاتالیستی، انتقال مواد مغذی در چوب، استخوان‌های انسان و دستمال کاغذی کاربرد دارند [۱]. تبدیل هیدروکربن‌های راست‌زنجیر به هیدروکربن‌های شاخه‌دار (ایزومر^۱) از راه کارهای بالابردن عدد اکتان برای به‌سوزی سوخت‌های فسیلی است [۲]. سالیانه حدود ۵۰۰ میلیون تن سوخت به وسیله کاتالیست‌های زئولیتی طی واکنش شکست مولکولی تهیه می‌شود. نمونه دیگر شامل ایزومریزاسیون هیدروژنی^۲ ترکیبات سنگین و روان‌کننده‌هاست که طی واکنشی انتخاب‌پذیری به سمت تولید ترکیبات شاخه‌دار و جلوگیری از انجام واکنش کراکینگ پیش می‌رود [۳]. در تمام این موارد تولید محصول مطلوب، انتخاب‌پذیری محصول و فعالیت کاتالیست وابسته به معماری بلورهای سنتز شده و ساختار محیط متخلخل است [۴]. امروزه به دلایل متعدد از جمله مسائل زیست‌محیطی در راستای کاهش آلاینده‌ها، مقرون و به‌صرفه‌سازی تولید سوخت با سطح کیفیت مورد قبول استاندارد، به‌سوزی و ارتقای کیفیت سوخت تولیدی پالایشگاه‌ها، فرایند مذکور پیشرفت‌های زیادی در زمینه فرایند تبدیل هیدروژنی^۳ نرمال آلکان‌ها به دست آمده است [۵]. تبدیل هیدروژنی یا تغییر آرایش ساختاری مولکولی نرمال آلکان‌ها در حضور هیدروژن شامل واکنش‌های ایزومریزاسیون، کراکینگ^۴ و آروماتیزاسیون^۵ در حضور هیدروژن است. از کاتالیست‌های متداول در این زمینه می‌توان به BEA، SAPO و MSU اشاره کرد [۶]. در میان کاتالیست‌های متداول این فرایند، Pt-MSU با انتخاب‌پذیری بالا نسبت به ایزومرها و ساختار بهینه‌شده مزوپور برای انجام ایزومریزاسیون مناسب است [۷]. الفین‌های راست‌زنجیر با جذب و نفوذ در مکان‌های دوگانه به ایزومرها تبدیل می‌شوند. طبق تحقیقات آزمایشگاهی انتخاب‌پذیری این کاتالیست برای محصولات ایزومره بالای ۸۰ درصد است. سازوکار انجام این فرایند به‌طور گسترده پیچیده است. در تحقیقات، سازوکارهای مختلفی برای فرایند تبدیل هیدروژنی در نظر گرفته شده است [۸]. در حال حاضر هنوز جوانبی از

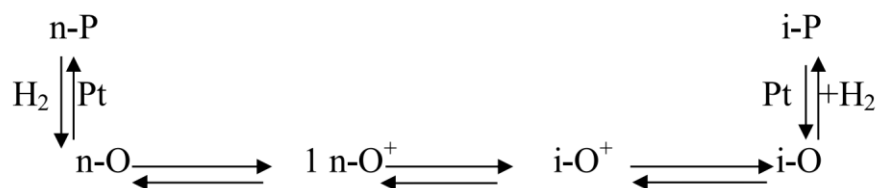
سازوکار واکنش از جمله جابه‌جایی ذرات خوراک و چگونگی استقرار خوراک روی مکان‌های دواملی تحت بررسی است. ارزیابی ساختاری کاتالیست‌ها برای دست‌یابی به کارایی و بازده عملکرد آن‌ها بسیار اهمیت دارد. ریخت‌شناسی^۷ از مفاهیم بنیادی در تحلیل چینش مولکول‌ها و پیکربندی بلورهای تشکیل‌دهنده مواد متخلخل^۸ است. این مفهوم چگونگی جذب و جابه‌جایی ذرات درون منافذ و کانال‌های ارتباط‌دهنده حفره‌ها را قابل درک می‌کند [۹-۱۱].

در فرایند ایزومریزاسیون در حضور هیدروژن بر روی کاتالیست‌های دواملی اسید-فلزی، ابتدا هیدروکربن‌ها روی سطح کاتالیست جذب می‌شود و فوراً واکنش هیدروژن‌زدایی بر روی مکان‌های با عاملیت فلزی رخ می‌دهد و آلکن تشکیل می‌شود. این آلکن‌ها به مکان‌های اسیدی منتقل و طی فرایند پروتون‌زدایی یون آلکیل کربونیوم تولید می‌شود. این یون تحت واکنش ایزومریزاسیون، کراکینگ، آرومات‌شدن و یا حلقه‌زدایی (سیکلیزاسیون) قرار می‌گیرد و در نهایت به مکان‌های فلزی باز می‌گردد و واکنش هیدروژن‌زدایی در آنجا رخ می‌دهد. در فرایند شکسته شدن آلکان‌های راست‌زنجیر یا شاخه‌دار به ترکیبات با طول زنجیره کوتاه‌تر تبدیل می‌شوند؛ اما در فرایند ایزومریزاسیون هیدروژنی صرفاً تغییر آرایش رخ می‌دهد و هیچ‌گونه کاهش یا افزایش در تعداد کربن‌ها ایجاد نمی‌شود [۱۲]. سازوکار سنتیک این فرایند همانند شکل (۱) شامل تشکیل یک کربوکاتیون میانی به دنبال شکست کربوکاتیون بعد از آرایش مجدد است. شکل (۲) تمامی واکنش‌های رخ داده در فرایند تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان بر روی کاتالیست Pt/MSU را نشان داده است. نتیجه واکنش براساس تمایل قوی برای تشکیل کربوکاتیون‌های پایدارتر نوع سوم، فراورده‌های شاخه‌دار هستند که به‌صورت زیر مشخص می‌شوند.

اساس عملکرد مواد متخلخل به‌عنوان کاتالیست مربوط به ساختار سازنده آن‌ها، نحوه چینش ذرات، حفره‌ها، کانال‌های ارتباطی بین منافذ و استحکام ساختارهای متخلخل در برخورد با شرایط عملیاتی گوناگون است. تعیین خصوصیات مواد متخلخل هم‌چون نفوذپذیری و قابلیت عبوردهی سیال از مشخصه‌های اساسی در زمینه ارزیابی مواد متخلخل در کاربردهای کاتالیستی است. ضریب نفوذ گازی محیط متخلخل با اندازه منافذ در مقیاس ریز (میکرو) و میانی (مزو)

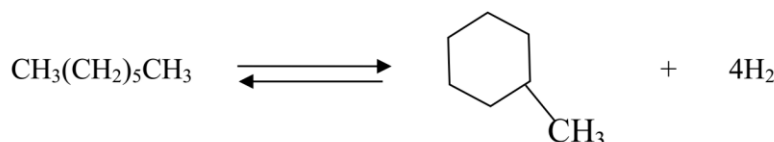
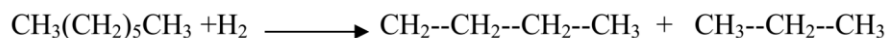
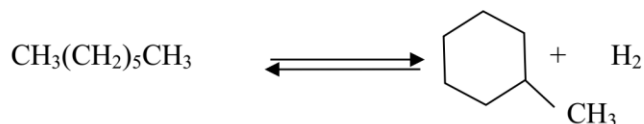
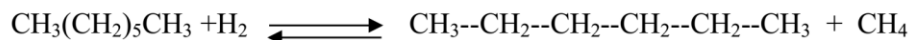
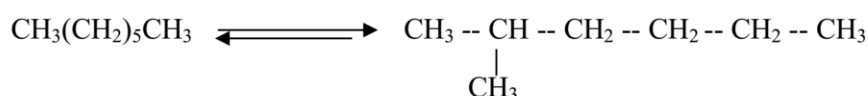
1. Isomer
2. Hydro Isomerization
3. Hydroconversion
4. Cracking
5. Aromatization

6. Bifunctional Sites
7. Morphology
8. Porous Media



شکل ۱. سازوکار واکنش در مجاورت کاتالیزور دو عاملی.

Figure 1. Reaction mechanism in proximity of bifunctional catalysts.



شکل ۲. واکنش‌های انجام شده در فرایند کاتالیزوری تبدیل هیدروژنی.

Figure 2. Catalytic hydroconversion reactions.

کاتالیست را در شرایط عملیاتی گوناگون شناسایی، تحلیل و پیش‌بینی کرد. با درک این خصوصیات، قابلیت ارزیابی دیگر ساختارهای متخلخل برای به‌کارگیری در فرایند تبدیل هیدروژنی و یا دیگر فرایندهای کاتالیستی، بدون انجام آزمایش میسر خواهد شد. با گسترش این کار امکان بسط این ارزیابی مواد متخلخل فراهم می‌شود و بدون انجام آزمایش‌های طولانی و پرهزینه

در بسیاری از منابع تحقیقاتی بررسی شده است [۱۶-۱۳] اما تاکنون بررسی اثر ریخت‌شناسی بلورها و توپولوژی ساختار بر ضریب نفوذ گازی بر روی کاتالیست MSU کمتر جلب توجه کرده است. نوآوری این تحقیق، درک رفتار ساختار متخلخل کاتالیستی Pt/MSU از دیدگاه مولکولی بر مبنای چینش ذرات تشکیل‌دهنده و نحوه ارتباط منافذ ساختار متخلخل است به طوری که بتوان عملکرد و رفتار

می‌توان بهترین کاتالیست را برای فرایند مورد نظر طبق سازوکار واکنشی که رخ می‌دهد، به‌دست آورد. با گسترش این کار می‌توان ساختار مورد نیاز برای هرفرایندی را شناسایی و روش‌های سنتز بهینه را برای دست‌یابی به بهترین کاتالیست با بیشترین بازده و انتخاب‌پذیری محصول تهیه کرد.

گرچه در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در زمینه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام شده‌است؛ اما تاکنون بررسی رفتار مولکول حین حرکت درون فضای متخلخل و انجام واکنش تحت شرایط عملیاتی کمتر جلب توجه کرده‌است. برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی درک صحیح فعل و انفعال متقابل مولکول‌ها (Interaction Energy)، ریخت‌شناسی بلورهای تشکیل‌دهنده محیط متخلخل ژئولیتی و توپولوژی ساختار، لازم و ضروری است [۲۱-۱۷]. برای درک هرچه بیشتر رفتار مولکول درون ساختار، مطالعه از دیدگاه سینتیک و نفوذ (حرکت ذرات درون منافذ و کانال‌های ارتباط دهنده آن‌ها) لازم و ضروری است. پیشینه و بخش انگیزشی تحقیق از زمانی آغاز شد که کاتالیست‌های مورد استفاده در صنایع برای انجام شکست ترکیبات به زنجیره‌های کوتاه‌تر، ایزومریزاسیون، حلقه‌زایی و آروماتیزاسیون نرمال آلکان‌ها به سرعت غیرفعال می‌شد و بازده قابل قبولی از برج‌های پر شده به‌دست نمی‌آمد. در این شرایط برای جبران کاتالیست‌های غیرفعال شده، می‌بایست کاتالیست اضافه می‌شد و هزینه تمام‌شده فرایند مورد نظر افزایش می‌یافت. در تحقیقات اخیر بر روی ترمودینامیک جذب و نفوذ مولکول‌های کوچک نظیر اتان درون منافذ تمرکز شده‌است [۲۵-۲۲]. امروزه نیاز تحقیقاتی بیشتر به درک رفتار هیدروکربن‌های بزرگ‌تر از متان با زنجیره‌های جانبی در فضای متخلخل برای تولید سوخت پاک منجر شده‌است [۲۸-۲۶]. این‌گونه شبیه‌سازی‌ها به‌دلیل کوچک‌بودن ضریب نفوذ به‌نسبت سخت‌تر است و نیاز به زمان بیشتری دارد تا از قرارگرفتن هیدروکربن‌ها بر روی مکان‌ها و ایجاد آرایش جدید اطمینان حاصل شود. یکی از چالش‌های فرایند، تبدیل هیدروژنی آلکان‌های راست‌زنجیر در کاتالیست‌های دوعاملی، به دام افتادن مولکول‌ها درون حفره‌های لبه‌دار یا مکان‌های جذب است. بنابراین تنها مولکول‌هایی می‌توانند به‌صورت موفقیت‌آمیز پس از تغییر آرایش ساختاری از فضای متخلخل عبورکنند که حداقل انرژی

فعال‌سازی ممانعت در برابر نفوذ^۱ یا دفع را داشته باشند [۳۱-۲۹]. بنابراین، گسترش شناخت رفتار کاتالیست‌های فعال در این زمینه، منجر به بهینه‌سازی این ساختارهای دوعاملی اسید-فلزی برای اجتناب از هرز رفت کاتالیست و یا کاهش بازده واکنش شده‌است.

در این تحقیق بررسی و ارزیابی رفتار کاتالیست Pt/MSU طی مراحل جذب، نفوذ و دفع محصولات در فرایند تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان به وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با تحلیل از دیدگاه نفوذ و سینتیک انجام شده‌است. لازم به ذکر است که علت انتخاب این دو دیدگاه برای تحلیل مسأله، هم‌بستگی و مکمل بودن مشخصه‌های به‌دست‌آمده از این دو پدیده در درک رفتار ساختاری کاتالیست بوده‌است. علاوه‌بر این، تأثیرپذیری بازده واکنش و انتخاب‌پذیری کاتالیست، تحلیل و بررسی شده‌است.

۲. شبیه‌سازی

در این تحقیق با استفاده از سه بخش شبیه‌سازی به‌صورت مجزا، به تحلیل مشخصه‌های مختلف رفتار کاتالیست در شرایط واکنش پرداخته شده‌است. تمام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با لحاظ تعداد ذرات، حجم و دمای ثابت NVT با به‌کارگیری ماژول‌های کشف متنوع در نرم‌افزار شبیه‌ساز (Material Studio 2017(17.1.0.48) انجام گرفته‌است. سامانه مورد استفاده برای شبیه‌سازی دارای پردازنده نسل چهارم E5-2600V4 شامل ۱۲ هسته مرکزی، ۲۴ هسته مجازی، سرعت فرکانس ۲/۲ گیگاهرتز و فرکانس توربو ۲/۹ گیگاهرتز است. نقطه شروع پیکربندی ساختار و شروع شبیه‌سازی از دمای ۵۷۳ کلوین شروع شده‌است؛ سپس شبیه‌سازی در سه دمای ۶۲۳، ۶۷۳ و ۷۲۳ کلوین هرکدام برای سه نانوئانه همراه با نیم نانوئانه زمان تعادل به‌دست آمده‌است. در قسمت اول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اثر متقابل نانوذرات پلاتین با بستر ژئولیتی برای درک پایداری این نانوذرات فلزی در شرایط عملیاتی واکنش، بازدهی و عملکرد مکان‌های فلزی و موانع موجود در شرایط عملکردی آن‌ها ارزیابی شده‌است. در بخش دوم با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اثر نفوذ هیدروکربن‌ها با طول زنجیره مختلف به‌عنوان خوراک در کاتالیست Pt/MSU بررسی شده‌است. در این تحقیق فرض شده که تمامی محصولات خروجی از کاتالیست MSU اعم از ترکیبات شاخه‌دار و ترکیبات شکسته‌شده به

1. Activation Energy Barrier to Diffusion

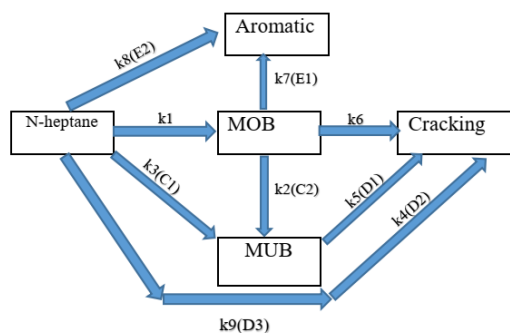
۲-۱ اثر فعل و انفعال نانوذرات پلاتین با بستر کاتالیست

فعل و انفعال نانوذرات فلز و بستر^۳ نقش مهمی در ریخت‌شناسی ساختار کاتالیست‌های دوعاملی دارد. در این تحقیق ابتدا خصوصیات ساختار کاتالیست، بررسی شده و سپس عکس‌العمل ساختار به ورود، جابه‌جایی و خروج ذرات از ساختار تحلیل شده است. Pt/MSU دارای ساختار مزوپوری ژئولیتی از نوع BEA با مکان‌های دارای قدرت اسیدی متوسط است که برای انجام فرایند تبدیل هیدروژنی نیازمند ایجاد مکان‌های فلزی (پلاتین) در ساختار آن است. پلاتین پس از جذب با ساختار دچار فعل و انفعال می‌شود، به طوری که درک این نیروها به تحلیل رفتار ساختار در ازای ورود خوراک کمک شایانی می‌کند [۳۳]. برای مطالعه فعل و انفعال نانوذرات پلاتین با بستر کاتالیست از روش DFT^۴ استفاده شده و در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از تابع پتانسیل مورس^۵ برای مشخصه‌سازی فعل و انفعالات متقابل استفاده شده است. برای اعتبارسنجی نوع تابع پتانسیل به کار گرفته شده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نتایج فعل و انفعالات به دست آمده از هر دو روش DFT و تابع پتانسیل مورس، مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل (۴) پیداست، نتایج محاسبات تابع پتانسیل مورس و DFT بر هم منطبق هستند. زمانی که فاصله بین اتم‌های پلاتین و بستر از حدی بیشتر شود هر دو انرژی فعل و انفعال به سمت صفر میل می‌کنند. بنابراین ساختار بهینه شده با DFT به عنوان ساختار مناسب برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شده است و انرژی فعل و انفعال محاسبه شده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از تابع پتانسیل مورس با محاسبات DFT تطابق دارد. با مقایسه نتایج انرژی فعل و انفعال با محاسبات DFT و دینامیک مولکولی، دقت و قابل قبول بودن مشخصه‌های به دست آمده با تابع پتانسیل مورس به اثبات رسیده است. انرژی پیوندی^۶ بین نانوذرات فلز و بستر ژئولیتی به صورت زیر تعریف شده است:

$$E_b = \frac{1}{N} (E_{metal/sub} - E_{metal} - E_{sub}) \quad (1)$$

3. Metal Surface Interaction
4. Density Functional Theory
5. Morse Potential Function
6. Binding Energy

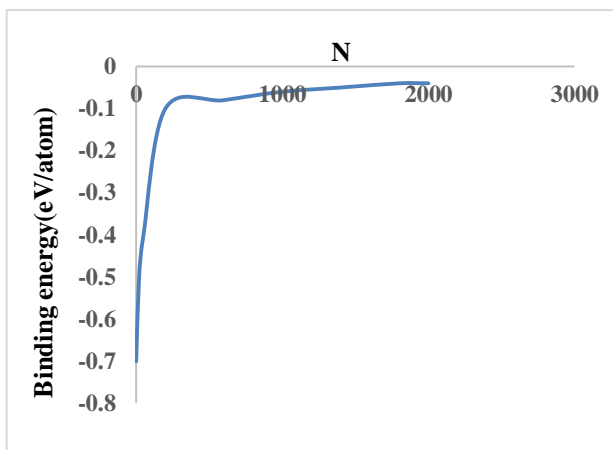
زنجیره‌های کوتاه‌تر که از نتایج کار آزمایشگاهی اخیر به دست آمده به عنوان ذره در محیط شبیه‌سازی وارد ساختار کاتالیست شده و رفتار ساختار در ازای نفوذ، عبور از فضای متخلخل و دفع آن‌ها از ساختار بررسی شده است. با فرض همگنی ساختار در تمامی جهات پدیده نفوذ و دفع ذرات بررسی شده است. طبق نتایج آزمایشگاهی، فرایند تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان، شبکه واکنش نشان داده شده در شکل (۳) که از نتایج مدل‌سازی سینتیکی تحقیق اخیر به دست آمده [۳۲] منشأ تولید محصولات مشخص شده و تمامی واکنش‌ها به تفکیک در نرم‌افزار متریال استودیو وارد شده است. لازم به ذکر است که با توجه به نتایج آزمایش‌ها درصد تبدیل محصولات آرومات و حلقوی ناچیز بوده؛ لذا در این بررسی از این دو محصول صرف نظر شده است. به علت کوچک بودن منافذ در محیط متخلخل با اندازه‌های در مقیاس میانی (مزو)^۱ و ریز (میکرو)^۲ تنها نفوذ نقش برجسته‌ای داشته و می‌توان از نقش دیگر پدیده‌ها چشم‌پوشی کرد. تمامی محصولات احتمالی اعم از ایزومرها و کرک‌ها که در ساختار کاتالیست تولید می‌شوند به عنوان خوراک در محیط شبیه‌سازی وارد ساختار کاتالیست شده و رفتار ساختار کاتالیست Pt/MSU در ازای ورود آن‌ها تحلیل شده است. در قسمت سوم با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو، سینتیک فرایند تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان که طبق شبکه واکنشی رخ داده، بررسی و ارزیابی شده است؛ به طوری که می‌توان گرایش کاتالیست به تولید محصولات ایزومر و کرک را در شرایط مختلف عملیاتی شناسایی کرد.



شکل ۳. شبکه کلی واکنش‌های حاصل از مدل‌سازی سینتیک فرایند تبدیل هیدروژنی نرمال هپتان بر روی کاتالیست Pt-MSU

Figure 3. Overall reaction lattice of n-heptane kinetic modeling over Pt-MSU catalyst.

1. Meso
2. Micro



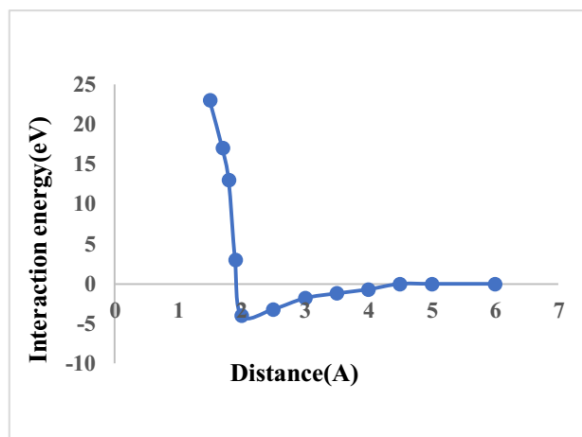
شکل ۵. پروفایل تغییرات انرژی پیوندی نانوذرات پلاتین برحسب تعداد ذرات فلز اضافه‌شده به بستر.

Figure 5. Binding energy profile of Pt nanoparticle in term of number of particles.

۲-۲ تحلیل ساختار کاتالیست از دیدگاه نفوذ

در این تحقیق کاتالیست تحت بررسی، Pt/MSU با ۰/۶ درصد وزنی پلاتین است. کاتالیست Pt/MSU سنتز شده در منابع مختلف، شامل بلورهای شش‌وجهی و منافذ ۱۲ عضوی با ابعاد ۶/۶×۶/۷ و ۵/۶×۵/۶ با ساختار منافذ سه‌بعدی است [۲۱]. تمام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با لحاظ تعداد ذرات، حجم و دمای ثابت NVT با به‌کارگیری ماژول‌های کشف متنوع انجام گرفته‌است. نقطه شروع پیکربندی ساختار و شروع شبیه‌سازی از دمای ۵۷۳ کلوین شروع شده‌است، سپس شبیه‌سازی در سه دمای ۶۲۳، ۶۷۳ و ۷۲۳ کلوین هر کدام برای سه نانوئانه همراه با نیم نانوئانه زمان تعادل به‌دست آمده‌است. سرعت اولیه به‌صورت تصادفی براساس تابع توزیع بولتزمن^۲ در دمای مربوطه ایجاد شده و دما در طول شبیه‌سازی ثابت نگاه داشته شده‌است. تمام اتم‌ها شامل زئولیت (ساختار متخلخل) و الفین (ذرات) در مدت شبیه‌سازی دینامیکی باید به آسایش کامل برسند. طول متوسط جابه‌جایی^۳ خوراک و محصولات در دماهای مختلف با استفاده از معادله کلاسیکی زیر حساب شده است:

$$MSD(t) = [r_j^2(t)] = \frac{1}{N}, j = 1, N \quad r_j^2(t) = \frac{1}{N}, j = 1, N [r_j(t) - r_j(0)] \quad (3)$$



شکل ۴. انرژی فعل و انفعال پلاتین با بستر زئولیتی (MSI) حاصل از محاسبات DFT (نقطه) و تابع پتانسیل Morse (خط).
Figure 4. MSI Profile from DFT calculation (Point) and Morse potential function (line).

مورفولوژی کاتالیست Pt/MSU با نانوذرات پلاتین، پایداری آن‌ها را بر روی بستر دیکته می‌کند. برای توصیف کمی MSI، انرژی پیوندی به‌همراه انرژی چسبندگی^۱ به‌کار گرفته شده‌است. انرژی چسبندگی به‌صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$E_c = \frac{E_{PtN}}{N} \quad (2)$$

که N تعداد اتم‌های بستر برای استقرار نانوذرات پلاتین بر روی آن‌هاست. براساس میدان نیروی مورس، انرژی چسبندگی و انرژی پیوندی به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با تعداد اتم‌های نانوذرات متغیر است. همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده، انرژی پیوندی با سطح بستر رابطه مستقیم دارد و با تعداد نانوذرات افزایش می‌یابد؛ درحالی‌که انرژی چسبندگی با افزایش تعداد اتم‌ها کاهش یافته‌است. با مقایسه این دو مشخصه می‌توان نشان داد که افزایش انرژی پیوندی با کاهش انرژی چسبندگی همراه است. با افزایش انرژی فعل و انفعال بین نانوذرات فلزی، اتم‌های فلز تمایل به تجمع، تراکم و خروج از بستر دارند، در نتیجه درصد اتم‌های با تماس مستقیم با بستر، با افزایش تعداد اتم‌ها کم شده‌است.

2. Boltzmann Distribution Function
3. Mean Square Displacement

1. Cohesive Energy

گازی هپتان و هیدروژن اتمی بر روی صفحه (۱۱۱) از بلور مولکولی کاتالیست بوده که در قسمت قبل علت انتخاب آن براساس نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توضیح داده‌شد. در این محاسبات، صفحه (۱۱۱) در یک سلول 4×4 در نظر گرفته شده‌است. حالات محاسبات DFT از چهار لایه اتمی یا بیشتر استفاده شده و یک یا دو لایه اولی در مدت بهینه‌سازی به تعادل می‌رسند. اثر ضخامت صفحه در به تعادل رسیدن سطح برای یافتن مقدار دقیق انرژی پیوندی از محاسبات DFT مهم است [۳۵-۳۷]. به‌طور خلاصه دو لایه صفحه بلوری ثابت با سلول‌های 4×4 با ذرات هپتان قرار گرفته در صفحه با مختصات کارترین x-y به موازات صفحه در جایگاه‌های با بیشترین حالت پایداری بر روی آن، استفاده شده‌است. هیدروژن اتمی در مکان‌های fcc و hcp محبوس شده‌اند. در شکل (۶) تخمین‌هایی برای انرژی فعل و انفعال بین هیدروژن اتمی و ذرات خوراک، ترکیبات شاخه‌دار و محصولات شکسته‌شده با طول زنجیره کوتاه‌تر با استفاده از محاسبات DFT نشان داده شده‌است. مشابه محاسبات قبلی ذرات هپتان در صفحه کارترین x-y به موازات صفحه در مکان‌های Top مشخص شده با بیشترین وضعیت پایداری بر روی صفحه بدون هیچ‌گونه جذب محبوس شده‌اند و هیدروژن اتمی در مکان‌های fcc و hcp قرار گرفته‌اند. تخمین تغییر انرژی فعل و انفعال متقابل برای ذرات از تفکیک نامحدود به جایگاه‌های مجاور با مقایسه انرژی پیوندی با پوشش یک چهارم لایه اولی بر روی بستر با سلول‌های 4×4 واحدی با هیدروکربن و هیدروژن مستقر در سلول مشابه فراهم شده‌است. تمام انرژی‌های فعل و انفعال دافعی هستند که تحت تأثیر فاصله بین مرکز اتم‌های هیدروژن و هیدروکربن مجاور (با حداقل هیدروژن پیوندی در نزدیک‌ترین فاصله از آن) به‌دست آمده‌است. جدول (۱) نتایج محاسبات DFT برای فعل و انفعال بین ذرات جذب‌شده و انواع محصولات واکنش را براساس فاصله نشان داده‌است. نتایج محاسبات نشان داده که فعل و انفعال تابع پیوسته از فاصله نیست. این انرژی به جهت‌گیری ذرات هیدروکربنی نامتقارن و تقارن مکان‌های جذب بستگی دارد. ضخامت سطح در تعادل در نظر گرفته نشده‌است؛ بنابراین، این نتایج تخمین با دقت نسبی هستند.

به‌طوری که N تعداد مولکول‌های نرمال هپتان است. ضریب نفوذ خودبه‌خودی با بررسی سیر تغییرات MSD نسبت به زمان با معادله انیشتین به‌دست می‌آید:

$$MSD(t) = A + 6D_{self}t \quad (۴)$$

انرژی فعال‌سازی و فاکتور پیش‌نمایی مربوط به ضریب نفوذ خودبه‌خودی با رگرسیون حداقل مربعات معادله زیر به‌دست آمده‌است:

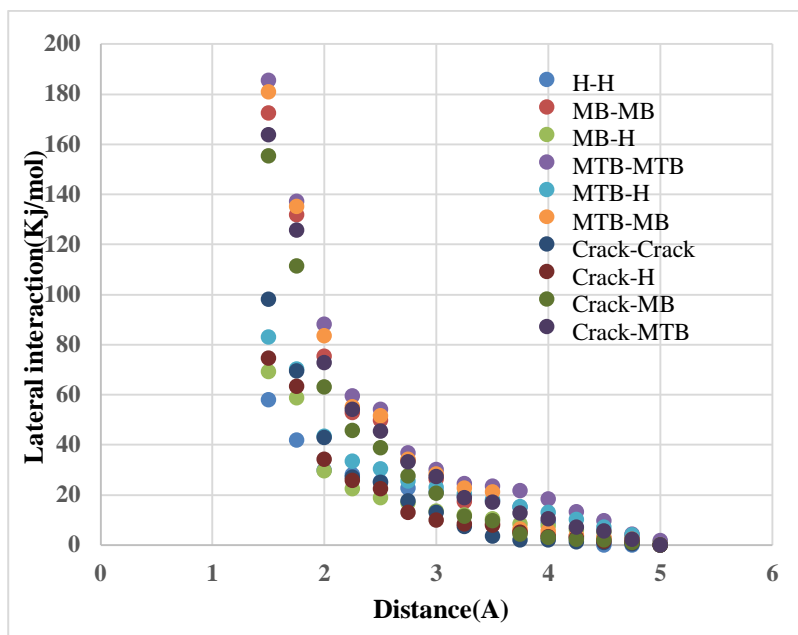
$$D_{self} = D_0 * \exp(-E_a/RT) \quad (۵)$$

۲-۳ تحلیل ساختار کاتالیست MSU از دیدگاه سینتیک

در بخش پیشین خصوصیات ساختاری کاتالیست بررسی شد. نتایج نشان داد که سطح کاتالیستی انتخاب‌شده برای نشان دادن نانوذرات پلاتین مناسب عمل کرده‌است. پس از بررسی خصوصیات ساختاری کاتالیست و حصول اطمینان از پایداری دو عامل فعال کاتالیستی (اسید و فلز) با تغییر شرایط عملیاتی واکنش، می‌باید جذب هیدروژن و خوراک برای بررسی فعالیت و خصوصیات عملکردی کاتالیست Pt/MSU با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو، ارزیابی شود. منابع تحقیقاتی مختلف رویه آماده‌سازی یک‌سانی برای انجام واکنش ارائه داده‌اند [۳۴]. مکان‌های تعریف‌شده بر روی سطح کاتالیست Top و hollow (fcc, hcp) هستند. خوراک هپتان تمایل بیشتری به جذب بر روی مکان‌های Top دارند، به‌طوری که پیوند C-C عمود بر سطح باشد و گروه‌های متیل بیرون از صفحه باشند. بررسی ابعاد رشد بلوری (مورفولوژی) نشان داد که بیشترین رشد بلوری و تراکم مکان‌ها مربوط به صفحه (۱۱۱) بوده؛ به‌طوری که ۶۸ درصد از کل سطح بلور مربوط به این صفحه بوده که با کمترین فاصله از مرکز و بیشترین سرعت رشد مواجه بوده‌است. رشد ناهمگون صفحات باعث ایجاد حالت صفحه‌گونه بلور شده و بزرگ‌ترین سطح به‌عنوان سطح فعال با بیشترین تراکم مکان‌های دوگانه در نظر گرفته شده‌است.

۲-۳-۱ محاسبات DFT

نقطه شروع شبیه‌سازی مونت کارلو براساس انرژی جذب مولکول



شکل ۶. پروفایل انرژی فعل و انفعال بر حسب فاصله برای ذرات مختلف.

Figure 6. Interaction-Distance profile of different pairwise particles.

جدول ۱. انرژی فعل و انفعال متقابل بر حسب فاصله (محاسبات DFT).

Table 1. Lateral interaction energy-Distance (DFT calculation).

Pairwise lateral interaction	Distance (Å)	Interaction Energy (Kcal/mol)
MB-MB	3	6.3
MB-H	3-3.46	4.3-5.5
MTB-MTB	3	7.2
MTB-H	3-3.46	4.3-5.5
MB-MTB	3-3.46	5.1-6.8
Crack-H	3-3.46	1.9-2.4
Crack-Crack	3	3.1
MB-Crack	3-3.46	2.3-4.3
MTB-Crack	3-3.46	5.1-6.8
H-H	3-3.46	4.2-5.1

۳. نتایج و بحث

نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از دیدگاه سینتیک با مدل‌سازی سینتیکی اخیر مقایسه و تحلیل شده است [۳۲]. داده‌های حاصل از شبیه‌سازی سینتیکی کاملاً منطبق بر کار آزمایشگاهی انجام شده بوده؛ اما در بعضی موارد با افزایش دما نتایجی دور از انتظار رخ داده است. در این تحقیق به کمک شبیه‌سازی از دیدگاه نفوذ، رفتار کاتالیست تحلیل شده و علل بروز نتایج ناخواسته به دست آمده است.

۳-۱ بررسی از دیدگاه نفوذ

در این تحقیق وابستگی ضریب نفوذ خودبه‌خودی^۱ در بازه دمایی ۷۲۳-۵۷۳ کلوین به دست آمده است. نتایج نشان داده MSD و D_{self} برای نرمال آلکان‌ها با دما افزایش می‌یابند. جدول (۲) ضریب نفوذ خودبه‌خودی برای آلکان‌های نرمال^۲ و شاخه‌دار^۳ ارائه شده است.

1. D_{self}
2. Normal Alkane
3. Iso Alkane

جدول ۲. ضریب نفوذ خودبه‌خودی برای آلکان‌های راست‌زنجیر و شاخه‌دار بر روی کاتالیست Pt-MSU ۰٫۶ درصد وزنی.

Table 2. N-alkane and isomers diffusion coefficient over 0.6% Pt-MSU catalyst.

Feed	Temperature(k)	$D_{self} * 10^{10} (m^2/s)$
N-heptane	573	58.7
	623	98.0
	673	144.3
	723	211.3
Methyl hexane	573	32.9
	623	67.45
	673	91.8
	723	38.8
Dimethyl heptane	573	18.7
	623	39.7
	673	54.4
	723	24.1
Butane	573	106.8
	623	171.5
	673	245.3
	723	338.1
Propane	573	152.0
	623	199.6
	673	298.8
	723	415.7
Methane+Ethane	573	197.1
	623	239.5
	673	328.7
	723	456.7

جدول ۳. انرژی فعال‌سازی مانع در برابر نفوذ و فاکتور پیش‌نمایی بر روی کاتالیست مزوپوری Pt/MSU ۰/۶ درصد وزنی.

Table 3. Activation energy barrier to diffusion and pre exponential factor over 0.6% Pt/MSU catalyst.

Feed	Activation Energy(KJ/mol)	$D_0 * 10^{-10} (m^2/s)$
N-heptane	0.422	39.97
Methyl-hexane	0.7915	13.26
Dimethyl pentane	0.9615	5.78
Butane	0.3814	76.07
Propane	0.3417	105.41
Methane+Ethane	0.283	143.09

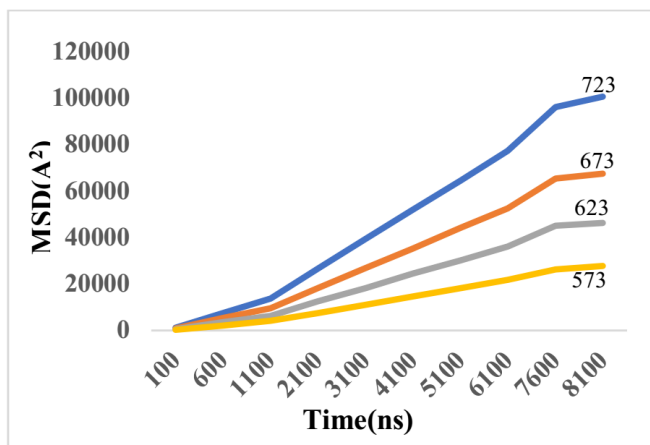
شکل‌های (۷) و (۱۲) پروفایل MSD را برای نرمال هپتان و ایزومرهای مشتق‌شده از آن را نشان داده‌است. همان‌طور که اشاره شد رویه افزایشی MSD با دما نشان داده که ساختار Pt/MSU

داده‌های حاصل از نتایج نشان داده که D_{self} برای آلکان‌های شاخه‌دار ابتدا سیر افزایشی با دما داشته و سپس روند نزولی طی کرده‌است. این روند نزولی محدودیت عبوردهی ساختار و مسیرهای ارتباطی مکان‌ها را نشان داده‌است. آلکان‌های شاخه‌دار انتخاب محدودی (تعداد مسیرهای محتمل) برای عبور از حفره‌ها و کانال‌های ارتباطی دارند. زمانی که دما افزایش می‌یابد، MSD و D_{self} روند مشابهی برای آلکان‌های شاخه‌دار ندارد. در این حالت به دلیل به تله افتادن ذرات و محدودیت عبوردهی ساختار، D_{self} کاهش یافته و در نتیجه MSD کم می‌شود؛ لازم به ذکر است که MSD با زمان همیشه روندی صعودی داشته؛ اما با افزایش دما دو محدودیت برای جابه‌جایی و در آخر خروج از ساختار متوجه ذرات می‌شود [۳۸]. ۱- افزایش جنبش مولکولی ذرات حالات واسطه باعث افزایش ایجاد فعل و انفعالات متقابل ذرات شده که منجر به کاهش دسترسی^۱ (کاهش احتمال یافتن مسیر مطلوب) برای ورود به کانال‌های ارتباطی بین مکان‌ها می‌شود. ۲- با افزایش جنبش مولکولی و انرژی دافعی ذرات تشکیل‌دهنده ساختار، احتمال تغییر چینش کانال‌های ارتباطی دهنده حفره‌ها افزایش یافته و در دماهای بالاتر احتمال تخریب بعضی از مکان‌ها و مسیرهای عبوری ممکن می‌شود. بنابراین، محدودیت‌ها تعداد مسیرهای قابل دسترس بین مکان‌های اسیدی-فلزی و مسیرهای خروج از ساختار را کاهش می‌دهند. افزایش دما منجر به کاهش MSD شده، لذا می‌توان نتیجه گرفت که کانال‌های ارتباطی بزرگ‌تر، طول متوسط کمتری نسبت به کانال‌های با حجم کم دارند. با این تحلیل می‌توان به نحوه توزیع فضای کانال‌ها بر اساس طول مسیر پی برد. برای کاتالیست Pt/MSU مسیرهای عبوری با فضای بیشتر، طول کمتری داشته که با افزایش دما و افزایش شاخه‌های جانبی ذرات واسطه، قابل شناسایی شده‌اند. بنابراین، یکی از راه‌کارهای تحلیل نحوه توزیع کانال‌ها و فضای ارتباطی بین مکان‌ها، بررسی روند تغییر MSD بر اساس افزایش طول زنجیره، شاخه‌های جانبی و افزایش دماست. جدول (۳) نشان داده که انرژی فعال‌سازی مانع در برابر نفوذ با طول زنجیره افزایش یافته‌است. مقایسه ضریب نفوذ آلکان‌های راست‌زنجیر با طول زنجیره نشان داده که محدودیت غالبی در انتقال آلکان‌های راست‌زنجیر وجود ندارد. بنابراین محدودیت غالب برای آلکان‌های شاخه‌دار است که مربوط به فضای کانال و منافذ است.

1. Accessibility

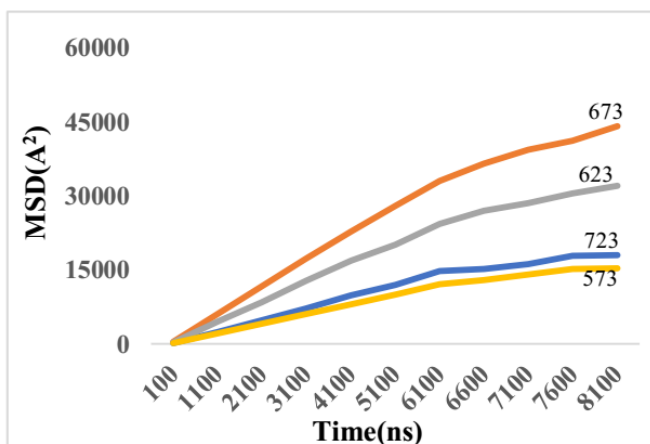
محدودیتی برای نفوذ نرمال هپتان نداشته‌است. درمقابل به‌محض تبدیل آن‌ها به ایزومرها بر روی مکان‌های دوگانه محدودیت ساختار از یک دمایی به بعد خود را نشان داده‌است؛ به عبارت دیگر تولید ایزومرهای تک‌شاخه^۱ و چندشاخه^۲ را باید به دمای پایین‌تر از نقطه^۱ گفته‌شده محدود کرد. در دماهای بالاتر به علت به دام افتادن ترکیبات شاخه‌دار، زمان ماند برای یافتن مسیرهای خروجی محتمل، افزایش و به‌موازات آن ضریب نفوذ کاهش می‌یابد؛ لذا MSD با شیب کمتری روند افزایشی را طی خواهد کرد. برطبق این نتایج حد بالای دما برای دست‌یابی به بیشترین انتخاب‌پذیری به ایزومرهای شاخه‌دار ۶۷۳ کلوین است که در تطابق کامل با نتایج

آزمایشگاهی تحقیقات اخیر است [۷]. مروری بر تحقیقات نشان داده که نقطه^۱ بهینه دمایی با تغییر نسبت فلز به اسید و یا نسبت سیلیس به آلومینیوم در سنتز کاتالیست‌های مختلف تغییر کرده‌است [۳۹]. با افزایش تعداد مکان‌های اسیدی، زمان ماند تأثیر بیشتری در شکسته‌شدن حالات واسطه^۱ شاخه‌دار خواهد داشت. برطبق شواهد پس از شکسته‌شدن ایزومرها به حالات واسطه^۱ کوچک‌تر مسیرهای ممکن برای خروج از ساختار افزایش می‌یابد و MSD به علت افزایش ضریب نفوذ ناشی از این پدیده سیر صعودی با دما را طی خواهد کرد.



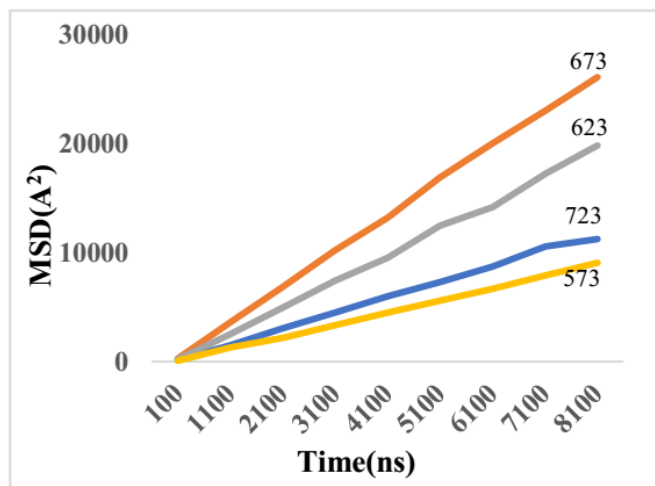
شکل ۷. پروفایل MSD هپتان نسبت به زمان در بازه دمایی ۵۷۳-۷۲۳ کلوین.

Figure 7. MSD-Time profile of n-heptane (573-723k).



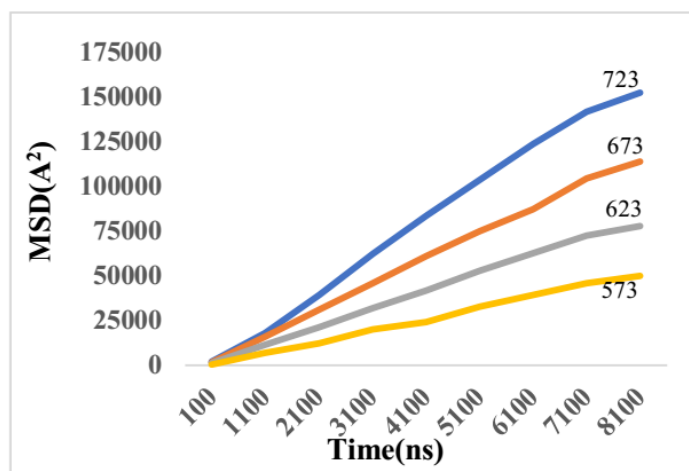
شکل ۸. پروفایل MSD متیل هگزان نسبت به زمان در بازه دمایی ۵۷۳-۷۲۳ کلوین.

Figure 8. MSD-Time profile of methyl hexane (573-723k).



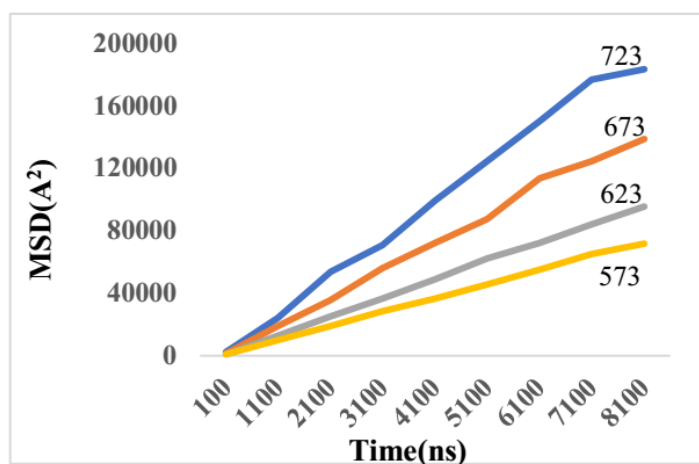
شکل ۹. پروفایل MSD دو متیل پنتان نسبت به زمان در بازه دمایی ۷۲۳-۵۷۳ کلوین.

Figure 9. MSD-Time profile of di-methyl pentane (573-723k).



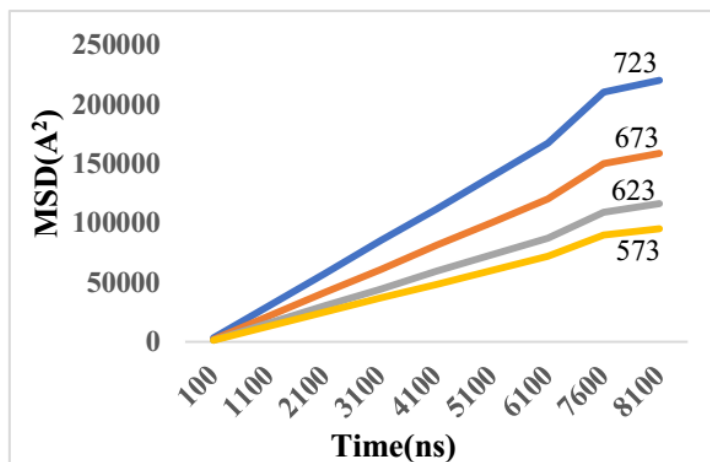
شکل ۱۰. پروفایل MSD بوتان نسبت به زمان در بازه دمایی ۷۲۳-۵۷۳ کلوین.

Figure 10. MSD-Time profile of butane (573-723k).



شکل ۱۱. پروفایل MSD پروپان نسبت به زمان در بازه دمایی ۷۲۳-۵۷۳ کلوین.

Figure 11. MSD-Time profile of propane (573-723k).



شکل ۱۲. پرو فایل MSD متان+اتان نسبت به زمان در بازه دمایی ۷۲۳-۵۷۳ کلوین.

Figure 12. MSD-Time profile of methane+ethane (573-723k).

تبدیل هیدروژنی، انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش‌نمایی از معادله آرنیوس در جدول (۵) نشان داده شده‌است. همان‌طور که در شکل (۱۳) نشان داده شده با در نظر گرفتن شرایط فشاری و دمایی واکنش، گرایش کاتالیست به تولید ایزومرهای چندشاخه غالب است و پس از آن‌ها محصولات کرک (از منشأ ایزومرها) تولید می‌شود. محصولات کرک به دست آمده از ایزومرهای چندشاخه به علت کوچک‌تر بودن نسبت به همان محصولات از ایزومرهای تک‌شاخه محدودیت عبور از منافذ، نفوذ و جابه‌جایی کمتری داشته و با سرعت بیشتری از محیط کاتالیستی خارج شده‌اند. پیک شکل‌گیری محصولات کرک نسبت به ایزومرها با فاصله زمانی اتفاق افتاده‌است. بنابراین، پیش‌نیاز عمده تولید محصولات کرک بیشتر، ایزومرهاست و منشأ تولید آن‌ها ترکیبات شاخه‌دار است.

جدول (۴) حساسیت حفره‌ها و کانال‌های ارتباطی به طول زنجیره را نشان داده‌است. هرچه این نسبت از یک بیشتر شود حساسیت ساختار بیشتر شده‌است. نتایج ستون آخر نشان داده که اضافه شدن تنها یک شاخه تأثیر به‌سزایی در عملکرد کاتالیست داشته و ساختار محدودیت قابل توجهی به افزایش فضای اشغال شده ذرات حالات واسطه نشان داده‌است. داده‌های این جدول شاخصی برای میزان توزیع همگنی منافذ، عکس‌العمل یا واکنش محیط متخلخل به رشد طول زنجیره و شاخه‌دار شدن خوراک است.

۲-۳ بررسی از دیدگاه سینتیک

تحقیقات نشان داده که دمای معمول ایزومریزاسیون ۶۲۳ و ۶۷۳ کلوین است [۴۰ و ۳۷ و ۲۷ و ۷]. طبق مدل‌سازی سینتیکی فرایند

جدول ۴. مقایسه ضریب نفوذ ذرات مختلف به عنوان خوراک ورودی به کاتالیست.

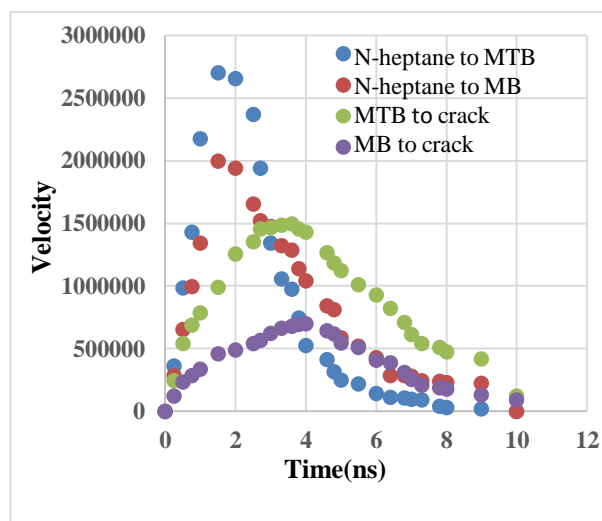
Table 4. Comparison of different alkanes and isomers as a feed over catalyst.

Temp(k)	$\frac{D_{self\ monobranch}}{D_{self\ multibranch}}$	$\frac{D_{self\ methane+ethane}}{D_{self\ propane}}$	$\frac{D_{self\ butane}}{D_{self\ heptane}}$	$\frac{D_{self\ propane}}{D_{self\ butane}}$
573	1.75	1.30	1.80	1.40
623	1.75	1.20	1.70	1.20
673	1.68	1.10	1.70	1.20
723	1.60	1.10	1.60	1.20

جدول ۵. انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش‌نمایی برای فرایند جذب، دفع، نفوذ، تغییر آرایش و کراکینگ.

Table 5. Activation energy and pre-exponential factor for adsorption, desorption, diffusion, rearrangement and cracking.

Phenomenon	Exponential prefactor	Activation Energy(Kcal/mol)
N-heptane Adsorption	1e13	11.7
N-heptane Desorption	1e13	13.2
N-heptane Diffusion	2e13	13.2
Hydrogen adsorption	1e13	9.12
Conversion to MB	1e14	16.1
Conversion to MTB	1e14	16.5
MB Desorption	1e13	13.6
MTB Desorption	1e13	14.9
MB Cracking	1e14	15.9
Desorption of MB Cracking	1e13	12.7
MTB Cracking	1e14	13.1
Desorption of MTB Cracking	1e13	12.7

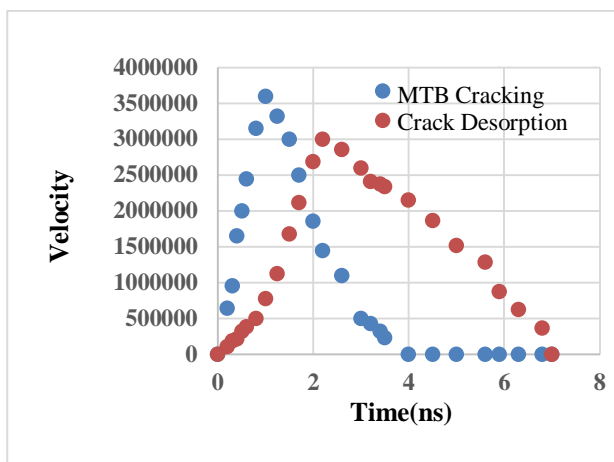


شکل ۱۳. پروفایل سرعت تبدیل هپتان به ایزومرها و ایزومرها به کرک نسبت به زمان.

Figure 13. Velocity-Time profile of n-heptane to isomer and isomer to crack product.

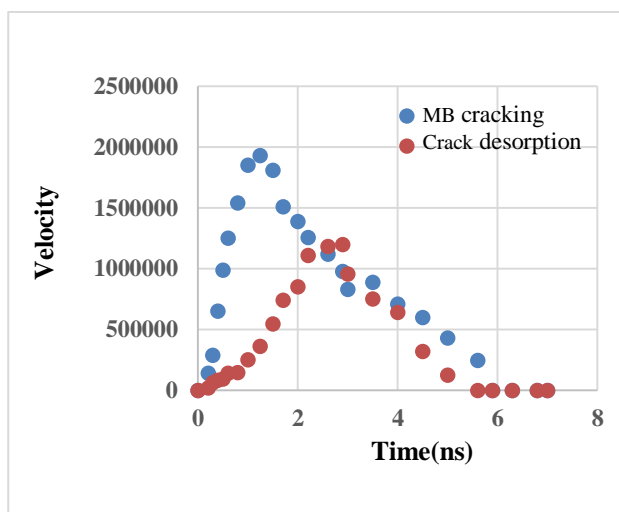
بنابراین عمده محصولات کرک تولیدشده از منشأ ایزومرهای چندشاخه است. ایزومرهای تک‌شاخه تولیدشده به علت محدودیت فضایی کمتر، زمان کافی برای خروج از کاتالیست را داشته و سهم تولید این محصول از ایزومرها غالب بوده است.

شکل‌های (۱۴) و (۱۵) نشان داده که تبدیل ایزومرهای چندشاخه به محصولات کرک به صورت ناگهانی افت‌وخیز داشته که نشان از پیوند ضعیف شاخه‌های جانبی نسبت به ایزومرهای تک‌شاخه است. از طرفی دفع محصولات کرک ناشی از ایزومرهای چندشاخه با سرعت بیشتری رخ داده که نشان از سهم بالای محصولات کرک کوچک به نسبت همان محصولات از ایزومرهای تک‌شاخه است.



شکل ۱۴. پروفایل سرعت تبدیل ایزومرهای چندشاخه به محصولات کرک نسبت به زمان.

Figure 14. Conversion velocity-Time profile of MTB to crack.



شکل ۱۵. پروفایل سرعت تبدیل ایزومرهای تک‌شاخه به محصولات کرک نسبت به زمان.

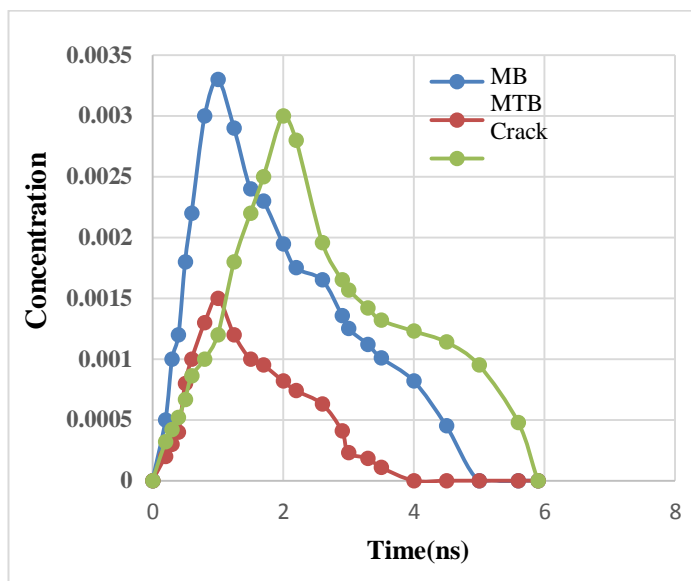
Figure 15. Conversion velocity-Time profile of MB to crack.

مختلف تولیدشده را نشان داده‌است. قسمت عمده خوراک پس از نفوذ و جابه‌جایی از ساختار بدون واکنش خارج شده‌است. این رویه تغییرات، نشان داده که پخش و همگنی مکان‌های دوگانه اسید-فلزی در نقاط مختلف یکسان نبوده و وجود این فضاهای خالی باعث می‌شود خوراک بدون این که دست‌خوش واکنش شود، از محیط کاتالیستی خارج شود. بررسی خوراک که منجر به تولید محصولات ایزومر یا کرک شده‌است نشان می‌دهد که ایزومرهای چندشاخه ابتدا حداکثر غلظت بیشتری نسبت به دیگر محصولات به‌ثبت رسانده؛ ولی به دلیل سهم عمده این محصول به‌عنوان خوراک اولیه محصولات کرک، به تدریج روند نزولی بیشتری نسبت به

شکل (۱۶) رفتار سینتیکی ساختار کاتالیست را نسبت به محصولات مختلف نشان داده‌است. رشد غلظت محصولات کرک با اختلاف زمانی نسبت به ایزومرها رخ داده‌است؛ این نتیجه نشان می‌دهد که ساختار محدودیت اولیه‌ای برای ورود خوراک به ساختار ندارد. طبق مطالعه آزمایش‌های انجام شده و بررسی رفتار سینتیکی کاتالیست، گرایش کاتالیست بیشتر واکنش ایزومریزاسیون است، لذا ترکیبات شاخه‌دار تولیدشده - به علت محدودیت‌های اشاره‌شده - تحت واکنش ثانویه قرار گرفته‌اند که منجر به تولید محصولات کرک شده‌اند. بنابراین چنان که اشاره شد منشأ تولید محصولات کرک بیشتر ایزومرها هستند. شکل (۱۷) رویه تغییر غلظت خوراک و محصولات

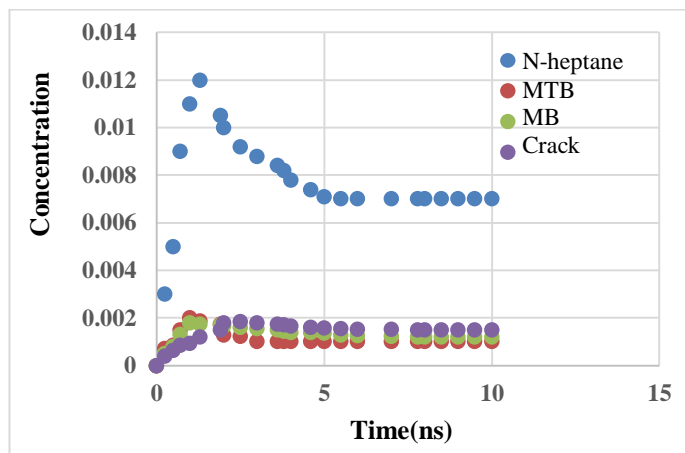
همان‌طور که نشان داده شده سرعت بالای دفع محصولات کرک ناشی از ایزومرهای چندشاخه، نشان از محدودیت فضایی کمتر برای این محصولات نسبت به محصولات مشابه از منشأ ایزومرهای تک‌شاخه است. این پدیده نشان داده که محصولات کرک ناشی از ترکیبات چندشاخه، کوچک‌تر از همان محصولات از منشأ ایزومرهای تک‌شاخه است. از طرفی ایزومرهای چندشاخه به علت حجم بیشتر، محدودیت فضایی بیشتری را از طرف کاتالیست تجربه کرده، لذا با کاهش چشم‌گیر سرعت دفع مواجه شده‌است.

ایزومرهای تک‌شاخه نشان داده‌است. شکل (۱۸) رفتار ساختار کاتالیست، منافذ و کانال‌های ارتباطی نسبت به ورود ذرات، جابه‌جایی و خروج آن‌ها را نشان داده‌است. با توجه به این که نفوذ یا جابه‌جایی خوراک هپتان در محیط متخلخل با سرعت بالا رخ داده‌است؛ امکان خروج از ساختار برای خوراک، آسان خواهد بود؛ لذا یکی از دلایل دسترسی ناپذیری خوراک به مکان‌های فعال کاتالیستی، راحتی امکان خروج از ساختار است. شکل (۱۹) اولویت دفع محصولات تولیدشده در کاتالیست Pt/MSU را نشان داده‌است.



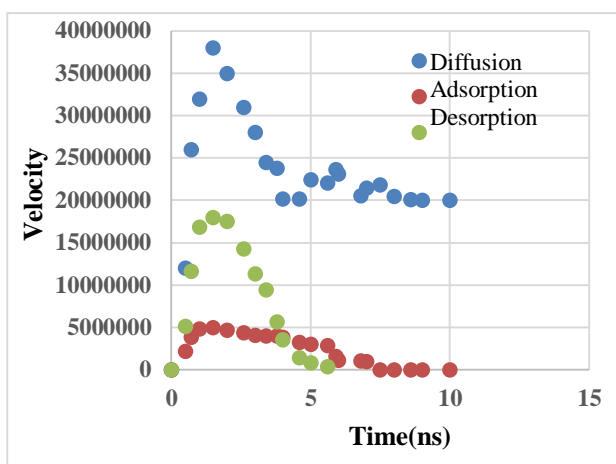
شکل ۱۶. پروفایل غلظت ایزومرها و محصولات کرک برحسب زمان.

Figure 16. Concentration-Time profile of isomers and crack.



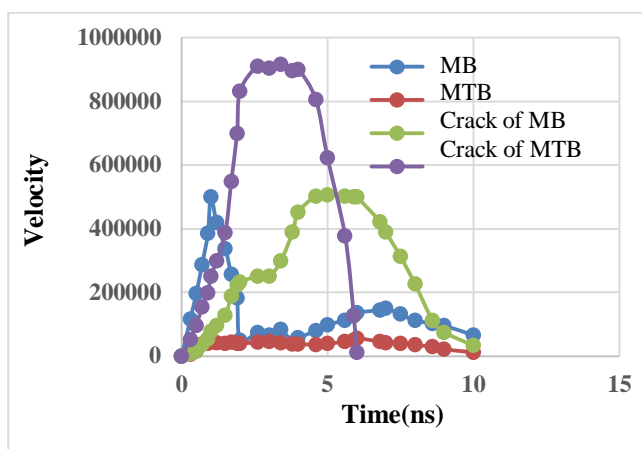
شکل ۱۷. پروفایل غلظت خوراک و محصولات تولیدشده نسبت به زمان.

Figure 17. Concentration-Time profile of feed and products.



شکل ۱۸. پروفایل سرعت پدیده‌های انتقال جرم نسبت به زمان برای خوراک هپتان.

Figure 18. Velocity-Time profile of transport phenomenon of n-heptane.



شکل ۱۹. پروفایل سرعت دفع محصولات نسبت به زمان.

Figure 19. Velocity-Time for desorption of products.

دسترسی به مسیرهای با فضای بیشتر نسبت به کانال‌های با فضای کمتر مشکل‌تر بوده و ترکیبات شاخه‌دار تولیدشده، ابتدا دسترسی بهتری به کانال‌های با فضای باریک‌تر دارند؛ لذا افزایش دما و به تبع آن فعل و انفعالات ایجادشده بین ذرات، باعث دست‌یابی به کانال‌های با فضای بیشتر می‌شود. نتایج نشان داده که افزایش دما باعث کاهش MSD شده‌است؛ لذا می‌توان نتیجه گرفت که طول متوسط کانال‌های با فضای بزرگ‌تر، از کانال‌های با فضای کمتر کوتاه‌تر است. در بررسی ساختار از دیدگاه سینتیک، انتخاب‌پذیری و منشأ محصولات تولیدشده درون ساختار تحلیل شده است. رفتار سینتیکی کاتالیست نشان داده که روی‌کرد ایزومریزاسیون هیدروژنی نسبت به شکست ترکیبات به‌طول زنجیره کوتاه‌تر در

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق رفتار کاتالیست زئولیتی Pt/MSU با اندازه منافذ در مقیاس میانی (مزو) در فرایند تغییر آرایش ساختاری نرمال هپتان در حضور هیدروژن، از دو دیدگاه نفوذ و سینتیک با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی شده‌است. نتایج تحقیق حاضر از دیدگاه سینتیک منطبق بر نتایج کار آزمایشگاهی انجام‌شده اخیر است. تحلیل ساختار کاتالیست از دیدگاه نفوذ، علل بروز بعضی از نتایج آزمایشگاهی دور از انتظار را شفاف‌سازی کرده‌است. نتایج حاصل از نفوذ، نشان داده که MSD و D_{self} برای نرمال آلکان‌ها با دما افزایش یافته‌است. D_{self} برای آلکان‌های شاخه‌دار ابتدا پروفایل افزایشی با دما طی کرده و سپس روند نزولی داشته‌است. شواهد نشان داد که

- Chemical Society Reviews*.
- [12] Choudhury, I. R., Thybaut, J. W., Martens, J. A., & Denayer, J. F. (2008). Mastering simultaneous reaction and diffusion through Single Event Microkinetic modeling of n-alkane hydroconversion on Pt/H-ZSM-5. *carbon*, 1, 1.
- [13] Poursaeidesfahani, A., de Lange, M. F., Khodadadian, F., Dubbeldam, D., Rigutto, M., Nair, N., & Vlugt, T. J. (2017). Product shape selectivity of MFI-type, MEL-type, and BEA-type zeolites in the catalytic hydroconversion of heptane. *Journal of Catalysis*, 353, 54-62.
- [14] Vaugon, L., Finiels, A., Cacciaguerra, T., Hulea, V., Galarneau, A., Aquino, C., Dath, J., -P., Minoux, D., Gerardin, C., & Fajula, F. (2020). Impact of pore architecture on the hydroconversion of long chain alkanes over micro and mesoporous catalysts. *Petroleum Chemistry*, 60, 479-489.
- [15] Romero, D., Rohling, R., Meng, L., Rigutto, M., & Hensen, E. J. (2021). Shape selectivity in linear paraffins hydroconversion in 10-membered-ring pore zeolites. *Journal of Catalysis*, 394, 284-298.
- [16] Daneshfar, Z. (2021). Silica aerosols based on sodium silicate and their application. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 21(122),11-35, In Persian.
- [17] Hajialirezaei, A., Navarchian, A., Sabzian, H. (2012). Application of molecular dynamic methods in gas diffusion properties. A review. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 11(60), In Persian.
- [18] Cheula, R., Soon, A., & Maestri, M. (2018). Prediction of morphological changes of catalyst materials under reaction conditions by combined ab initio thermodynamics and microkinetic modelling. *Catalysis Science & Technology*, 8(14), 3493-3503.
- [19] Ding, S., Dou, L., Zhang, J., Wu, J., Yue, Y., & Qian, G. (2021). Determining influence of catalyst-reductant morphology on two different mechanisms of SCR by MOFs. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101886.
- [20] Mota, F. M., Eliášová, P., Jung, J., & Ryoo, R. (2016). Impact of pore topology and crystal thickness of nanosponge zeolites on the hydroconversion of ethylbenzene. *Catalysis Science & Technology*, 6(8), 2653-2662.
- [21] Mendes, P. S., Silva, J. M., Ribeiro, M. F., Daudin, A., & Bouchy, C. (2020). Synergies, cooperation and other effects: a review for hydroconversion catalysts. *Catalysis Today*, 356, 260-270.
- [22] Pahlavani Nejad, M., Etesami, N., Nasresafahani, M. (2015). Application of diffusion and mass transport coefficient in nano fluids, A review. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 14(82), 39-55, In Persian
- حضور هیدروژن غالب است، لذا محصولات ایزومر تولید شده به‌علت محدودیت‌های اشاره‌شده دچار واکنش ثانویه شده که منجر به تولید محصولات کرک می‌شوند. بنابراین منبع تولید محصولات کرک بیشتر ایزومرها هستند.
- ### مراجع
- [1] Stöcker, M. (1999). Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and mesoporous materials*, 29(1-2), 3-48.
- [2] Keil, F. J. (1999). Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and mesoporous materials*, 29(1-2), 49-66.
- [3] Wang, C., Li, B., Wang, Y., & Xie, Z. (2013). Insight into the topology effect on the diffusion of ethene and propene in zeolites: A molecular dynamics simulation study. *Journal of energy chemistry*, 22(6), 914-918.
- [4] Daneshfar, Z. (2022). Techniques for Preparation of Porous Polymer Particles: Recent Achievements. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(122), 35-51.
- [5] Schmidt, J. E., Smit, B., Chen, C. Y., Xie, D., Maesen, T. L. (2023). Toward superior hydroisomerization catalysts through thermodynamic optimization. *Acs Catalysis*, 13(10), 6710-6720.
- [6] Mendes, P. S., Silva, J. M., Ribeiro, M. F., Daudin, A., & Bouchy, C. (2020). Synergies, cooperation and other effects: a review for hydroconversion catalysts. *Catalysis Today*, 356, 260-270.
- [7] Bahrami, M., Mahmoudi, S., Hamoule, T., & Aghajani, M. (2021). Hydroconversion of n-Heptane over Bifunctional Pt-Ti-MSU/Al-Ti-MSU Catalysts in a Micro Reactor. *Petroleum Chemistry*, 61, 455-464.
- [8] Chen, S., Wojcieszak, R., Dumeignil, F., Marceau, E., & Royer, S. (2018). How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical reviews*, 118(22), 11023-11117.
- [9] Kianinia, M., Abdoli, S. M., & Shafiei, S. (2021). Estimation of Pore Size and Permeability in Porous Media Using Image Processing. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 20(116), 36-49.
- [10] Yan, M., Xu, D., Wu, B., Yang, Y., & Li, Y. (2022). Insight into the performance of different Pt/KL catalysts for n-alkane (C6-C8) aromatization: catalytic role of zeolite channels. *Catalysis Science & Technology*, 12(5), 1610-1618.
- [11] Liu, X., Wang, C., Zhou, J., Liu, C., Liu, Z., Shi, J., Wang, Y., Teng, J., & Xie, Z. (2022). Molecular transport in zeolite catalysts: depicting an integrated picture from macroscopic to microscopic scales.

- [23] Schweitzer, J. M., Rey, J., Bignaud, C., Bučko, T., Raybaud, P., Moscovici-Mirande, M., ... & Chizallet, C. (2022). Multiscale modeling as a tool for the prediction of catalytic performances: the case of n-heptane hydroconversion in a large-pore zeolite. *ACS Catalysis*, 12(2), 1068-1081.
- [24] Zaafour, Z., Bauer, D., Batôt, G., Nieto-Draghi, C., & Coasne, B. (2020). Cooperative effects dominating the thermodynamics and kinetics of surfactant adsorption in porous media: From lateral interactions to surface aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(47), 10841-10849.
- [25] Yang, K., Zhou, J., Xian, X., Zhang, C., Tian, S., Dong, Z., Fan, M., & Cai, J. (2021). Adsorption characteristics and thermodynamic analysis of CH₄ and CO₂ on continental and marine shale. *Transport in Porous Media*, 140(3), 763-788.
- [26] Oloye, F. F., McCue, A. J., & Anderson, J. A. (2016). n-Heptane hydroconversion over sulfated-zirconia-supported molybdenum carbide catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 6, 341-352.
- [27] Peyrovi, M. H., Hamoule, T., Sabour, B., & Rashidzadeh, M. (2012). Synthesis, characterization and catalytic application of bi- and trimetallic Al-HMS supported catalysts in hydroconversion of n-heptane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 986-992.
- [28] Said, S. (2018). Synthesis and functionalization of ordered mesoporous carbons supported Pt nanoparticles for hydroconversion of n-heptane. *New Journal of Chemistry*, 42(17), 14517-14529.
- [29] Agarwal, U., Rigutto, M. S., Zuidema, E., Jansen, A. P. J., Poursaeidesfahani, A., Sharma, S., ... & Vlugt, T. J. (2022). Kinetics of zeolite-catalyzed heptane hydroisomerization and hydrocracking with CBMC-modeled adsorption terms: Zeolite Beta as a large pore base case. *Journal of Catalysis*, 415, 37-50.
- [30] Hereijgers, B. P., Bleken, F., Nilsen, M. H., Svelle, S., Lillerud, K. P., Bjørgen, M., ... & Olsbye, U. (2009). Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts. *Journal of catalysis*, 264(1), 77-87.
- [31] Qiu, C., Zhao, C., Sun, X., Deng, S., Zhuang, G., Zhong, X., ... & Wang, J. G. (2019). Multiscale simulation of morphology evolution of supported Pt nanoparticles via interfacial control. *Langmuir*, 35(19), 6393-6402.
- [32] Asadinasab, M. J., & Hamoule, T. (2022). Experimental and kinetic modeling of n-heptane hydroconversion over mesoporous Pt/MSU catalyst. Effect of site activity and residence time. *Petroleum Chemistry*, 1-10.
- [33] Wei, X. (2005). Development and Characterization of Mesoporosity for ZSM-12 Zeolite (Doctoral dissertation, University of Cincinnati).
- [34] Hamoule, T., Peyrovi, M. H., Rashidzadeh, M., & Toosi, M. R. (2011). Catalytic reforming of n-heptane over Pt/Al-HMS catalysts. *Catalysis Communications*, 16(1), 234-239.
- [35] Wang, F., Di Valentin, C., & Pacchioni, G. (2012). DFT study of hydrogen adsorption on the monoclinic WO₃ (001) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(19), 10672-10679.
- [36] Offermans, W. K., Jansen, A. P. J., & Van Santen, R. A. (2006). Ammonia activation on platinum {1 1 1}: A density functional theory study. *Surface science*, 600(9), 1714-1734.
- [37] Jansen, A. P. J., & Offermans, W. K. (2005, May). Lateral interactions in o/pt (111): Density-functional theory and kinetic monte carlo. In International Conference on Computational Science and Its Applications (pp. 1020-1029). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [38] Podkolzin, S. G., Alcalá, R., de Pablo, J. J., & Dumesic, J. A. (2002). Monte Carlo simulations of reaction kinetics for ethane hydrogenolysis over Pt. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(37), 9604-9612.
- [39] Van der Wal, L. I., Oenema, J., Smulders, L. C., Samplonius, N. J., Nandpersad, K. R., Zecevic, J., & de Jong, K. P. (2021). Control and impact of metal loading heterogeneities at the nanoscale on the performance of Pt/zeolite Y catalysts for alkane hydroconversion. *ACS catalysis*, 11(7), 3842-3855.
- [40] Peyrovi, M. H., & Hamoule, T. (2012). Study of catalytic properties of Pt/Al-HMS catalysts in n-heptane hydroisomerization. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 106(1), 233-243.