جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

تعيين سينتيک فرايند هيدروژناسيون با استفاده از نگرش بهينه‌سازي

آرش کديور[١]، محمدتقي صادقي*[٢]، رحمت ستوده قره‌باغ[٣] و مهرک محمودي[٤]
[١] دانش آموخته کارشناسي ارشد دانشکده مهندسي شيمي - دانشگاه علم و صنعت ايران
[٢] استاديار دانشکده مهندسي شيمي- دانشگاه علم و صنعت ايران
[٣] استاد دانشکده مهندسي شيمي - پرديس دانشکد ه‌هاي فني - دانشگاه تهران
[٤] دانش آموخته دکتري دانشکده مهندسي شيمي- دانشگاه علم و صنعت ايران
(تاريخ دريافت ٨٧/١١/٢٠ ، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ٨٩/٦/٧ ، تاريخ تصويب ٨٩/٧/٧)

چکيده

در اين مقاله شبيه‌سازي و بهينه‌سازي رآکتور صنعتي هيدروژناسيون استيلن بررسي شده است. به دليل پيچيدگي واکنش‌هاي هيدروژناسيون استيلن، هيچ يك از سينتيك‌هاي پيشنهادشده توسط محققان مختلف، نمي‌تواند سينتيك کاملا دقيق فرايند تلقي شود. يکي از روش‌هاي قابل اعتماد در تعيين سينتيک فرايند، انجام شبيه‌سازي فرايند و سپس حداقل کردن اختلاف داده‌هاي واقعي با نتايج شبيه‌سازي به کمک تکنيک‌هاي بهينه‌سازي براي بازه‌اي معين از شرايط عملياتي است. بدين منظور، فرايند رآکتور هيدرژناسيون استيلن روي کاتاليست صنعتي يک واحد پتروشيمي نمونه، در بازه يک ساله براي تخمين عوامل سينتيکي آن در شرايط عملياتي صنعتي بررسي شد. در تابع هدف مورد بررسي در طي فرايند بهينه‌سازي، با توجه به وجود نقاط محلي زياد در فضاي حل مسئله و غيرخطي بودن تابع هدف، الگوريتم ژنتيک و نيز روش SA براي بهينه‌سازي عوامل سينتيکي واکنش، به کار گرفته شده و نتايج آنها با يکديگر مقايسه شده‌اند. همچنين تأثير عوامل مؤثر بر بازده الگوريتم ژنتيک براي اين مسئله، بررسي شده و بهترين عوامل تعيين شد.

واژه‌هاي کليدي: هيدروژناسيون استيلن، کاتاليست، بهينه‌سازي، الگوريتم ژنتيک

مقدمه

واحد هيدروژناسيون در نظر گرفته شده در اين تحقيق، بخشي از يك واحد توليد مونومر وينيل-کلرايد(VCM) است. توليد مونومر وينيل کلرايد چهار مرحله اصلي توليد دارد: اتيلن دي‌کلرايد (EDC)، خالص-سازي اتيلن دي‌کلرايد، شکست حرارتي اتيلن دي‌کلرايد و تقطير مونومر وينيل کلرايد. اتيلن دي‌کلرايد را مي‌توان از هر يك از فرايندهاي کلرياسيون مستقيم و يا اکسي-کلرياسيون توليد کرد. از جمله مواد توليدي در فرايند شکست حرارتي اتيلن دي‌کلرايد، استيلن است. بنابراين جريان هيدروژن کلرايد ورودي به رآکتور اکسي-کلرياسيون حاوي استيلن است. وجود استيلن در اين راآکتور سبب شرکت آن در واکنش‌هاي مختلف و توليد ترکيبات جانبي متعددي مي‌شود. براي از بين بردن مشکلات ناشي از تشکيل استيلن در رآکتور شکست حرارتي (که البته گريزناپذير است)، رآکتور هيدروژناسيون براي تبديل استيلن به اتيلن به کار گرفته‌شده‌است. بنابراين لازم است غلظت استيلن تا حد امکان کم شود، زيرا عمليات ناقص در رآکتور هيدروژناسيون استيلن منجر به از دست رفتن سرمايه‌اي بالغ بر پنج ميليون دلار در سال در واحدهاي پتروشيمي مي‌شود [١، ٢ و ٣]. با توجه به اين مطالب، اهميت تعيين سينتيک دقيق واکنش‌هاي مربوط به فرآيند مشخص مي‌شود. تا کنون مدل‌هاي سينتيکي مختلفي توسط محققان براي واکنش‌هاي هيدروژناسيون استيلن، پيشنهاد شده‌است [٤، ٥ و ٦]. به دليل پيچيدگي واکنش‌ها، هيچ يك از سينيتيك‌هاي پيشنهادي نمي‌توانند سينتيك کاملاً دقيق فرايند تلقي شوند و لازم است که عوامل سينتيکي با استفاده از انجام شبيه‌سازي و کاهش خطا (بهينه‌سازي) از طريق مطابقت با داده‌هاي تجربي تعيين شوند.

تحقيق روي سينتيك واکنش‌هاي کاتاليستي هموژن اغلب به تخمين ضرايب سينتيکي (ضرايب سرعت و ضرايب تعادلي) نياز دارد. تخمين اين عوامل اغلب منجر به حل مسائل به شدت غير خطي مي‌شود [٧]. تا کنون تلاش‌هاي زيادي براي تخمين عوامل سينتيکي با استفاده

* نويسنده مسئول : تلفن : ٧٣٩١٢٧٠٧ , فاکس : ٧٧٢٤٠٤٩٥ ، Email: Sadeghi@iust.ac.ir

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

از روش‌هـاي بهينـه‌سـازي انجـام شـده اسـت [٨]. در بهينه‌سازي عوامل در مسائل عملي چنانچـه از روش‌هـاي سنتي بهينه‌سازي استفاده شود، با وجود سرعت بالاي اين روش‌ها، به دليل وجود نقاط بهينه محلي زياد و غير خطي بودن مسئله بهينه‌سازي، امكان نرسيدن به جواب و يا بـه دام افتادن در نقاط بهينه محلي وجود دارد [٩]. همچنين اينگونه روش‌ها اغلب نسبت به حدس اوليه بسيار حسـاس هستند. هر چند كه يك حدس اوليـه خوب در اين روش-ها مي‌تواند منجر به رسيدن بـه نقطـه بهينـه كلـي شـود. روش‌هاي تصادفي (يا ابتكاري) بـه دليـل وجـود محـدوده وسيع جستجوي عوامـل، گزينـه مناسـب‌تـري هسـتند و احتمال گرفتار شدن در دام نقاط بهينـه محلـي در آنهـا كاهش مي‌يابد. اما همگرايي اين روش‌ها در مراحل نهـايي بهينه‌سازي بسيار آهسته مي‌شود.

در اين مقاله سعي شـده اسـت بـا توجـه بـه شـرايط عملياتي در نظـر گرفتـه شـده، عوامـل سـينتيكي فرآينـد هيدروژناسيون استيلن به كمـك روش‌هـاي تصـادفي كـه روش‌هاي قدرتمند در حل چنين مسائلي هسـتند، تعيـين شوند. بنابراين چهار مدل سينتيكي مختلف انتخاب شـدند تا از طريق بهينه‌سازي، عوامل سينتيكي بهينـه هـر چهـار مدل به دست آيد. سپس با مقايسـه داده‌هـاي صـنعتي بـا داده‌هاي به دست آمده از مدل‌ها، بهترين مـدل سـينتيكي در شرايط عملياتي اين مقاله تعيين شود. همچنـين بـراي انتخاب روش بهينه‌سازي دو روش الگوريتم ژنتيك و SA با يكديگر مقايسه شـده اسـت و نيـز بـراي افـزايش كـارايي الگوريتم ژنتيك سعي شده است تا بهترين عوامل الگوريتم ژنتيك مشخص شوند. بدين منظـور لازم اسـت تـا مسـئله مورد نظر با استفاده از عوامل مختلف الگوريتم ژنتيك حل شود.

٢- سينتيك واكنش هيدروژناسيون استيلن

واكنش‌هـاي اصـلي كـه در رآكتـور هيدروژناسـيون استيلن رخ مي‌دهند بدين قرارند:

$$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4 \quad (١)$$

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \quad (٢)$$

هر دو واكنش گرمازا بوده و با توجه به آنكه رآكتورهاي تبديل استيلن آديباتيك هستند، گرماي حاصل از واكنش‌ها باعث افزايش تدريجي دماي سيال فرآيندي در طول رآكتور خواهد شد. واكنش‌هاي ذكر شده موازي هستند و ميزان شركت هر يك از واكنش‌هاي فوق در فرآيند به معادلات سرعتي كه در ادامه آورده خواهند شد بستگي دارد.

در اين مقاله، چهار مدل Power law، مدل Godínez-Cabanes [١٠]، Langmuir-Hinshelwood [١١] و BOS [٤] براي مدل‌سازي اين واكنش‌ها در نظر گرفته شده است. معادلات سرعت واكنش، روابط بين سرعت واكنش و متغيرهايي كه روي آن تأثير مي‌گذارند را بيان مي‌كنند كه عوامل سينتيكي آن روابط بهينه شده و نتايج حاصل از اين بهينه‌سازي با هم مقايسه شده است. مدل‌هاي ذكر شده به قرار زير هستند.

٢-١- مدل Power law :

در مدل Power Law تنهـا يـك معادلـه سـرعت بـه صورت زير در نظر گرفته مي‌شود:

$$(r_{C2H2}) = K_i (p_{C2H2})^a (p_{H2})^b \quad (٣)$$

قابل ذكر است كه در مدل Power law فقط واكنش اول (٣)، در نظر گرفته شده است.

٢-٢- مدل C. Godínez-A, L. Cabanes:

معادلات سرعت اين مدل به اين ترتيب است:

$$(-r_{C_2H_2}) = k_1 (p_{C_2H_2})^{m_1} (p_{H_2})^{m_2} \quad (٤)$$

$$(-r_{C_2H_6}) = k_2 (p_{C_2H_4})^{m_3} (p_{H_2})^{m_4} \quad (٥)$$

به دليل نقش ممانعتي مونوكسـيد كـربن، در فرآينـدهاي front-end معادلات سرعت ذكرشده به اين ترتيب اصـلاح شده‌اند:

$$(-r_{C_2H_2}) = \frac{K_1 (p_{C_2H_2})^{m_1} (p_{H_2})^{m_2}}{(p_{CO})^{m_3}} \quad (٦)$$

$$(-r_{C_2H_6}) = \frac{K_2 (p_{C_2H_4})^{m_4} (p_{H_2})^{m_5}}{(p_{CO})^{m_6}} \quad (٧)$$

٢-٣- مدل Langmuir-Hinshelwood:

براي واكنش‌هاي كاتاليستي هموژن كه تعداد سايت-هاي فعال روي سـطح كاتاليسـت محـدودكننـده سـرعت واكـنش اسـت،اغلب مـدل‌هـايي از نـوع Langmuir-Hinshelwood به‌كار مي‌رود.اين روابط براي واكـنش‌هـاي

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

در نظر گرفته شده در این تحقیق به این ترتیب خواهند بود:

$$r_1 = \frac{K_1 \times e^{-E_1/T} \times [C_2H_2]^{X_1} \times [H_2]^{Y_1}}{(1 + A_1[H_2] + B_1[C_2H_2] + C_1[C_2H_4])^{Z_1}} \quad (۸)$$

$$r_2 = \frac{K_1 \times e^{-E_2/T} \times [C_2H_4]^{X_2} \times [H_2]^{Y_2}}{(1 + A_2[H_2] + B_2[C_2H_2] + C_2[C_2H_4])^{Z_2}} \quad (۹)$$

جملات مخرج این معادلات سرعت، مربوط به جذب اجزاي مختلف بر سطح کاتالیست است.

۲-۴- مدل Bos:

مدل سینتیکي بعد، مدل Bos است که این مدل سینتیکي نیز از نوع معادلات Langmuir-Hinshelwood است و به شکل زیر آورده شده است:

$$r_{C2H2} = \frac{k_1 p_{C2H2} p_{H2}}{(1 + k_2 p_{C2H2} + k_3 p_{H2} + k_4 p_{C2H2} p_{H2})} \quad (۱۰)$$

$$r_{C2H6} = \frac{k_5 p_{C2H4} p_{H2}}{(1 + k_6 p_{C2H2} + k_7 p_{C2H4})^3} \quad (۱۱)$$

هچنین وابستگي دما در هر چهار مدل طبق رابطه آرنیوس است:

$$K_i = A_i \exp(\frac{E_i}{RT}) \quad (۱۲)$$

در این معادلات r سرعت واکنش (mol/sec/m^3)، p فشار جزئي اجزاي مختلف (Pa)، E انرژي اکتیواسیون (J/mol)، R ثابت جهاني گازها (Pa m^3/mol K)، T دما (K)، A ثابت معادله آرنیوس (m^6/mol kgcat s)، m_1 ,m_2 ، m_3, m_4, m_5, m_6 a, b توان‌هاي معادلات سرعت مدل C.Godínez-A.L.Cabanes و A_i, B_i, C_i ضرایب ثابت مدل Langmuir-Hinshelwood هستند.

شرایط عملیاتي استفاده شده در شبیه‌سازي فرآیند در جدول (۱) آورده شده است.

جدول۱: شرایط عملیاتي

عامل	مقدار
طول رآکتور(m)	5
دمای ورودی(°C)	182.2
فشار(bar)	6.4

۳- بهینه‌سازي

در این مقاله عوامل سینتیکي بهینه واکنش هیدروژناسیون استیلن با استفاده از الگوریتم ژنتیك و روش SA به دست آمده است. تابع هدف در نظر گرفته شده به صورت مجموع مربع تفاضل غلظت اجزاي پیش‌بیني‌شده توسط مدل و مقادیر صنعتي، تعریف شده است:

$$f = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{l} [C_{ij,ind} - C_{ij,sim}]^2 \quad (۱۳)$$

که $C_{i,j}$ غلظت جزء i، i شمارنده اجزا، j شمارنده داده‌هاست.

در این تحقیق ابتدا مدل‌هاي سینتیکي ذکر شده در بالا، براي مدل‌سازي فرآیند هیدروژناسیون استیلن انتخاب شده، سپس رآکتور هیدروژناسیون استیلن توسط نرم‌افزار Hysys شبیه‌سازي شد. با اتصال نرم‌افزار Hysys به MATLAB، بهینه‌سازي عوامل سینتیکي مدل در نرم‌افزار MATLAB به صورت همزمان به گونه‌اي انجام شده است تا حداقل خطا به دست آید. ارتباط نرم‌افزار Hysys به نرم‌افزار MATLAB بدین منظور انجام گرفت که در هر مرحله از اجراي عملیات شبیه‌سازي و بهینه‌سازي، اطلاعات غلظت به دست آمده از شبیه‌ساز، توسط الگوریتم بهینه‌سازي براي محاسبه تابع هدف و سپس عوامل سینتیکي بهینه به کار گرفته شود. براي لحاظ کردن شرایط کاتالیست در محاسبات، تخمین عوامل سینتیکي واکنش هیدروژناسیون استیلن بر کاتالیست صنعتي C-31C با پایه پالادیوم، بررسي شد و بهترین عوامل سینتیکي براي این واکنش براي شرایط عملیاتي صنعتي در یک واحد پتروشیمي نمونه براي بازه یک ساله به دست آمد. در شکل (۱) نماي ساده‌اي از الگوریتم به کار رفته براي شبیه‌سازي و بهینه‌سازي نشان داده شده است.

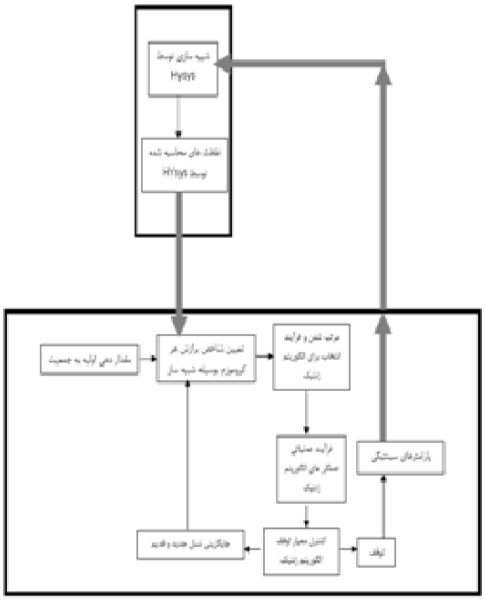
در این تحقیق از الگوریتم ژنتیک و روش Simulated Annealing (SA) براي بهینه‌سازي عوامل سینتیکي استفاده شده است. روش‌هاي بهینه‌سازي، اغلب عوامل طراحي و یا کنترلي را به گونه‌اي تعین مي‌کنند که منجر به رسیدن سیستم به بهترین شرایط عملیاتي شود.

یك مسئله بهینه‌سازي عمومي به شکل زیر بیان میشود:

Mininmize f(x) subject to $G_i(x)$, $i = 1,\ldots, m_e$;

$$G_i(x) \leq 0,\ i = m_{e+1},\ldots, m$$

که در آن x عوامل طراحي و يا كنترلي هستند. $f(x)$ تابع هدف در نظر گرفته شده در مسئله كه مقداري است اسكالر و $G_i(x)$ برداري است به طول m شامل قيدهاي مساوي و نامساوي.



شكل ١: نماي ساده‌اي از الگوريتم به‌كار رفته براي شبيه‌سازي و بهينه‌سازي

٣-١- الگوريتم ژنتيک:

الگوريتم ژنتيك يك تكينيك تصادفي، قوي و مؤثر است كه به تازگي در تخمين عوامل سينتيكي به كار گرفته شده است [١٢]. اولين بار استفاده از الگوريتم ژنتيك در تخمين عوامل توسط دي جونگ (K.De.Johng) پيشنهاد شد كه نشان داد اين الگوريتم در حل مسائل پيچيده با نقاط بهينه محلي مي‌تواند كاربرد زيادي داشته باشد[١٣]. الگوريتم‌هاي ژنتيك، ابزاري هستند كه توسط آنها ماشين مي‌تواند مكانيزم انتخاب طبيعي را شبيه‌سازي كند. اين عمل با جستجو در فضاي مسئله، براي يافتن جواب برتر و نه به طور حتم بهينه انجام مي‌گيرد. الگوريتم‌هاي ژنتيك با توجه به نظريه داروين در مورد تكامل، بنا شده‌اند. نظريه محاسبات تكاملي، توسط ريچنبرگ (Richenberg) در سال ١٩٦٠ معرفي شد و توسط محققان ديگر توسعه يافت. اين نظريه در سال ١٩٧٥ منجر به ايجاد الگوريتم ژنتيک توسط هلند (Holland) و دانشجويانش شد[١۴].

يک راه حل براي مسئله مورد نظر، با يک ليست از عوامل نشان داده مي‌شود كه به آنها كروموزوم يا ژنوم مي‌گويند. كروموزوم‌ها اغلب به صورت يک رشته ساده از داده‌ها نمايش داده مي‌شوند، البته انواع ساختمان داده-هاي ديگر هم مي‌توانند مورد استفاده قرار گيرند. در ابتدا چندين مشخصه به طور تصادفي براي ايجاد نسل اول توليد مي‌شوند. در طول هر نسل، هر مشخصه ارزيابي مي‌شود و ارزش تناسب (Fitness) توسط تابع تناسب اندازه‌گيري مي‌شود. گام بعدي ايجاد دومين نسل از جامعه است كه بر پايه فرآيندهاي انتخاب و توليد از روي مشخصه‌هاي انتخاب شده با عملگرهاي ژنتيكي است.

براي هر فرد، يک جفت والد انتخاب مي‌شود. انتخاب‌ها اين طور هستند كه مناسب‌ترين عناصر انتخاب شوند و ضعيفترين عناصر هم شانس انتخاب داشته باشند تا از نزديک شدن به جواب محلي جلوگيري شود. چندين الگوي انتخاب مختلف وجود دارد: چرخ منگنه‌دار(رولت)، انتخاب مسابقه‌اي (Tournament)و غيره.

اغلب الگوريتم‌هاي ژنتيک يک عدد احتمال اتصال دارد كه بين ٠/۶ و ١ است كه احتمال به وجود آمدن فرزند را نشان مي‌دهد. ارگانيسم‌ها با اين احتمال دوباره با هم تركيب مي‌شوند. اتصال ٢ كروموزوم فرزند ايجاد مي-كند كه به نسل بعدي اضافه مي‌شوند. اين كارها انجام مي‌شوند تا اينكه كانديدهاي مناسبي براي جواب، در نسل بعدي پيدا شوند.

مرحله بعدي تغيير دادن فرزندان جديد است. الگوريتم‌هاي ژنتيک يک احتمال تغيير كوچک و ثابت دارند كه اغلب درجه‌اي در حدود ٠/٠١ يا كمتر دارد. بر اساس اين احتمال، كروموزوم‌هاي فرزند به طور تصادفي تغيير مي‌كنند يا جهش مي‌يابند. اين فرآيند باعث به وجود آمدن نسل جديدي از كروموزوم‌هايي مي‌شود كه با نسل قبلي متفاوت است. كل فرآيند براي نسل بعدي هم تكرار مي‌شود، جفت‌ها براي تركيب انتخاب مي‌شوند، جمعيت نسل سوم به وجود مي‌آيد و .... اين فرآيند تكرار مي‌شود تا اينكه به آخرين مرحله برسيم.

شرايط خاتمه الگوريتم‌هاي ژنتيک عبارتند از:

١- به تعداد ثابتي از نسل‌ها برسيم.

٢- بودجه اختصاص داده شده تمام شود.

۳- یک فرد (فرزند تولید شده) پیدا شود که مینیمم (کمترین) ملاک را برآورده کند.
۴- بیشترین درجه برازش فرزندان حاصل شود یا دیگر نتایج بهتري حاصل نشود.
۵- بازرسي دستي.
۶- ترکیب‌هاي بالا.

۳-۱-۱- روش‌هاي نمایش:

قبل از اینکه الگوریتم ژنتیک براي یک مسئله اجرا شود، یک روش براي کدکردن ژنوم‌ها به زبان کامپیوتر باید به کار رود. یکي از روش‌هاي معمول کدکردن به صورت رشته‌هاي باینري است: رشته‌هاي ۰ و ۱، یک راه حل مشابه دیگر کدکردن راه حل‌ها در آرایه‌اي از اعداد صحیح یا اعشاري است که دوباره هر جایگاه یک جنبه از ویژگي‌ها را نشان مي‌دهد. این راه حل در مقایسه با راه حل قبلي پیچیده‌تر و مشکل‌تر است. الگوریتم‌هاي ژنتیکي که براي آموزش شبکه‌هاي عصبي استفاده مي‌شوند، از این روش بهره مي‌گیرند. سومین روش براي نمایش صفات در یک GA یک رشته از حروف است که هر حرف دوباره نمایش‌دهنده یک خصوصیت از راه حل است.

خاصیت هر سه روش آن است که آنها تعریف سازنده‌ایي را که تغییرات تصادفي در آنها ایجاد مي‌کنند را آسان مي‌کنند؛ ۰ را به ۱ و بر عکس، اضافه یا کم کردن ارزش یک عدد و یا تبدیل یک حرف به حرف دیگر. یک روش دیگر که توسط John Koza توسعه یافت، برنامه‌نویسي ژنتیک (Genetic programming) است که برنامه‌ها را به عنوان شاخه‌هاي داده در ساختار درخت نشان مي‌دهد. در این روش تغییرات تصادفي مي‌توانند با عوض کردن عملگرها یا تغییر دادن ارزش یک گره داده شده در درخت یا عوض کردن یک زیر درخت با دیگري به وجود آیند.

۳-۱-۲- تولیدمثل:

تولیدمثل اغلب اولین عملي است که روي جمعیت اعمال مي‌شود. در این روش یکسري کروموزوم از میان جمعیت به عنوان والد انتخاب شده که در نهایت با عمل ادغام یا تقاطع (Crossover) منجر به تولید فرزندان مي‌شوند.

بر اساس نظریه حیات بهترین‌ها، باید بهترین والدین انتخاب شوند تا نسل بعدي بهتري را تولید کنند. به همین دلیل گاه به عملگر تولیدمثل، عملگر انتخاب (Selection Operator) نیز گفته مي‌شود. در زیر انواع روش‌هاي انتخاب به اختصار آورده شده است.

(الف) روش چرخ رولت (Roulette Wheel):

در این روش، والدین با شبیه‌سازي یک چرخ گردان که در آن هر قسمت از چرخ، متناسب با میزان برازندگي هر والد است، به هر یک از والدین اختصاص مي‌یابد. سپس با انتخاب تصادفي یک عدد یکي از قسمت‌ها انتخاب مي‌شود.

(ب) روش رقابتي یا مسابقه‌اي (Tournament):

بر خلاف رولت، در روش رقابتي که شبیه رقابت در طبیعت است، یک زیرمجموعه کوچک از کروموزوم‌ها به طور تصادفي انتخاب شده و به رقابت مي‌پردازند. سرانجام در این رقابت بر اساس میزان مناسب بودن، یکي از آنها به پیروزي رسیده و به عنوان والد جدید در استخر (Mating pool) ذخیره مي‌شود. این فرآیند تا تولید همه والدها در جمعیت جدید تکرار مي‌شود.

(ج) روش تصادفي (Stochastic):

در این روش هر یك از افراد استخر متناسب با میزان برازندگي خود، بازه‌اي از یک خط فرضي را به خود اختصاص مي‌دهد. سپس الگوریتم با استفاده از بازه‌هایي با اندازه یکسان روي این خط فرضي حرکت کرده و در هر مرحله یک عضو را انتخاب مي‌کند.

(د) روش باقیمانده (Reminder):

در این روش با توجه به مقدار صحیح اعداد اختصاص یافته به هر والد، احتمال انتخاب هر والد تعیین مي‌شود و سپس قسمت صحیح هر والد به طور تصادفي انتخاب مي‌شود. آنگاه براي انتخاب قسمت اعشاري هر والد ازروش رولت استفاده مي‌شود.

۳-۱-۳- روش‌هاي تغییر:

وقتي با روش‌هاي انتخاب، کروموزوم‌هاانتخاب شدند، باید به طور تصادفي براي افزایش تناسبشان اصلاح شوند. دو راه حل اساسي براي این کار وجود دارد. اولین و ساده‌ترین، جهش (Mutation) نامیده مي‌شود. درست مثل جهش در موجودات زنده که عبارت است از تغییر یک ژن به دیگري، در الگوریتم ژنتیک جهش، تغییر

كوچكي در يک نقطه از کد خصوصيات ايجاد مي‌کند. نرخ جهش بيانگر احتمال جهش است که بر اساس تعداد بيت‌هاي جهش‌يافته به دست مي‌آيد.

دومين روش، ادغام يا تقاطع نام دارد و دو کروموزوم براي معاوضه سگمنت‌هاي کدشان انتخاب مي‌شوند. اين فرآيند بر اساس فرآيند ترکيب کروموزوم‌ها در طول توليدمثل در موجودات زنده شبيه‌سازي شده است. در زير خلاصه‌اي از چند روش ادغام يا تقاطع آورده شده است:

(الف) روش ادغام تک نقطه‌اي (Single Point):

در اين روش، يک مکان تصادفي در طول رشته انتخاب مي‌شود و بيت‌ها پس از اين مکان جا به جا مي‌شوند. از آنجايي که مکان جا به جايي به طور تصادفي انتخاب شده است، بنابراين از مناسب بودن اين مکان اطلاعي در دست نيست.

(ب) روش ادغام دو نقطه‌اي (Two Points):

عملگر ادغام دو نقطه‌اي، دو مکان را به طور تصادفي انتخاب کرده و مقادير بين اين دو نقطه را جا به جا مي‌کند.

(ج) روش پراکنده (Scattered):

در اينجا ابتدا يک بردار تصادفي از ۰ و ۱ ساخته شده است، سپس ژن‌هاي متناسب با اعداد ۱ در بردار تصادفي، از والد اول و ژن‌هاي متناسب با اعداد ۰ در بردار تصادفي، از والد دوم انتخاب مي‌شوند.

(د) روش ميانه يا متوسط (Intermediate):

فرزندان با توجه به وزن متوسطي از والدين انتخاب مي‌شوند که اين وزن متوسط را مي‌توان توسط يک نسبت ساده که مي‌تواند يک عدد يا يک بردار باشد، مشخص کرد. در زير تابعي که فرزند را از والد ۱ و ۲ توليد مي‌کند آورده شده است.

$$Child = Parent1 + random \times ratio \times (Parent2 - Parent1) \quad (۱۴)$$

(ه) روش ابتکاري (Heuristic):

در اين روش، ميزان وراثت فرزند از هر يک از والدين، بستگي به ميزان برازندگي هر يك از والدين دارد. چنانچه والد ۱ و والد ۲، والدين باشند و والد ۱ برازندگي بيشتري داشته باشد، آنگاه خواهيم داشت:

$$Child = Parent2 + ratio \times (Parent2 - Parent1) \quad (۱۵)$$

۳-۱-۴- نقاط قوت الگوريتم‌هاي ژنتيک:

اولين و مهم‌ترين نقطه قوت اين الگوريتم‌ها آن است که الگوريتم‌هاي ژنتيک به طور ذاتي موازي‌اند. اکثر الگوريتم‌هاي ديگر موازي نيستند و فقط مي‌توانند فضاي مسئله مورد نظر را در يک جهت و در يک لحظه جستجو کنند و اگر راه حل پيداشده يک جواب بهينه محلي باشد و يا زير مجموعه‌اي از جواب اصلي باشد، بايد همه کارهايي که تا به حال انجام شده را کنار گذاشت و بار ديگر از اول شروع کرد. از آنجايي که GA چندين نقطه شروع دارد، در يک لحظه مي‌تواند فضاي مسئله را از چند جهت مختلف جستجو کند. اگر يکي به نتيجه نرسيد، ساير راه‌ها ادامه مي‌يابند و منابع بيشتري در اختيارشان قرار مي‌گيرد.

به دليل موازي بودن و اينکه چندين رشته در يک لحظه مورد ارزيابي قرار مي‌گيرند، GAها براي مسائلي که فضاي راه حل بزرگي دارند، بسيار مفيد است. اکثر مسائلي که اين گونه‌اند به عنوان "غير خطي" شناخته شده‌اند. در يک مسئله خطي، ارزش تناسب هر عنصر مستقل است، پس هر تغييري در يک قسمت بر تغيير و پيشرفت کل سيستم تأثير مستقيم دارد. در مسائل غيرخطي تغيير در يک قسمت ممکن است تأثيري ناهماهنگ بر کل سيستم و يا تغيير در چند عنصر تأثير فراواني بر سيستم بگذارد. خوشبختانه موازي بودن GA باعث حل اين موضوع مي‌شود و در مدت کمي مشکل حل مي‌شود.

يکي ديگر از نقاط قوت الگوريتم‌هاي ژنتيک که در ابتدا يک کمبود به نظر مي‌رسد، اين است که GAها هيچ اطلاعاتي در مورد مسائلي که حل مي‌کنند ندارند و به اصطلاح به آنها Blind Watchmakers گفته مي‌شود. آنها تغييرات تصادفي را در راه حل‌هاي کانديدشان مي‌دهند و سپس، از تابع برازش براي سنجش اينکه آيا آن تغييرات پيشرفتي ايجاد کرده‌اند يا نه، استفاده مي‌کنند. مزيت اين تکنيک اين است که به GA اجازه مي‌دهد با ذهني باز شروع به حل کنند. از آنجايي که تصميمات آن اساساً تصادفي است، بر اساس تئوري، همه راه حل‌هاي ممکن به روي مسئله باز است، ولي مسائلي که محدود به اطلاعات هستند بايد از راه قياس تصميم بگيرند و در اين

صورت بسیاري از راه حل‌هاي نو و جدید را از دست مـي-دهند.

یکي دیگر از مزایاي الگوریتم ژنتیـک آن اسـت کـه آنها مـي‌تواننـد چنـدین عامـل را همزمـان تغییـر دهنـد. بسیاري از مسائل واقعي نمي‌توانند محدود به یک ویژگـي شـوند تـا آن ویژگـي حـداکثر یـا حـداقل شـود و بایـد چندجانبه در نظر گرفته شوند. الگـوریتم‌هـاي ژنتیـک در حل این گونه مسائل بسیار مفیدند و در حقیقـت قابلیـت موازي کار کردن آنها این خاصیت را به آنهـا مـي‌بخشـد و ممکن است براي یک مسئله دو یا چند راه حل پیدا شـود که هر یك با در نظر گرفتن یک عامـل خـاص بـه جـواب رسیده‌اند.

۳-۱-۵- محدودیت‌هاي الگوریتم ژنتیک:

یک مشکل، چگونگي نوشـتن عملگـر ارزش تناسـب است که منجر به بهترین راه حل براي مسـئله شـود. اگـر این کارکرد برازش به خوبي و قوي انتخاب نشـود، ممکـن است باعث شود که راه حلي براي مسـئله پیـدا نشـود یـا مسئله‌اي دیگر به اشتباه حل شود. به علاوه براي انتخـاب تابع مناسب براي ارزش تناسب، عوامل دیگري مثل اندازه جمعیت، نرخ جهش و ادغام، قدرت و نوع انتخاب هم باید مورد توجه قرار گیرند.

مشکل دیگر که نارس نامیده می‌شود، این است کـه اگر یک ژنوم فاصله‌اش بـا سـایر ژنـوم‌هـاي نسـلش زیـاد باشد(خیلي بهتر از بقیه باشد) و خیلـي زود دیـده شـود(ایجاد شود) و ممکن است محدودیت ایجاد کند و راه حل را به سوي جواب بهینه محلي سوق دهد. این اتفاق اغلـب در جمعیت‌هاي کم اتفاق مي‌افتد. روش‌هایي مثـل Rank tournament selection بر این مشکل غلبه مي‌کنند.

۳-۲- روش SA (Simulated Annealing):

اولین بار روش بهینه‌سازي SA توسط کرک پاتریک (Kirk Patrik) در سال ۱۹۸۲، بر پایه اصول ترمودینامیک بیان شد [۱۵]. الگوریتم SA بر اساس فرآیند بازپخت (Annealing) در فیزیک جامدات استوار است. بازپخت، یک فرآیند فیزیکي را بیان مي‌کند که ابتدا جامد تا یک دماي بالا حرارت داده شده و سـپس به آرامي تا دمـاي اولیـه سـرد مي‌شود. دماي بالاي بازپخت، باعث افزایش قابلیت تحرک ذرات جامد شده و در نتیجه ذرات مي-توانند در سراسر جامد مکان‌هایي بیابند. اگر سرد کردن به آرامي انجام بگیرد، همه ذرات جامد به گونه‌اي مرتب مي‌شوند که سیستم حداقل انرژي پیـوندي را داشـته باشد. جـواب‌ها در یک مسـئله بهینه‌سازي، معادل حالت-هاي یک سیستم فیزیکي هستند. عوامل کنترل، نقش دما را ایفا مي‌کنند و مقدار تابع هدف یک جواب، معادل انرژي یک حالت است. این روش مانند الگوریتم ژنتیک یک روش تصادفي است، به گونه‌اي که متغیرهاي بهینه-سازي مانند ذرات جامد، در طول فضاي حل مسئله حرکت مي‌کنند [۱۶].

۴- نتایج

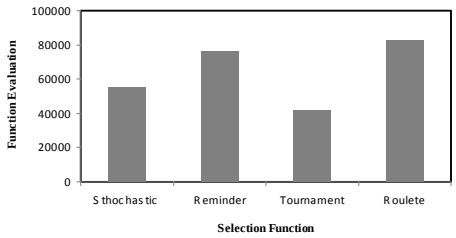
در ابتدا با توجه به غیر خطي بودن مسـئله و اینکـه تابع هدف نقاط بهینه محلـي زیـادي دارد، دو روش SA و الگوریتم ژنتیک (به دلیل تصادفي بودن این الگـوریتم‌هـا) براي بهینه‌سـازي انتخـاب شـدند. بـراي مقایسـه ایـن دو الگوریتم و انتخاب بهترین الگوریتم، عوامل سینتیکي چهار مـــدل Power law، Godínez-Cabanes، Langmuir-Hinshelwood و Bos بـا اسـتفاده از هـر دو روش بهینـه شدند و نتایج آنها با یکدیگر مقایسه شد. همان طور کـه از جـداول ۱ و ۲ و ۳ مشـخص اسـت، روش SA نسـبت بـه الگـوریتم ژنتیـک در هـر چهـار مـدل سـینتیکي، زمـان محاسباتي کمتري نیاز دارد. اما جواب نهایي با اسـتفاده از الگوریتم ژنتیک دقت بیشتري نسبت به SA دارد. با توجه به مطالب گفته شده، استفاده از الگوریتم ژنتیک براي این گونه مسائل ترجیح داده مي‌شود.

در تأثیر مجموعه عوامل مؤثر بـر عملکـرد الگـوریتم ژنتیك، براي انتخاب بهترین مجموعه عوامل بررسي شـده است. بدین منظور تأثیر تابع انتخاب، تابع تقاطع، احتمـال تقاطع، احتمال جهش و اندازه جعیت بررسـي شـد. بـازده بیشتر الگوریتم ژنتیك، منوط به زمان کمتر و تعداد کمتر محاسبه تابع هدف است. قابـل ذکـر اسـت کـه بـه دلیـل تصادفي بودن الگوریتـم‌ها، نتـایج به‌دسـت آمده میـانگین ۱۰ بار حل مسئله است.

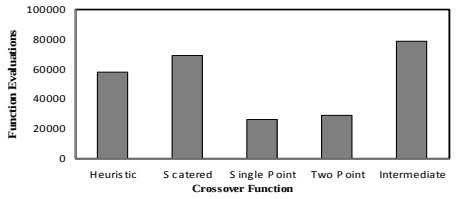
در ابتـدا تـأثیر توابـع انتخـاب مختلـف بـر عملکـرد الگوریتم ژنتیك بررسي شد. همان طور کـه در شـکل (۲) دیده مي‌شود، تابع انتخاب Tournament کمتـرین تعـداد ارزیابي‌هاي تابع هدف را دارد.

در شـکل (۳) عملکـرد الگـوریتم ژنتیـك نسـبت بـه انتخاب توابع تقاطع مختلف بررسـي شـده اسـت. مطـابق

شكل، حداقل توابع تقاطع تك‌نقطه‌اي و تقاطع دونقطه‌اي براي اين مورد خاص تفاوت قابل توجهي با توابع ديگر دارند و تابع تقاطع تك‌نقطه‌اي نسبت به تقاطع دونقطه‌اي اندكي بهتر است. قابل ذكر است كه مقدار تابع هدف در پايان همه اجراها تا حدودي يكسان بوده است. مقدار احتمال تقاطع براي تمام توابع ۰/۸ اختيار شده است.

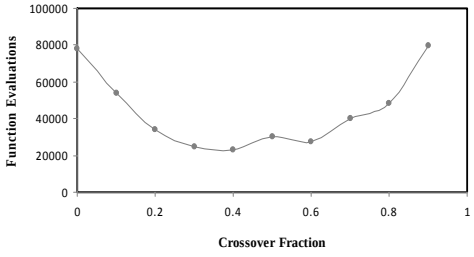


شكل ۲: اثر توابع انتخاب مختلف بر عملكرد الگوريتم ژنتيک



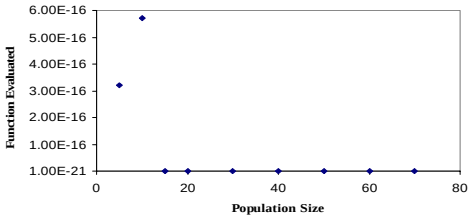
شكل ۳: عملكرد الگوريتم ژنتيك نسبت به انتخاب توابع تقاطع مختلف

تغييرات عملكرد الگوريتم ژنتيك با تغيير احتمال تقاطع در شكل (۴) آورده شده است. در اين قسمت، تقاطع تك‌نقطه‌اي به عنوان تابع تقاطع انتخاب شده است. همان طور كه در شكل ديده مي‌شود تعداد ارزيابي‌هاي تابع هدف در مقادير پايين كاهش مي‌يابد. مطابق شكل (۴) بهترين مقدار براي احتمال تقاطع ۰/۴ است و از آنجا كه مجموع احتمال جهش و تقاطع ۱ در نظر گرفته شده است [۱۲]، بهترين مقدار احتمال جهش ۰/۶ است.

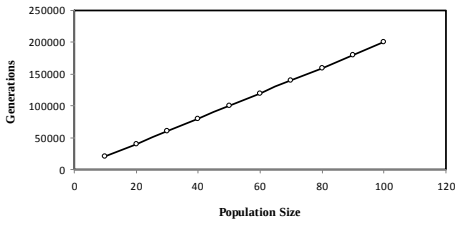


شكل ٤: اثر توابع تقاطع مختلف بر عملكرد الگوريتم ژنتيک

شكل‌هاي (۵) و (۶) تأثير اندازه جمعيت را بر مقدار تابع هدف، بعد از ۵۰۰ بار توليدمثل نشان مي‌دهند. تعداد ۵۰۰ بار توليدمثل با توجه به طبيعت مسئله تخمين زده شده است. از شكل‌ها به طور كامل مشخص است كه به جز در اندازه‌هاي جمعيت اوليه، تغييير زيادي در مقدار نهايي تابع هدف ديده نمي‌شود و تنها با افزايش اندازه جمعيت تعداد ارزيابي‌هاي تابع هدف افزايش خواهد يافت و به دنبال آن بازده الگوريتم ژنتيك كاهش مي‌يابد.



شكل۵: تأثير اندازه جمعيت بر تعداد ارزيابي تابع



شكل۶: تأثير اندازه جمعيت بر مقدار تابع هدف

عوامل سينتيكي هر چهار مدل ذكرشده در بخش ۳، با كمك الگوريتم ژنتيک و استفاده از بهترين عملگرها كه در قسمت‌هاي قبل تعيين شدند و همچنين روش SA تعيين شدند كه در جداول (۲) و (۳) و (۴) آورده شده‌اند. لازم به ذكر است كه در هر چهار مدل ذكرشده در بخش ۳ خطاي نسبي توسط رابطه زير (فرمول ۸) محاسبه شده است كه پس از بهينه‌سازي در مدل Power law درصد خطا ۱۳/۴درصد، در مدل Godínez-Cabanes درصد خطا ۳/۷درصد، در مدل Langmuir-Hinshelwood خطا ۳/۱درصد و در مدل Bos ۰/۰۲۶درصد بوده است.

$$error = \sum \left| \frac{C_{i,j,sim} - C_{i,j,ind}}{C_{i,j,ind}} \right| \qquad (١٦)$$

جدول ۲: عوامل محاسبه شده براي مدل سينتيكي

Power law

عامل	بهينه توسط GA	بهينه توسط SA	مدل
A_1(m6/mol kgcat s)	464.14	10	1.05e3
E_1(J/mol)	6.39e8	5.81e6	46
a	0.39	0.5	-0.5
b	0.4424	1	1
Error%	64.4	65.8	178.68
Duration time(Sec)	13200	960	

جدول ۳: عوامل محاسبه شده براي مدل سينتيكي **Langmuir-Hinshelwood**

عامل	بهينه توسط SA	بهينه توسط GA	مدل
A_1(m6/mol kgcat s)	9.88e2	1.44e2	1.51e3
E_1(J/mol)	2.94e4	5.83e6	2.96e2
A_2(m6/mol kgcat s)	3.05e4	1.82e2	1.22e2
E_2(J/mol)	3.3e2	8.89e5	8.77e7
X!	0.59	3.95	0.5
Y1	0.61	0.56	1
A!	10	3.18e4	1.39e4
B1	3.5e2	4.67e3	8.98e5
C1	50	5.67e4	1.47e3
Z1	2.85	1.95	3
X2	0.5	0.86	1.25
Y2	1.19	3.07	0.75
A2	11	1.36e4	2.58e2
B2	3.71e2	6.05e3	3.55e4
C2	5.22e2	1.47e4	9.78e2
Z2	3	2.63	1
Error%	21.5	25.2	85.61
Duration time(Sec)	176400	135000	

جدول ۴: عوامل محاسبه شده براي مدل سينتيكي **Godínez-Cabanes**

عامل	بهينه توسط SA	بهينه توسط GA	مدل
A_1(m6/mol kgcat s)	1.96e2	103	31360
E_1(J/mol)	1.44e4	104	67.45
A_2(m6/mol kgcat s)	4.17e2	1.09e3	1.05e5
E_2(J/mol)	1.04e5	1.022e4	86.71
m_1	2.54	3	0
m_2	2.92	3	1
m_3	1.5	0.5	0
m_4	4.5	2.28	1
m_5	0.5	3.004	0.5
m_6	0.15	0	0
Error%	31.6	33.3	59.31
Duration time(Sec)	30060	19200	

جدول ۵: عوامل محاسبه شده براي مدل سينتيكي **Bos**

عامل	بهينه توسط SA	بهينه توسط GA	مدل
A_1(m6/mol kgcat s)	3.356	0.634	33.39
E_1(J/mol)	12.26	0.371	14638
A_2(m6/mol kgcat s)	1.41e2	0.189	5.11
E_2(J/mol)	-145.32	-0.958	-10.67
A_3(m6/mol kgcat s)	1.03e4	65	3379
E_3(J/mol)	-0.98	-1.021	0.0446
A_4(m6/mol kgcat s)	3.67	0.98	17262.97
E_4(J/mol)	-5.5e6	-2.82e4	3486.67
A_5(m6/mol kgcat s)	3.56	4.13	10.17e-4
E_5(J/mol)	1.67	17	40354
A_6(m6/mol kgcat s)	1.04e4	256	44.635
E_6(J/mol)	-3.52	-9	-33806
A_7(m6/mol kgcat s)	105	17.01	0.0316
E_7(J/mol)	4.56e2	-34	-29400
Erro%	0. 38	2.59e-2	27.45
Duration time(Sec)	198020	326250	

۵- نتيجه‌گيري

مدل‌سازي يک واكنش كاتاليستي نياز به بهينه‌سازي يک تابع هدف به شدت غيرخطي كه شامل نقاط بهينه محلي زيادي است دارد. با اين شرايط تخمين عوامل سينتيكي با استفاده از روش‌هاي سنتي به دليل در دسترس نبودن نقاط شروع مناسب به طور كامل غيردقيق هستند. در مقابل، روش‌هاي تصادفي مثل الگوريتم ژنتيک و يا SA، براي يافتن بهينه كلي مسئله، بخصوص زماني كه بازه در نظر گرفته شده براي عوامل كاملاً وسيع است، روش‌هاي قدرتمندي هستند.

همان طور كه در بخش‌هاي قبل توضيح داده شد، با وجوداينكه SA نسبت به الگوريتم ژنتيک در هر چهار مدل سينتيكي زمان محاسباتي به نسبت كمتري نياز دارد، اما با توجه به جواب نهايي به دست آمده از هر دو روش از آنجا كه جواب نهايي الگوريتم ژنتيک دقت بيشتري نسبت به SA دارد، استفاده از الگوريتم ژنتيک براي اين گونه مسائل ترجيح دارد. از آنجا كه عملكرد الگوريتم ژنتيک به طور كامل بستگي به عوامل اجراي آن دارد كه از قبل مشخص نيستند و بستگي به نوع مسئله دارند، با اجراي مكرر الگوريتم ژنتيک با تركيب‌هاي مختلف، اين عوامل، تعيين شدند. همان طور كه اشاره شد، در مسائل بهينه‌سازي با نقاط بهينه محلي زياد، احتمال تقاطع كم (بين ۰/۳ تا ۰/۴) و براي احتمال جهش مقادير به نسبت زياد (بين ۰/۶ تا ۰/۷) پيشنهاد مي‌شود. هچنين براي تابع انتخاب، تابع انتخاب Tournoment و تابع تقاطع تك نقطه‌اي بالاترين بازده را در بين توابع تقاطع ديگر دارد. همان طور كه در قسمت‌هاي قبل ديديم، با استفاده از الگوريتم ژنتيك عوامل سينتيكي دو مدل مختلف بهينه شدند و مقدار خطا براي هر دو مدل بالا به دست آمد. همان طور كه در قسمت‌هاي قبل نشان داده شد، در مدل Power law خطا از ۱۷۸/۶۸درصد به ۶۴/۴درصد، در مدل Langmuir-Hinshelwood خطا از ۸۵/۶۱درصد به ۲۵/۲درصد، در مدل Godínez-Cabanes خطا از ۵۹/۳۱درصد به ۳۱/۶درصد و در مدل Bos خطا از ۲۷/۴۵ درصد به ۰/۰۰۰۲۵۹درصد كاهش يافته است. براي شرايط عملياتي مورد مطالعه در اين مقاله، استفاده از اين ضرايب سينتيكي بهينه شده توصيه مي‌شود. همچنين با توجه به جداول ۲، ۳، ۴ و ۵ مدل Bos جواب نهايي دقيق‌تري نسبت به دو مدل ديگر دارد و مقدار خطا را به ميزان قابل توجهي كاهش داده است. بنابراين استفاده از مدل Bos با عوامل سينتيكي بهينه‌شده موجود در جدول (۳)، براي شرايط عملياتي مورد مطالعه در اين تحقيق توصيه مي‌شود.

مراجع

1- Brown, M.W., Penlidis, A. and Sullivan, G. (1991). "Control policies for an industrial acetylene hydrogenation reactor." *The Can. J. of Chem. Eng.*, 69, 152.

2 - Huang, W. (1979). Optimize acetylene removal, Hydrocarbon processing, 59, 131.

3 Kalid, R.A. (1999). Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Conversores de Acetileno. Ph.D. di Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil.

4- Bos, A.N., Bootsma, E.S, Foeth, F., Sleyster, H.W. and Westertrep, K.R. (1993). "A kinetic study of the hydrogenation of ethyne and ethene on a commercial Pd/Al2O3 catalyst." *Chem. Eng. Proc.*, Vol. 32, PP.53-63.

5- Gobbo, R., Soares, R. P., Lansarin, M. A., Secchi, A. R., and Ferreira, J. M. P. (2004). "Modeling, simulation, and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors." *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 545.

6- Menshchikov, V.A., Falkovich, Y.G. and Aerov, M.E. (1975). "Hydrogenation kinetics of acetylene on a palladium catalyst in the presence of Ethylene." *Kinet. Catal*., Vol. 16, PP. 1338-1355.

7- Froment, G. F. (1987). "The kinetics of complex catalytic reactions." *Chem. Engng. Sci.* 42, 1073-1087.

8- Su,W. and Huang, H. (2005). "Development and calibration of a reduced chemical kinetic model of n-heptane for HCCI engine combustion." *Fuel*, 84, 1029.

9- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T. (1986). "Numerical Recipes, Chap. IO Cambridge University Press, New York.

10- Godienz , C., Cabanes, A.L. and Villor, G. (2002). "Experimental study of the selection hedrogenaton of steam cracking C_2 cut. Departmento de Ingenieria Quimica, Universidad de Murcia, Murcia, *Spain,Chemical Engineering Communications*, 164:1, 225 – 247.

11- J. Vincent, M. and D. Gonzalez, R. (2001). A Langmuir–Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/γ-Al2O3 catalyst prepared by the sol–gel method Applied Catalysis A: General 217 143–156.

12- Mansoornejad, B., Mostoufi, N. And Jalali-Farahani, F. (2008). "A hybrid GA–SQP optimization technique for determination of kinetic parameters of hydrogenation reactions." *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 32, Issue 7, 24, PP. 1447-1455.

13- De Jong, K. (1975). An Analysis of the Behaviour of a Class of Genetic Adaptive Systems, PhD Thesis, University of Michigan.

14- Holland, J.H. (1975). Adaption in Natural and Artificial Systems, University of Michigan Press, Ann Arbor, MI.

15- Ingber,L. (1998). "Simulated annealing : practive versus theory." Mahl. *Comput. Modeling* , 11-18.

16- Gofee, W.L., Ferrier, G.D. and Rogers, J. (2000). "Global optimization of statistical function with simulated annealing." *J .Econometrics* ,65-100.