

بهینه‌سازی فرایند جفت‌شدن اکسایشی متان (OCM) با کاتالیست پروسکایت و مدل‌سازی سینتیکی فرایند توسط الگوریتم ژنتیک

شهرناز مختاری (کارشناس ارشد)

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

علی وطنی (دانشیار)

نسترن رزمی فاروجی (کارشناس ارشد)

پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

وحید اسلامی‌منش (کارشناس ارشد)

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

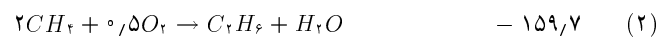
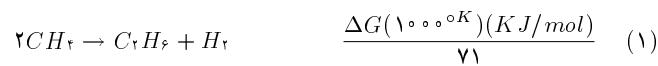
در تحقیق حاضر سینتیک فرایند جفت‌شده اکسایشی متان^۱ (OCM) در یک ریزواکنشگر بستر ثابت و با استفاده از کاتالیست پروسکایت^۲ (SnBaTiO_۳)، با خوراکی شامل متان و اکسیژن و با نسبت‌های مختلف بررسی گردید. شرایط بهینه فرایند، دمای ۷۵۰ - ۷۸۵°C، نسبت متان به اکسیژن: ۲ و سرعت فضایی گاز در دبی خوراک ۱۶۰ ml/Min^{-۱} به دست آمد. همچنین مدل‌های سینتیکی کلی این فرایند بررسی و پارامترهای بهینه آن با کمک الگوریتم ژنتیک^۳، تعیین شدند. در مقاله حاضر از میان مدل‌های سینتیکی کلی فرایند، شش مدل انتخاب و توسط الگوریتم ژنتیک در برآزش با نتایج آزمایشی به دست آمده از سیستم آزمایشگاهی در شرایط مختلف فرایندی تحلیل و پارامترهای بهینه تعیین شدند. در میان این مدل‌ها، مدل سانتاماریا با دقت بالاتری بر روی نتایج آزمایش برآزش شده است. همچنین الگوریتم لونیگ - مارکوارت نیز در تحلیل و مقایسه با الگوریتم ژنتیک مورد استفاده قرار گرفت که نتایج حاصل نشان می‌دهند در الگوریتم مذکور برخلاف الگوریتم ژنتیک، امکان گرفتار شدن در دام کمینه نسبی وجود دارد.

shahnaz.m@gmail.com
avatani@ut.ac.ir
razmi_nastaran@yahoo.com
v.eslamimanesh@ippi.ac.ir

واژگان کلیدی: الگوریتم ژنتیک، سینتیک OCM، کاتالیست پروسکایت.

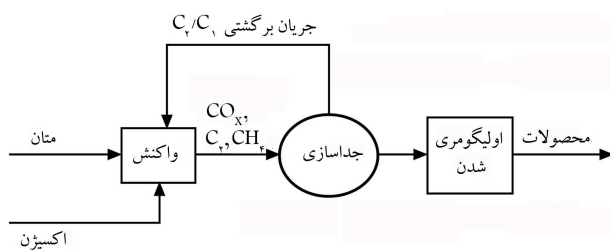
۱. مقدمه

جفت‌شدن اکسایشی متان (OCM) فرایند کاتالیستی تبدیل مستقیم به هیدروکربن‌های سنگین تر است.^[۱-۳] از آنجا که واکنش جفت‌شدن هیدروژن‌زدایی متان (واکنش ۱)، از نظر ترمودینامیکی میسر نیست، واکنش ۲ به کمک یک جسم اکسایشی با انرژی مناسب انجام خواهد گرفت.^[۴]



نحوه‌ی جفت‌شدن اکسایشی متان در شکل ۱ نشان داده شده است. این واکنش در مخلوطی از متان و اکسیژن که به وسیله‌ی گازی بی‌اثر (نظیر هلیوم) رقیق شده است، در مجاورت کاتالیزوری از اکسید فلزی انجام می‌شود. مسئله‌ی اصلی در این واکنش، رسیدن به گزینش‌پذیری بالا برای اتیلان و میزان تبدیل مناسب متان بدون ازدست رفتن آن بر اثر احتراق کامل است. در فرایند جفت‌شدن اکسایشی متان اصولاً

تاریخ: دریافت ۱۳۸۶/۹/۱۳، داوری ۱۳۸۷/۵/۸، پذیرش ۱۳۸۷/۸/۱۸.



شکل ۱. روند تبدیل متان به اتیلان در واکنش جفت‌شدن اکسایشی متان.^[۵]

دو نوع محصول به دست می‌آید: ۱. محصولات CO_x که به طور غیرگزینشی تشکیل می‌شوند؛ ۲. محصولات هیدروکربنی مانند اتان و اتیلان که معمولاً به عنوان C_۲+ (محصولات مطابوب) گزارش می‌شوند. تبدیل متان به CO_x نامطابوب است و سبب کاهش بازده واکنش می‌شود.^[۵]

در بین محصولات به دست آمده از متان، اتیلان دارای بیشترین ارزش افزوده است. اتیلان مهم‌ترین عنصر صنعت پتروشیمی است و در مقیاس وسیع به مواد میانی

دلیل یافتن معادلات سرعت واکنش برای کاتالیست و طراحی واکنش‌گر بسیار حائز اهمیت است.

برای ارائه‌ی معادله‌ی تغییرات غلظت ترکیبات مختلف برحسب زمان، واکنش‌های بنیادی مهمی که ممکن است در فاز گازی فرایند OCM انجام شود، در نظر گرفته می‌شوند. با توجه به مقالات موجود ممکن است چند صد مرحله واکنش ابتدایی، شامل حدود ۴۰ جزء مختلف، در تبدیل متان و اکسیژن انجام شود که با کمک آنالیز حساسیت سازوکار ساده‌تر می‌شود و محاسبات تعیین معادلات سینتیکی با سهولت بیشتری قابل انجام خواهد بود.^[۱۵]

در کار تجربی حاضر، با استفاده از یک کاتالیست پروسکایت بر پایه‌ی تیتانیوم در فرایند جفت‌شدن اکسایشی متان، تأثیر متغیرهای عملیاتی برگزینش‌پذیری محصولات و تبدیل مواد اولیه بررسی و شرایط عملیاتی برای تولید محصولات مطلوب C_2+ ، بهینه شدند. سپس با بررسی مدل‌های سینتیکی ارائه شده،^[۱۶-۲۱] مدلی که با داده‌های آزمایشگاهی بیشترین مطابقت را داشته انتخاب شد. در نهایت با جمع‌آوری داده‌های سینتیکی، و نیز با استفاده از الگوریتم ژنتیک و روش مارکوارت، پارامترها و ثوابت سرعت بهینه و معادلات سرعت از بین رفتن متان و تولید محصولات مطلوب و نامطلوب تعیین شدند.

۲. مطالعات آزمایشگاهی

۱.۲. مواد

خوراک ورودی به واکنش‌گر، مخلوط گاز متان با خلوص ۹۹/۹۹۵٪، نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ و اکسیژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ است. از گاز نیتروژن به‌عنوان گاز حامل استفاده می‌شود. گاز حامل که باید از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد به‌عنوان کاهنده‌ی فشار جزئی هیدروکربن‌ها عمل می‌کند. از این گاز به‌عنوان رقیق‌کننده نیز استفاده می‌شود تا میزان حرارتی که در فرایند OCM گرمازا است کنترل شود، زیرا فرایند باید در حالت دما ثابت انجام شود.

۲.۲. کاتالیست

کاتالیست مورد استفاده پروسکایت تیتانیوم ($SnBaTiO_3$) است. این کاتالیست به‌روش سرامیک^[۲۲] و در آزمایشگاه سنتز کاتالیست پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ساخته شده است و سپس در کوره‌ی با دمای $800^\circ C$ و به‌مدت ۸ ساعت آهکی شده است. پودر سفید حاصله با فشاری حدود ۶ton به قرص‌هایی با ارتفاع ۱mm و قطر ۲/۸cm تبدیل شده و در نهایت به‌صورت پودرهایی با ابعاد ۳۵-۳۰ مش بندی شدند. این پودرها در انجام آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفتند.

۳.۲. سیستم آزمایشگاهی تست واکنش‌گری

برای مطالعه‌ی تبدیل مستقیم متان به اتیلن، سازوکار، سینتیک و سرعت واکنش یک مجموعه آزمایشگاهی شامل مخازن گازهای خوراک، واکنش‌گر، دستگاه کروماتوگرافی گازی (HEWLET PACKARD-HP۶۸۹۰) و تجهیزات موسوم به کاتالیست^۲ برای انجام آزمایش‌های کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیست در برگیرنده‌ی کنترل‌کننده‌های جرمی جریان (MFC) مربوط به گازهای خوراک (N_2 ، O_2 و CH_4)، فشارسنج‌های گاز ورودی و گاز خروجی، کنترل‌کننده‌های دمای واکنش‌گر، دمای گاز ورودی و گاز خروجی و شیرهای ورودی و خروجی است. شکل ۳ شمای کاتالیست مورد استفاده در آزمون‌های سینتیکی را نشان می‌دهد.

و محصولات نهایی متعددی تبدیل می‌شود که اصلی‌ترین آنها مواد پلیمری (نظیر پلاستیک‌ها، رزین‌ها، فیبرها و الاستومرها) است. سایر محصولات مهم به‌دست آمده از اتیلن عبارت‌اند از حلال‌ها، مواد فعال سطحی، نرم‌کننده‌ها و دیرانجام‌ها. واکنش جفت‌شدن اکسایشی معمولاً در محدوده دمای $880-650^\circ C$ انجام می‌شود.^[۸-۶] به دلیل گرمای زیادی شدید این واکنش، با پیشرفت دما افزایش می‌یابد.

در سال ۱۹۸۲ برای نخستین‌بار گزارشی در باره‌ی تبدیل مستقیم متان به اتیلن از راه جفت‌شدن اکسایشی منتشر شد.^[۹] پس از آن، کارهای زیادی در زمینه‌ی کاتالیزورها و سینتیک و سازوکار جفت‌شدن اکسایشی متان بر روی این کاتالیست‌ها انجام گرفت.^[۱۰-۱۱] واکنش‌های فازگازی فرایند OCM مطابق یک سازوکار رادیکالی و شامل مراحل زیر در نظر گرفته شد^[۱۲]:

(الف) مرحله‌ی آغازی؛

(ب) تولید رادیکال متیل؛

(ج) اکسایش رادیکال‌های متیل به گونه‌های CH_2O و CH_3O ؛

(د) زوج شدن رادیکال‌های متیل برای تولید ترکیبات C_2 ؛

(ه) اکسیداسیون گونه‌های CH_2O ، CH_3O به CO و CO_2 ؛

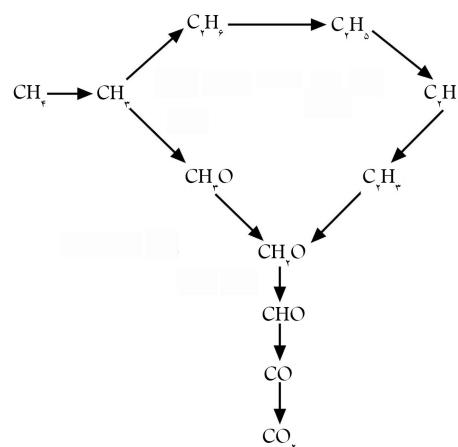
(و) هیدروژن‌زدایی از اتان و تبدیل آن به اتیلن.

برای محاسبه‌ی ثابت سرعت مرحله‌ی رفت واکنش‌ها در مدل بالا از عبارت آرنیوسی مطابق معادله‌ی ۳ استفاده می‌شود:

$$K(T) = AT^n \exp[-E_a/RT] \quad (3)$$

در تحقیق دیگری، شبکه‌ی واکنش‌های هموزن فرایند OCM به‌صورت شکل ۲ در نظر گرفته شد.^[۱۳] معادلات سرعت در این مدل نیز به‌صورت معادلات آرنیوسی فرض شده‌اند.

در تحقیق یادشده، بیشترین بازده محصولات مطلوب (حدود ۱۵/۶٪) در دمای $820^\circ C$ و با نسبت متان به اکسیژن برابر ۲/۵ به دست آمده است. همچنین بیشترین میزان نسبت اتیلن به اتان حدود ۱۳/۷ در دمای $800^\circ C$ گزارش شده است. بیشتر محققین در مورد تشکیل اتان به‌روش هیدروژن‌زدایی از متان بر روی سطح کاتالیست، و سپس جفت‌شدن رادیکال‌های متیل در فاز گازی اتفاق نظر دارند.^[۱۴] به همین



شکل ۲. واکنش‌های فرایند جفت‌شدن اکسایشی متان (OCM).^[۱۳]

به کمک یک فاز متحرک و یک فاز ساکن در ستون جداسازی می شود؛ مقدار و نوع هر جزء گازی توسط پیک هایی که به رایانه ی متصل به GC نشان می دهد، مشخص می شود. این دستگاه دارای دو ستون آنالیز است که با پرکننده های غربال مولکولی 50° به طول ۳ متر برای جداسازی CO_2 ، CH_4 و O_2 ستون HP-plot Q به طول ۵ متر برای جداسازی CO_2 ، C_2H_6 و C_2H_4 تهیه شده اند.

۳. بررسی و تحلیل نتایج آزمایشات

پس از آماده سازی واکنش گر، مقدار مورد نظر از کاتالیست آهکی شده و آماده شده داخل واکنش گر ریخته می شود. مخلوط گاز خوراک شامل متان، نیتروژن و اکسیژن است. خوراک ورودی با دبی های متفاوت $120-280 \text{ ml/min}$ با نسبت های مشخصی از CH_4/O_2 داخل واکنش گر پر شده از کاتالیست فرستاده می شود. واکنش OCM در فشار اتمسفریک و در محدوده دمای $725-785^{\circ}C$ صورت می گیرد.

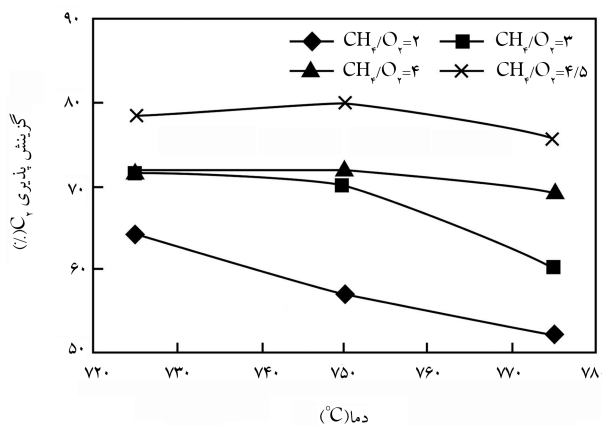
۱.۳. بررسی عوامل تأثیرگذار در سازوکار و سینتیک واکنش

مهم ترین متغیرهای عملیاتی عبارتند از:

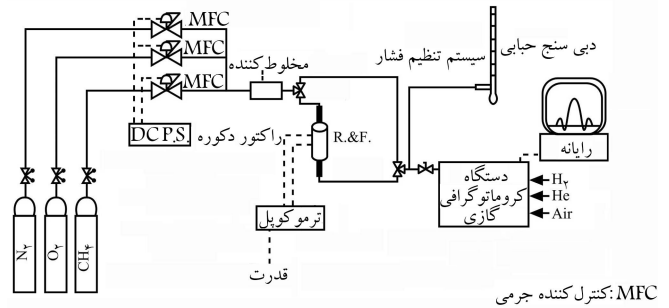
۱. نسبت مولی متان به اکسیژن در خوراک (غلظت اجزاء)؛
۲. درجه حرارت؛
۳. سرعت فضایی جریان گاز (GHSV)؛

۱.۱.۳. تأثیر نسبت مولی متان به اکسیژن در خوراک

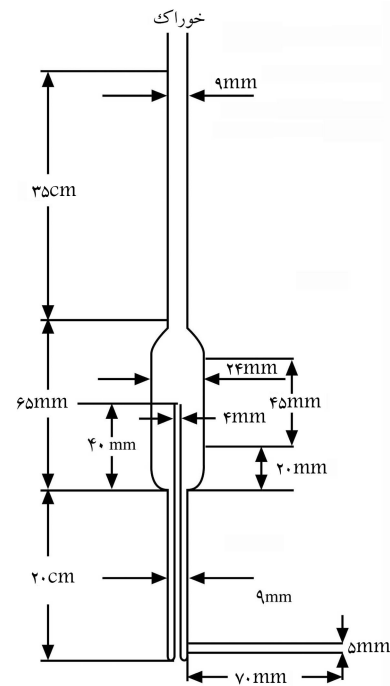
با افزایش نسبت متان به اکسیژن در خوراک، گزینش پذیری محصولات مطلوب^۷ افزایش یافته و میزان درصد تبدیل^۸ کاهش می یابد (شکل های ۵ و ۶). نتایج تجربی نشان می دهند افزایش نسبت متان به اکسیژن باعث کم شدن عامل فعال سازی متان (یعنی اکسیژن) و در نهایت کاهش میزان تبدیل متان می شود؛ بیشترین اثر این کاهش بر انجام واکنش های احتراق مشاهده شده است. از طرفی هرچه نسبت متان به اکسیژن افزایش می یابد، به دلیل کمبود اکسیژن میزان CO_2 و CO کم می شود؛ لذا این امر گزینش پذیری محصولات مطلوب را افزایش می دهد. چون کاهش تبدیل



شکل ۵. تأثیر نسبت متان به اکسیژن بر میزان گزینش پذیری محصولات مطلوب در دبی 160 ml/min و $GHSV=100 \text{ min}^{-1}$.



شکل ۳. شمای کاتالیست مورد استفاده در آزمون های سینتیکی.

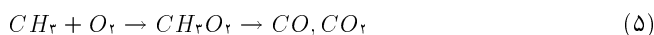
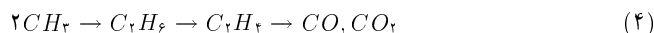


شکل ۴. مشخصات واکنش گر مورد استفاده برای آزمایشات OCM.

سینتیک واکنش جفت شدن اکسایشی متان در یک ریزواکنش گر بستر ثابت^۵ با قطر داخلی ۹ mm از جنس کوارتز انجام شد. در شکل ۴ ابعاد دقیق و شمای کلی واکنش گر مورد استفاده نشان داده شده است. در این واکنش گر کاتالیست پروسکایت با شکل، اندازه، ترکیب و مقدار مناسب بر بستری از کوارتز خرد شده قرار می گیرد و مخلوط گازهای واکنش گر از خلال آن می گذرد. تفاوت قطر موجود در واکنش گر در ناحیه ی بستر کاتالیزور و کوارتز به دلیل افزایش سرعت عبوری گاز و کاهش زمان اقامت محصولات در ناحیه ی پایین محل بستر کاتالیزور است. به این ترتیب، از تبدیل محصولات مطلوب به محصولات جانبی جلوگیری می شود. برای تأمین دمای واکنش، واکنش گر را در یک کوره ی استوانه یی قرار می دهند. برای اندازه گیری و کنترل دمای بستر کاتالیست نیز از یک ترموکوپل استفاده می کنند. ترموکوپل داخل واکنش گر دقیقاً در ناحیه ی پر شده از کاتالیست قرار گرفته و به کنترل کننده ی کوره متصل می شود.

جریان خروجی از واکنش گر (CH_4 ، C_2H_6 ، C_2H_4 ، CO ، CO_2 ، O_2 ، N_2 ، H_2O) پس از حذف آب به وسیله ی مبرد، و نیز ورود به دستگاه کروماتوگرافی گازی، مورد آنالیز قرار می گیرد. در کروماتوگرافی گازی اجزاء مختلف یک نمونه ی گازی

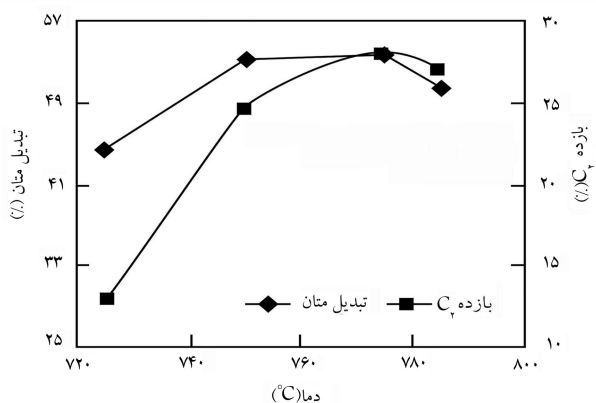
CH_2 متناسب است.



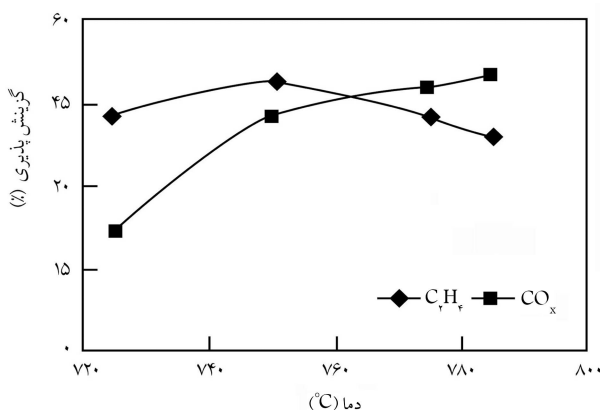
دماهای بالا رادیکال‌های متیل بیشتری را برای تشکیل C_2 تولید می‌کند و گزینش‌پذیری زیاد می‌شود. این روند افزایش تا دمای $750^\circ C$ ادامه می‌یابد و از آن به بعد به علت اکسایش بیشتر C_2 به CO و CO_2 ، گزینش‌پذیری C_2 کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی افزایش تبدیل متان و هیدروکربن‌های دیگر به اکسیدهای کربن است. احتمالاً در این دماها پایداری اکسیدهای کربن بیشتر از اتیلن است.

۳.۱.۳. تأثیر سرعت فضایی گاز (GHSV) بر پارامترهای مؤثر

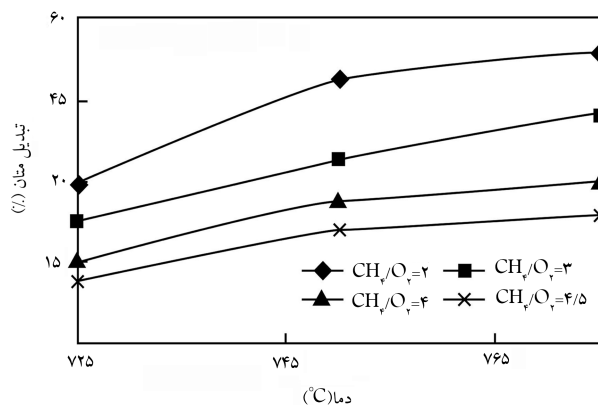
سرعت فضایی گاز با زمان اقامت رابطه‌ی عکس دارد. زمان اقامت که توسط جریان کل کنترل می‌شود، تأثیر مهمی بر تبدیل، گزینش‌پذیری و بازده محصولات دارد. افزایش زمان اقامت باعث کاهش گزینش‌پذیری CO و CO_2 و افزایش گزینش‌پذیری محصولات مطلوب می‌شود (شکل ۱۰)؛ زیرا با توجه به ثابت‌بودن جرم کاتالیست مصرفی و رو به کاهش بودن دبی ورودی، حضور کاتالیست به میزان کافی سبب سهولت انجام فرایند، افزایش گزینش‌پذیری محصولات C_2 و نهایتاً افزایش بازده می‌شود. نتایج تجربی نشان می‌دهد که زمان کوتاه منجر به گزینش‌پذیری کم C_2+ می‌شود.



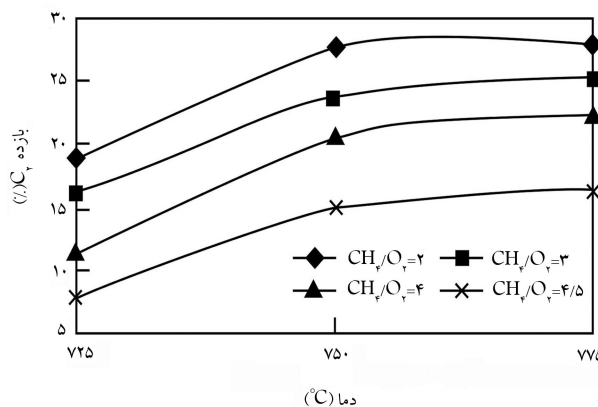
شکل ۸. تأثیر دما بر بازده محصولات مطلوب و درصد تبدیل متان در دبی $GHSV=100 \text{ min}^{-1}$ و 160 ml/min .



شکل ۹. تأثیر دما بر میزان گزینش‌پذیری محصولات در دبی ورودی 160 ml/min ، $GHSV=100 \text{ min}^{-1}$ و $CH_2/O_2=2$.



شکل ۶. تأثیر نسبت متان به اکسیژن بر میزان درصد تبدیل متان در دبی $GHSV=100 \text{ min}^{-1}$ و 160 ml/min .



شکل ۷. تأثیر نسبت متان به اکسیژن بر بازده C_2 در دبی 160 ml/min و $GHSV=100 \text{ min}^{-1}$.

متان شدیدتر از افزایش گزینش‌پذیری محصولات C_2+ است، با افزایش CH_2/O_2 بازده^۹ کاهش می‌یابد (شکل ۷).

۳.۱.۳. تأثیر دما بر پارامترهای مؤثر فرایند OCM

شکل ۸ تأثیر دما بر بازده محصولات مطلوب در نسبت‌های متفاوت از متان به اکسیژن را در دبی 160 ml/min نشان می‌دهد.

چنان که در شکل ۸ دیده می‌شود بازده محصولات مطلوب با افزایش دما افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دما تا $775^\circ C$ سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه نمودار بازده سیر صعودی خواهد داشت و سپس از یک نقطه‌ی بیشینه می‌گذرد. دلیل این امر را می‌توان نزدیک شدن به نقطه‌ی آهکی شدن کاتالیست پروسکایت بر پایه‌ی تیتانیم در دماهای بالای $775^\circ C$ عنوان کرد. محدوده‌ی دمایی بهینه برای به دست آوردن بازده مناسب $750^\circ C - 775^\circ C$ است. زیرا در این محدوده تبدیل متان و اکسیژن به بیشترین مقدار خود می‌رسد. در توجیه این اثر می‌توان عنوان کرد که مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت در تبدیل متان، مرحله‌ی جدا کردن اولین هیدروژن از آن است و با افزایش دما انرژی لازم برای این عمل فراهم می‌شود. در این محدوده‌ی دمایی، پایداری اتیلن بیشتر از هیدروکربن‌های دیگر است. مطابق شکل ۹ گزینش‌پذیری اتیلن با افزایش دما افزایش می‌یابد؛ این افزایش را می‌توان چنین توجیه کرد: واکنش‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند که تشکیل ترکیبات C_2 متناسب با مربع غلظت CH_2 است، اما مقدار CO و CO_2 با درجه‌ی کم‌تری از غلظت

نظر می‌رسد که چنین فرضی در میزان‌های تبدیل کم یا واکنش‌گرهای کوچک کم عمق صادق است. مثلاً در مورد واکنش‌های کند، حتی اگر در واکنش‌گرهای بزرگ هم انجام بگیرد یا واکنش‌های درجه صفر که با تغییرات زیاد ترکیب نسبی مواد نیز همراه باشد، فرض مذکور صدق می‌کند. برای هر آزمایش در یک واکنش‌گر دیفرانسیلی، معادله‌ی عملکرد جریان قالبی به صورت معادله‌ی ۶ خواهد بود:

$$\frac{w}{F_{A_1}} = \int_{x_{A_1, in}}^{x_{A_1, out}} \frac{-dx_A}{-r_A} = \frac{x_{A_1, in} - x_{A_1, out}}{(-r_A)_{av}} \quad (6)$$

اگر تغییرات سرعت واکنش در داخل واکنش‌گر به اندازه‌ی زیاد باشد که اعمال تغییرات در روش مطالعه‌ی واکنش الزامی باشد فرض واکنش‌گر انتگرالی صدق می‌کند. چنین نوساناتی معمولاً هنگامی مشاهده می‌شود که ترکیب نسبی سیال ترکیب‌شونده در هنگام عبور از واکنش‌گر تغییرات زیادی داشته باشد. در واکنش‌گر انتگرالی به منظور به دست آوردن سرعت مصرف باید ابتدا نمودار درصد تبدیل متان برحسب w/F_{A_1} رسم شود؛ سپس با عبور بهترین منحنی و تعیین شیب مماس در هر نقطه، سرعت واکنش به ازاء هر x_A براساس رابطه‌ی ۷ به دست می‌آید.

$$-r_A = dx_A/d(w/F_{A_1}) \quad (7)$$

به این ترتیب از هر آزمایش مقداری برای سرعت واکنش به‌ازای انتگرال غلظت واکنش‌گرها در داخل واکنش‌گر حاصل می‌شود. [۱۸] مدل‌های سینتیکی کلی که برای تطابق با داده‌های آزمایشگاهی در نظر گرفته شده‌اند، شامل ۶ مدل هستند:

۱. مدل گریتس [۱۶]
۲. مدل سانتاماریا [۱۷]
۳. مدل چنگ و شوا [۱۸]
۴. مدل توانی [۱۹]
۵. مدل ماریا تری‌کوا [۲۰]
۶. مدل لانگیل [۲۱]

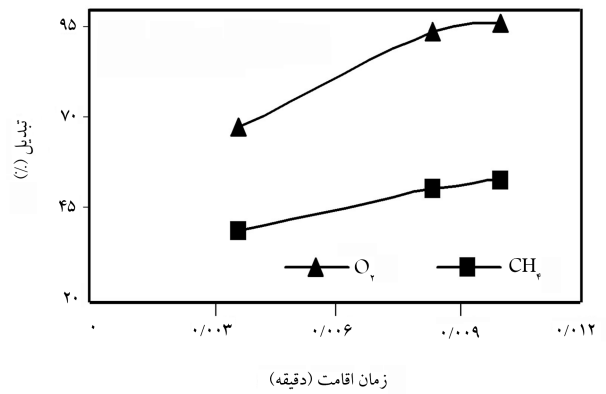
واکنش‌های فازگازی فرایند OCM طبق یک سازوکار رادیکالی صورت می‌گیرد که شامل تعداد زیادی واکنش‌های ابتدایی است. در این تحقیق مدل‌های سینتیکی فرایند را به صورت متمرکز، و مشتمل بر سرعت مصرف متان، سرعت تولید محصولات مطلوب C_{2+} و محصولات نامطلوب CO_x مطابق جدول ۱ در نظر می‌گیرند. در این تحقیق به منظور تطابق نتایج آزمایشگاهی با مدل‌های سینتیکی فرایند OCM از بهینه‌سازی با روش‌های عددی مختلف، از جمله روش مارکوارت و الگوریتم ژنتیک، استفاده شده است.

۱.۲.۳ روش مارکوارت

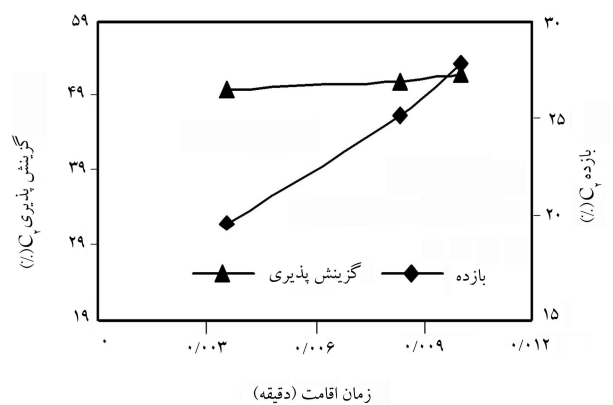
روش مارکوارت یکی از روش‌های بهینه‌سازی، تحلیل غیرخطی حداقل مجموع مربعات است که در حل مسائل غیر خطی کاربرد دارد. برای بهینه‌سازی به این روش که از دستور lsqcurvefit در نرم‌افزار Matlab استفاده می‌کند، یک حدس اولیه (x_0) مورد نیاز است. پارامتری که میزان خطا به وسیله‌ی آن نشان داده می‌شود مقدار باقی‌مانده ϵ است که به اختصار می‌توان آن را چنین تعریف کرد:

$$\text{مقدار باقی‌مانده} = \text{مقدار محاسبه شده} - \text{مقدار واقعی} \quad (8)$$

بدیهی است هرچه میزان باقی‌مانده کم‌تر باشد، به دقت متغیرهای بهینه‌شده بیشتر می‌توان اطمینان کرد. این روش نسبت به حدس‌های اولیه حساس است و ممکن است در دام مقادیر بهینه‌ی محلی همگرا شود.



شکل ۱۰. تأثیر زمان اقامت بر درصد تبدیل متان و اکسیژن در $CH_4/O_2=2$ و $T=775^\circ C$



شکل ۱۱. تأثیر زمان اقامت بر گزینش پذیری و بازده محصولات در $CH_4/O_2=2$ و $T=775^\circ C$

می‌شود. افزایش زمان اقامت به دلیل ایجاد فضای مناسب برای اکسایش، سبب افزایش درصد تبدیل متان و بازده محصولات مطلوب می‌شود (شکل ۱۱). با توجه به انجام فرایند در شرایط عملیاتی مختلف، بیشترین میزان بازده محصولات مطلوب C_2 (۲۷/۹۹٪) با تنظیم متغیرهای عملیاتی به شرح زیر حاصل شد:

محدوده‌ی دمایی: $750-775^\circ C$

نسبت متان به اکسیژن: ۲

سرعت فضایی گاز در دبی خوراک 160 ml/min : 100 min^{-1}

۲.۳ روش‌های تجربی به دست آوردن سرعت واکنش

روش تجربی مطالعه‌ی واکنش کاتالیستی معمولاً شامل اندازه‌گیری میزان تبدیل‌گازی است که از یک بستر کاتالیست جامد به‌طور مداوم عبور می‌کند. از هر نوع جریان به شرط معلوم بودن آن می‌توان استفاده کرد. در غیراین صورت سرعت واکنش قابل محاسبه نخواهد بود. حتی می‌توان از واکنش‌گرهای ناپیوسته نیز برای به دست آوردن سرعت واکنش بهره جست. واکنش‌گرهایی که می‌توان از آنها برای انجام این هدف بهره‌گرفت عبارت‌اند از واکنش‌گر دیفرانسیلی و واکنش‌گر انتگرالی.

واکنش‌گر دیفرانسیلی جاری با فرض ثابت بودن سرعت واکنش در تمام نقاط داخل آن مشخص می‌شود. با توجه به این که سرعت واکنش تابع غلظت است به

جدول ۱. معادله‌های سرعت پیشنهادی برای سینتیک کلی فرایند OCM.

نام مدل	سرعت تولید محصولات مطلوب (C _{T+})	سرعت تولید محصولات نامطلوب (COx)	سرعت مصرف متان
سانتا ماریا	$(5/367 \times 10^4) \exp(-26100/T)$ $C_{CH_4}^{1/4} \cdot C_{O_2}^{3/4} \cdot T^{2/82} +$ $(1/464 \times 10^4) \exp(-26200/T)$ $C_{CH_4}^{1/8} \cdot C_{O_2}^{1/2} \cdot T^{3/8}$	$(1/29 \times 10^9) \exp(-36100/T)$ $C_{CH_4}^{5/2} \cdot C_{O_2}^{3/2} \cdot T^{2/23} +$ $0/622 \exp(-14900/T)$ $C_{CH_4}^{5/2} \cdot C_{O_2}^{3/2} \cdot T^{2/28}$	$(7/607 \times 10^5) \exp(-27600/T)$ $C_{CH_4}^{1/2} \cdot C_{O_2}^{1/2} \cdot T^{3/9}$
توانی	$K_j P_{CH_4}^{m_i} \cdot C_{O_2}^{n_j}$	$K_j P_{CH_4}^{m_i} \cdot C_{O_2}^{n_j}$	$K_j P_{CH_4}^{m_i} \cdot C_{O_2}^{n_j}$
لانگیل	$\frac{K_d \cdot P_{O_2}^{1/201}}{16}$ $\left(\left(1 + \frac{\lambda K_T (C_P/C_T) P_{CH_4}}{K_T \cdot P_{O_2}^{1/201}} \right)^{\delta} - 1 \right)$ $- \lambda S_o K_f (C_P/C_T) P_{C_T}$ $+ 16 S_o K_f (C_P/C_T) P_{C_T}$	$\frac{K_d \cdot P_{O_2}^{1/201}}{4}$ $\left(\left(1 + \frac{\lambda K_T (C_P/C_T) P_{CH_4}}{K_T \cdot P_{O_2}^{1/201}} \right)^{\delta} - 1 \right)$ $+ 16 S_o K_f (C_P/C_T) P_{C_T}$	$-\lambda \left(\frac{K_d \cdot P_{O_2}^{1/201}}{16} \right)$ $\left(\left(1 + \frac{\lambda K_T (C_P/C_T) P_{CH_4}}{K_T \cdot P_{O_2}^{1/201}} \right)^{\delta} - 1 \right)$ $- \lambda S_o K_f (C_P/C_T) P_{C_T}$ $\left(\left(1 + \frac{\lambda K_T (C_P/C_T) P_{CH_4}}{K_T \cdot P_{O_2}^{1/201}} \right)^{\delta} - 1 \right)$
جنگ و شوا	$1 \times 10^{-4} \exp(-722/T) \cdot C_{CH_4}^{1/2} \cdot C_{O_2} +$ $0/15 \exp(-6134/T) \cdot C_{CH_4}^{1/2} \cdot C_{O_2}^{1/2} +$ $1 \times 10^{-16} \exp(-26461/T) \cdot C_{CH_4}^{1/8} \cdot C_{O_2}^{1/2}$	$1 \times 10^{-4} \exp(-722/T) \cdot C_{CH_4}^{1/2} \cdot C_{O_2} +$ $0/15 \exp(-6134/T) \cdot C_{CH_4}^{1/2} \cdot C_{O_2}^{1/2} +$	$0/15 \exp(-6134/T) \cdot C_{CH_4}^{1/2} \cdot C_{O_2}^{1/2} +$ $2 \cdot (0/16 \exp(-11908/T) \cdot C_{CH_4}^{1/2} \cdot C_{O_2}^{1/2})$
گریس	$0/16 \exp(-100/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2} +$ $0/2 \exp(-150/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$	$0/2 \exp(-70/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2} +$ $0/2 \exp(-150/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$	$0/16 \exp(-100/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2} +$ $0/2 \exp(-150/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$
ماریا تری کوا	$3/54 \times 10^8 \exp(-39800/RT) P_{CH_4}$	$7/9 \times 10^6 \exp(-27661/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2} +$ $2 \times 3/54 \times 10^8 \exp(-39768/RT) P_{CH_4}$	$7/9 \times 10^6 \exp(-27661/RT) P_{CH_4}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2} +$ $2 \times 3/54 \times 10^8 \exp(-39768/RT) P_{CH_4}$

۲.۲.۳. روش ژنتیک

د) ایجاد یک سری تغییرات تصادفی برای تولید اعضای جدید^{۱۸} از اعضای قبلی^{۱۹}؛

ه) جانشین کردن اعضا به همراه اعضای جدید، برای ایجاد یک نسل جدید.

۳. تا رسیدن به هدف با وجود خطای اندک، مراحل فوق تکرار می‌شود.^[۲۵]

حداقل مجموع مربعات و میزان قدر مطلق انحراف متوسط در روش فوق طبق معادله‌های ۹ و ۱۰ محاسبه می‌شود:

$$\psi_{min} = \sum_{i=1}^n |r_{exp,i} - r_{model,i}| \quad (9)$$

$$AARD_{y_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_{iEXP} - y_{iMODEL}}{y_{iEXP}} \right| \quad (10)$$

از آنجا که روش مارکوارت به حدس اولیه بسیار وابسته است و در صورت غیر خطی بودن مدل ممکن است در دام مقادیر بهینه‌ی محلی همگرا شود، به منظور تطابق داده‌های تجربی با مدل‌های موجود از روش الگوریتم ژنتیک استفاده شده و مدل مطلوب انتخاب شده است که نتایج آن در جدول ۲ مشاهده می‌شود.

چنان که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، حداقل مجموع مربعات و قدر مطلق انحراف متوسط بازده محصولات و درصد تبدیل متان در مدل سانتاماریا نسبت به مدل‌های دیگر کم‌ترین مقدار است. مدل توانی بعد از این مدل دارای نتایج مطلوب‌تری نسبت به بقیه‌ی مدل‌هاست.

در نمودارهای ۱۲ تا ۱۵ نتایج تطابق داده‌های تجربی و مدل انتخابی در روش ژنتیک مقادیر درصد تبدیل، سرعت متان، راندمان و گزینش‌پذیری محصولات مطلوب در دماهای مختلف آمده است. چنان که مشاهده می‌شود بیشینه خطای درصد گزینش‌پذیری محصولات مطلوب حاصل از مدل‌سازی و نتایج تجربی ۱۵٪±، برای

برای بهینه‌سازی به روش ژنتیک در نرم‌افزار Matlab از دستور GA استفاده می‌شود. در این روش در نظر گرفتن حدس اولیه ضروری نیست و همین امر از جمله خصوصیات است که این روش را بر سایر روش‌ها ارجح می‌سازد. البته در این روش تعیین حد بالا^{۱۱} و حد پایین^{۱۲} ضرورت دارد. از آنجا که نحوه‌ی عملکرد بهینه‌سازی در این روش ساختار تقریباً متفاوتی نسبت به سایر روش‌ها دارد، شرح مختصری از پارامترهای مورد استفاده در آن مفید خواهد بود:

تابع هدف^{۱۳}: تابعی است که بهینه‌کردن آن مورد هدف است.

Individual: هر نقطه‌ی که توسط آن مقدار تابع هدف مشخص می‌شود.

جمعیت^{۱۴}: ردیفی از نقاط (individuals) که تعداد آنها با تعداد متغیرهایی که باید بهینه شود (n) یکسان است. حال اگر اندازه جمعیت^{۱۵} (m) نیز معین باشد، یک ماتریس حاوی n سطر و m ستون به دست می‌آید.

نسل جدید^{۱۶}: در هر تکرار^{۱۷} یک سری محاسبات بر روی جمعیت صورت گرفته و یک جمعیت جدید حاصل می‌شود. با ایجاد هر جمعیت جدید، یک نسل جدید وجود خواهد داشت.^[۲۳،۲۴]

ویژگی‌های الگوریتم ژنتیک عبارت است از:

۱. این روش از این قابلیت برخوردار است که بدون حدس اولیه، کار خود را با حدس اولیه‌ی تصادفی که در محدوده پارامتر جمعیت است آغاز کند.

۲. در هر مرحله، از داده‌های (individuals) همان نسل استفاده شده و یک نسل جدید حاصل می‌شود. نحوه‌ی عملکرد در این مرحله چنین است:

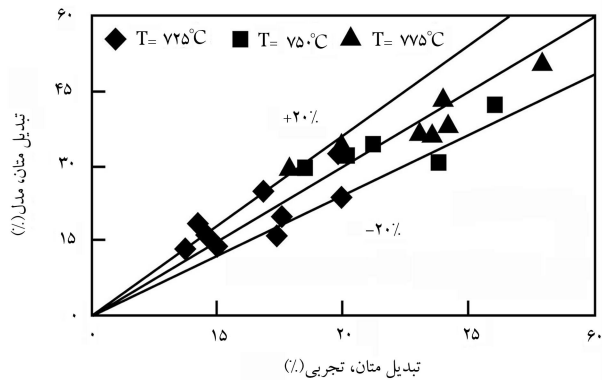
الف) محاسبه‌ی ارزش هر عضو از جمعیت توسط تابع هدف؛

ب) مقایسه‌ی ارزش هر عضو؛

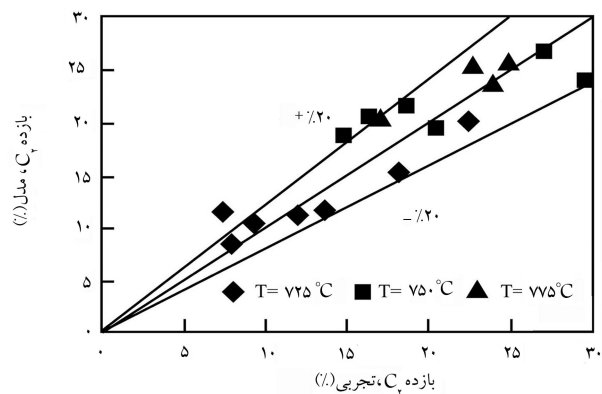
ج) مرتب‌کردن اعضا بر اساس ارزش آنها؛

مقادیر لگاریتم رابطه‌ی سرعت و عکس دمای مطابق استفاده شده است. ضرایب رگرسیون (r) نیز در هر مورد درج شده است. چنان که مشاهده می‌شود ضرایب رگرسیون حدود ۱ بوده که نشان‌گر هم‌بستگی خوب داده‌های تجربی در پیروی از مدل لگاریتم خطی است.

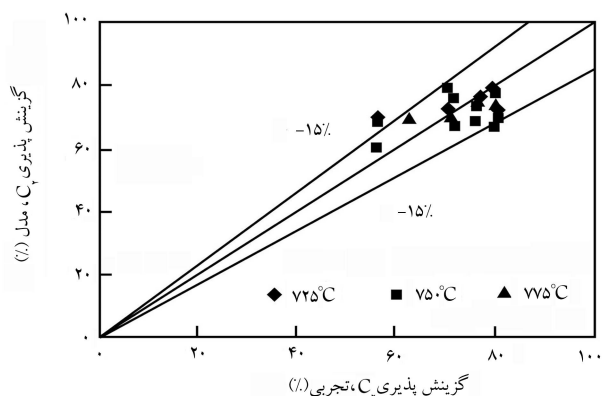
$$K_i = K_{oi} \times \exp(-E_i/RT) \quad (14)$$



شکل ۱۲. مقایسه‌ی درصد تبدیل متان حاصل از مدل‌سازی با مقادیر تجربی مدل سانتاماریا در دماهای مختلف.



شکل ۱۳. مقایسه‌ی بازده محصولات C_2 حاصل از مدل‌سازی با مقادیر تجربی مدل سانتاماریا در دماهای مختلف.



شکل ۱۴. مقایسه‌ی گزینه پذیرش محصولات C_2 حاصل از مدل‌سازی با مقادیر تجربی مدل سانتاماریا در دماهای مختلف.

جدول ۲. مقایسه مدل‌های سینتیکی در تطابق با داده‌های آزمایشگاهی در دمای $725^\circ C$.

مدل سینتیکی	حداقل مجموع مربعات ψ_{min} (mol/gr.min) ^۲	انحراف متوسط بازده محصولات مطلوب	انحراف متوسط درصد تبدیل متان
سانتاماریا	5.11×10^{-8}	۰٫۸۹	۰٫۶۹
توانی	2.41×10^{-7}	۰٫۲۴	۰٫۱۸
لانگیل	1.6×10^{-7}	۰٫۵۷	۰٫۱۹
چنگ و شوا	2.4×10^{-7}	۰٫۳۹۴	۰٫۳۸۸
گریتس	1.22×10^{-7}	۰٫۶۷	۰٫۷۳
ماریا تری کوا	9.6×10^{-7}	۰٫۹۹۶	۰٫۹۹۴

جدول ۳. پارامترهای الگوریتم ژنتیک در مدل سانتاماریا در دمای $725^\circ C$.

مدل	پارامترها	حد پایین (lower bound)		حد بالا (upper bound)		حداقل مجموع مربعات $\psi_{min} = 5.11 \times 10^{-8}$	تعداد نسل: ۱۰۰۰۰
		حداقل	حداکثر	حداقل	حداکثر		
مدل سانتاماریا	$K_1 \times 10^4$	۰	۱۰	۰	۱۰	۰٫۸۳	۰٫۶۰۰۱
	$K_2 \times 10^4$	۰	۱۰	۰	۱۰	۰٫۰۸	۰٫۶۰۰۱
	$K_3 \times 10^4$	۰	۱۰	۰	۱۰	۹٫۴	۰٫۶۰۰۱
	$K_4 \times 10^4$	۰	۱۰	۰	۱۰	۰٫۱۹	۰٫۶۰۰۱
	$K_5 \times 10^4$	۰	۱۰	۰	۱۰	۰٫۴۴	۰٫۶۰۰۱
	a	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۷۱		
	b	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۹۶		
	c	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۰۶		
	d	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۹۴		
	e	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۸۴		
	f	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۳۵		
	g	-۱	۵	۰٫۱	۱٫۵۷		
h	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۱۸			
i	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۲۷			
j	-۱	۵	۰٫۱	۰٫۲۸			

واحد K: $(\text{mol}/(\text{gr} \cdot \text{min})) \cdot (\text{atm})^{m+n}$
 $m = a, c, e, g, i$
 $n = b, d, f, h, j$

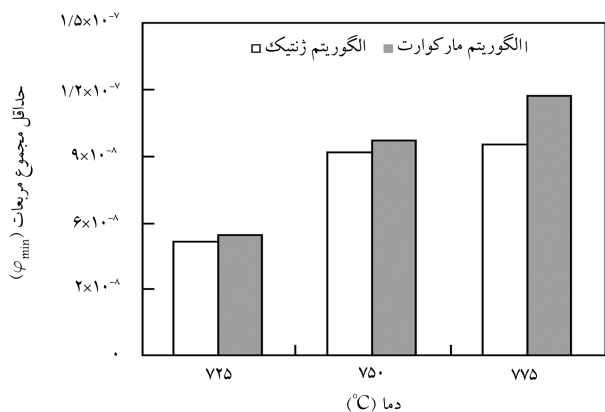
درصد تبدیل متان، بازده محصولات مطلوب و سرعت مصرف متان $\pm 20\%$ است. در جدول ۳ پارامترهای الگوریتم ژنتیک، و در جدول ۴ مقادیر بهینه‌ی ثابت سرعت برای مدل سانتاماریا براساس معادلات ۱۱ تا ۱۳ ارائه شده است:

$$-r_{CH_4} = K_1 (P_{CH_4}^a \times p_{O_2}^b) \quad (11)$$

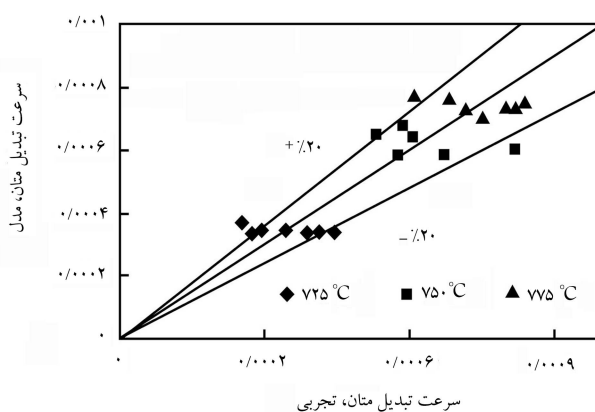
$$r_{CO_X} = K_2 (P_{CH_4}^c \times p_{O_2}^d) + K_3 (P_{CH_4}^e \times p_{O_2}^f) \quad (12)$$

$$r_{C_2} = K_4 (P_{CH_4}^g \times p_{O_2}^h) + K_5 (P_{CH_4}^i \times p_{O_2}^j) \quad (13)$$

ثابت‌های سینتیکی برای معادلات سرعت در جدول ۵ ارائه شده است. برای محاسبه‌ی ثابت سرعت و مقادیر انرژی فعالیت در رابطه‌ی ۱۴ از رگرسیون خطی بین



شکل ۱۶. مقایسه میزان خطای حداقل در مدل سانتاماریا با روش های LM و GA در سه دمای مختلف.



شکل ۱۵. مقایسه‌ی سرعت مصرف متان حاصل از مدل سازی با مقادیر تجربی مدل سانتاماریا در دماهای مختلف.

جدول ۴. مقادیر ثابت سرعت مدل سانتاماریا در دماهای مختلف.

775° C	750° C	725° C	$K \times 10^4$ $mol/(gr.min).(atm)^{(m+n)}$
0.761	0.382	0.083	K_1
0.071	0.022	0.008	K_2
39.8	16.6	9.4	K_3
1	0.46	0.19	K_4
0.369	0.096	0.044	K_5

جدول ۵. ثابت سینتیکی معادلات سرعت مدل سانتاماریا.

ضرائب رگرسیون	ثابت سرعت $mol/(gr.min).(atm)^{(m+n)}$	انرژی فعال سازی (kJ/mol)	
		$K_{0,i}$	E_i
0.96	2.23×10^{15}	$K_{0,1}$	E_1
			386.8
0.996	2.16×10^{13}	$K_{0,2}$	E_2
			446.2
0.981	2.057×10^{10}	$K_{0,3}$	E_3
			165.4
0.999	1.059×10^{10}	$K_{0,4}$	E_4
			284.7
0.973	1.2×10^{14}	$K_{0,5}$	E_5
			230

از حدس مناسب اولیه، امکان رسیدن به اپتیمم مطلق وجود نداشت. با رعایت نکته فوق پارامترهای حاصل از روش کلاسیک LM نیز با دقت قابل قبولی نسبت به روش GA حاصل شده‌اند. اگرچه زمان سپری شده الگوریتم LM از سرعت‌های بالاتری برخوردار است، ولی استفاده از این الگوریتم هنگامی توصیه می‌شود که حدس‌های مناسب انتخاب شوند تا در دام اپتیمم نسبی گرفتار نشود و این امر مستلزم داشتن اطلاعات از محدوده پارامترهای سینتیکی است.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق به منظور بررسی سینتیک فرایند OCM از یک سیستم کاتالیزور و کاتالیزور پروسکایت $SnBaTiO_2$ استفاده شد و فرایند تحت شرایط عملیاتی مختلف دمایی ($725-775^\circ C$)، نسبت متان به اکسیژن متفاوت (۲-۴/۵) و در دبی‌های مختلف خوراک ورودی ($12-28 ml/min$) بررسی شده و شرایط بهینه برای به دست آوردن محصولات مطلوب C_{2+} حاصل شده است. به طور کلی تبدیل متان با افزایش دما، زمان اقامت، غلظت اکسیژن (یا نسبت اکسیژن به متان) زیاد می‌شود. راندمان محصولات دوکربنی نیز با کاهش نسبت متان به اکسیژن و افزایش زمان اقامت افزایش می‌یابد و با افزایش دما از نقطه‌ی بیشینه عبور می‌کند. در تحقیق حاضر همچنین مدل سازی سینتیکی کلی فرایند، توسط الگوریتم ژنتیک انجام شد و کاربرد مؤثر این روش در تعیین پارامترهای بهینه‌ی معادله‌ی سرعت واکنش‌ها ارائه شد. با تطبیق نتایج آزمایشگاهی در شرایط عملیاتی مختلف، بهترین مدل سینتیکی - مدل سانتاماریا - انتخاب شد و پارامترهای آن با روش الگوریتم ژنتیک بهینه شد. بیشینه‌خطای درصد تبدیل متان و بازده محصولات مطلوب حاصل از مدل سازی و نتایج تجربی $\pm 2\%$ و برای بازده محصولات نامطلوب $\pm 25\%$ است. با توجه به انجام واکنش در دماهای مختلف، پارامترهای آرنیوسی معادلات سرعت این مدل با استفاده از رگرسیون خطی بین مقادیر لگاریتم رابطه‌ی سرعت و عکس دمایی مطلق، با دقت خوبی تعیین شدند.

همچنین با استفاده از الگوریتم مارکوارت و مقایسه‌ی نتایج با الگوریتم ژنتیک نشان داده شد که در الگوریتم ژنتیک تابعیت زیادی به حدس اولیه وجود ندارد، اما سرعت هم‌گرایی آن تا حدودی کم‌تر است. از طرفی امکان به دام افتادن در کمینه‌ی نسبی در الگوریتم مارکوارت وجود دارد که این امر در الگوریتم ژنتیک به چشم نمی‌خورد.

به منظور مقایسه‌ی روش الگوریتم ژنتیک (GA) و روش کلاسیک مارکوارت (LM) از نظر دقت و صحت نتایج در این مرحله، پس از دریافت حدس مناسب توسط GA با کمک الگوریتم LM سعی شد نتایج تجربی و معادلات مدل سانتاماریا مقایسه شوند که در شکل ۱۶ نتایج این مقایسه در سه دمای مختلف آمده است. لازم به ذکر است که در روش LM برای مدل ارائه شده، در صورت عدم استفاده

فهرست علائم

ΔG : اختلاف انرژی آزاد گیبس (kJ/mol)	φ_{min} : حداقل مجموع مربعات خطا $(\text{mol/gr.min})^2$
GHSV: سرعت فضایی جریان گاز (min^{-1})	AARD: میزان قدر مطلق انحراف متوسط
$X_{i,in}$: جزء مولی ورودی جزء i	K_i : ثابت سرعت واکنش i , $(\frac{\text{mol}}{(\text{kg.s})(\text{pa})^{m+n}})$
$X_{i,out}$: جزء مولی خروجی جزء i	m: توان فشارهای جزئی متان در رابطه‌ی سرعت (a, c, e, g, i)
$F_{A,in}$: دبی مولی ورودی خوراک (mol/min)	n: توان فشارهای جزئی اکسیژن در رابطه‌ی سرعت (b, d, f, h, j)
$F_{A,out}$: دبی مولی خروجی خوراک (mol/min)	K_{oi} : ثابت سرعت آرنیوسی $(\frac{\text{mol}}{(\text{kg.s})(\text{pa})^{m+n}})$
W: وزن کاتالیست (gr)	E_i : انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)
	t: سرعت واکنش $(\frac{\text{mol}}{[\text{gr.cat.}](\text{min})})$

پانویس

- oxidative coupling of methane
- perovskite
- genetic algorithm
- catatest
- fixed-bed micro reactor
- gas hourly space velocity
- selectivity
- conversion
- yield
- residual
- upper bound
- lower bound
- fitness function
- population
- population size
- generation
- iteration
- children
- parents

منابع

- Shamsi, A., and Zahir, Kh. "Oxidative coupling of methane over perovskite-type oxides and correlation of Tmax for Oxygen desorption with C₂ selectivity," *Energy & Fuels*, **3**, p. 727 (1989).
- Zanthoff, H., and Bearns, M. "Oxidative coupling of methane in the gas phase, kinetic simulation and experimental verification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p. 2 (1990).
- Sekine, Y.; Nishimura, T., and Fujimoto, K. "Oxidative coupling of methane in the gas phase: simulation and reaction mechanism," *Energy & Fuels*, **12**, p. 828 (1998).
- Vahidi, M. "Oxidative coupling of methane over LA₂O₃/TiO₂," *J. School of Eng.*, **15** (1), p. 105-116 (2003).
- Yaghobi, N. & et Al. *Methane Conversion to Ethylene by Oxidative Coupling Reaction*, 6th National Conference on Chemical Engineering, Isfahan, Iran, pp. 245-253 (2001).
- Lunsford, J.H. "Oxidative coupling of methane over oxide supported by catalysts," *Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, p. 970 (1995).
- Pitchai, P., and Klier, K. "Comments on the mechanism of oxidative coupling of methane," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, p. 13 (1986).
- Lunsford, J.H. "The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons," *Catal. Today*, **6**, p. 235 (1990).
- Keller, G., and Bhasin, M. "Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane," *Journal of catalysis*, **73**, p. 9 (1982).
- Lo, M.Y.; Argawal, S.K., and Mercelin, G. "Oxidative coupling of methane over antimony-based catalysts," *G., J. Catal.*, **112**, p. 163 (1988).
- Lo, M.Y.; Argawal, S.K., and Mercelin, G. "A study of the oxidative coupling and total oxidation of methane over supported antimony oxide catalyst," *G., J. Catal.*, **3**, p. 137 (1988).
- Chen, Q.; Hoebink, J., and Marin, G. "Kinetics of the oxidative coupling of methane at atmospheric pressure in the absence of catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, p. 2088 (1991).
- Pannek, U., and Mleczko, L. "Comprehensive model of oxidative coupling of methane in a fluidized-bed reactor," *Chem. Eng. Sci.*, **5**(14), pp.3575 (1996).
- Fujimoto, K.; Hashimoto, S.; Asami, K., and Tomiaga, H. "Selective oxidative coupling of methane over supported alkaline earth metal halide catalysts," *J. App. Catal.*, **50**, p. 223 (1989).
- Khakdaman, H.R. et al. "Non-catalytic oxidative coupling of methane kinetic and effect steam," *Engineering Faculty Journal*, **2**, p. 189 (1381).
- Greets, J.W., and Hoebink, J.H. *Novel production methods for ethylene*, New York, Chapter 11, p.207 (1991).
- Santamaria, J.; Miro, E., and Wolf, E. "Reactor simulation studies of methane oxidative coupling on a Na/NiTiO₃ catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, pp. 1157-1167 (1991).
- Cheng, S. and Shuai, X. "Simulation of a catalyst membrane reactor for oxidative coupling of methane," *AIChE Journal*, **41**, pp. 6, (1995).

19. Sohrabi, M.; Dabir, B., and Eskandari, A. "Some aspects of kinetics and mechanism of the oxidative coupling of methane," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **67**, pp. 15-20 (1996).
20. Traykova, M.; Davidova, N., and Tsaih, J. "Oxidative coupling of methane: the transition from reaction to transport control over La₂O₃/MgO catalyst," *J. Appl. Catalysis. A* 168, 237-247 (1998).
21. Langille, J.; Pasale, J., and Ren, J.Y. "The use of OCM reactors for ignition enhancement of natural gas combustion for practical applications: Reactor design aspects," *Chemical Engineering Science*, **61**, Issue 20, pp. 6637-6645 (2006).
22. Karami, M. *Characterization and preparing of Perovskite crystal network and investigation of catalytic properties*, Ms Thesis, Azad university of Tehran (1382).
23. Gen, M., and Cheng, R. *Genetic Algorithm and engineering Design*, John Wiley and Sons, Inc., Ashikaga, Japan (1997).
24. Haupt, R.L., and Haupt, S.E. *Practical Genetic Algorithm*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1998).
25. Fatemi, Sh. "Kinetic modeling of desulphurization by genetic algorithm," *Journal of Faculty of Engineering*, **40**(2), p. 207 (1385).