



## Dynamic Modeling and Simulation of Catalytic Beds in the Claus Process: Impact of Capillary Condensation of Sulfur on Bed Deactivation

P. Mayelfar<sup>1</sup>, S. H. Rajaei Shooshtari<sup>2\*</sup>, A. Shahsavand<sup>3</sup>

1- MSc. Student of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

2- Assistant Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

3- Associate Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

Email: [rajaees@um.ac.ir](mailto:rajaees@um.ac.ir)

### Abstract

*The Modified Claus process is the most common method for removing hydrogen sulfide from natural gas. Despite studies conducted on the simulation of catalytic beds in sulfur recovery units, no comprehensive research has yet been carried out on the impact of sulfur capillary condensation on catalyst deactivation. In the present study, dynamic modeling and simulation of sulfur production processes in catalytic beds were performed, considering the Claus reaction and hydrolysis. After validating the proposed mathematical model, the distribution of operational parameters such as temperature, pressure, and component concentrations, taking catalyst deactivation into account, was analyzed. The results from the simulation showed that, for the current case study, approximately 80% of the catalyst deactivates after 300 days of loading in the bed due to sulfur capillary condensation, resulting in a more than 49% reduction in sulfur production.*

Received: 3 February 2025

Accepted: 26 May 2025

Page Number: 89-107

### Keywords:

Sulfur Recovery Unit,  
Claus Process,  
Catalytic Beds,  
Mass Transfer,  
Dynamic Modeling,  
Catalyst Deactivation,  
Sulfur Capillary  
Condensation

### Please Cite this Article Using:

Mayelfar, P., Rajaei Shooshtari, S. H., & Shahsavand, A. (2026). Dynamic Modeling and Simulation of Catalytic Beds in the Claus Process: Impact of Capillary Condensation of Sulfur on Bed Deactivation. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(143), 89-107, [In Persian].



## مدل سازی و شبیه سازی دینامیکی بسترهای کاتالیستی فرایند کلاوس: تأثیر میعان مویینگی گوگرد بر غیر فعال شدن بستر

پژمان مایل فر<sup>۱</sup>، سید حیدر رجائی شوشتری<sup>۲\*</sup>، اکبر شاهسونند<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

پیام نگار: [rajaces@um.ac.ir](mailto:rajaces@um.ac.ir)

### چکیده

فرایند کلاوس اصلاح شده، متداول ترین فرایند برای حذف سولفید هیدروژن از گاز طبیعی است. با وجود پژوهش هایی که در زمینه شبیه سازی بسترهای کاتالیستی واحد باز یافت گوگرد انجام شده است، تاکنون پژوهش جامعی پیرامون تأثیر میعان مویینگی گوگرد بر غیر فعال شدن کاتالیست انجام نگرفته است. در پژوهش حاضر، مدل سازی و شبیه سازی دینامیکی فرایند تولید گوگرد در بسترهای کاتالیستی، با در نظر گرفتن واکنش های کلاوس و هیدرولیز انجام شد. پس از اعتبار سنجی مدل ریاضی ارائه شده، توزیع مشخصه های عملیاتی مانند دما، فشار و غلظت اجزاء با در نظر گرفتن غیر فعال شدن کاتالیست بررسی شد. نتایج حاصل از شبیه سازی نشان داد که برای مطالعه موردی حاضر، حدود ۸۰ درصد کاتالیست پس از ۳۰۰ روز از شروع بارگذاری آن در بستر، به دلیل میعان مویینگی گوگرد غیر فعال می شود و میزان گوگرد تولیدی نیز بیش از ۴۹ درصد کاهش می یابد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۰۵

شماره صفحات: ۸۹ تا ۱۰۷

### کلیدواژه ها:

واحد باز یافت گوگرد،

فرایند کلاوس،

بسترهای کاتالیستی،

انتقال جرم،

مدل سازی دینامیکی،

غیر فعال شدن کاتالیست،

میعان مویینگی گوگرد

\* مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

### استناد به مقاله:

مایل فر، پژمان، رجائی شوشتری، سید حیدر، و شاهسونند، اکبر. (۱۴۰۴). مدل سازی و شبیه سازی دینامیکی بسترهای کاتالیستی فرایند کلاوس: تأثیر میعان مویینگی گوگرد بر غیر فعال شدن بستر، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۳)، ۸۹-۱۰۷.

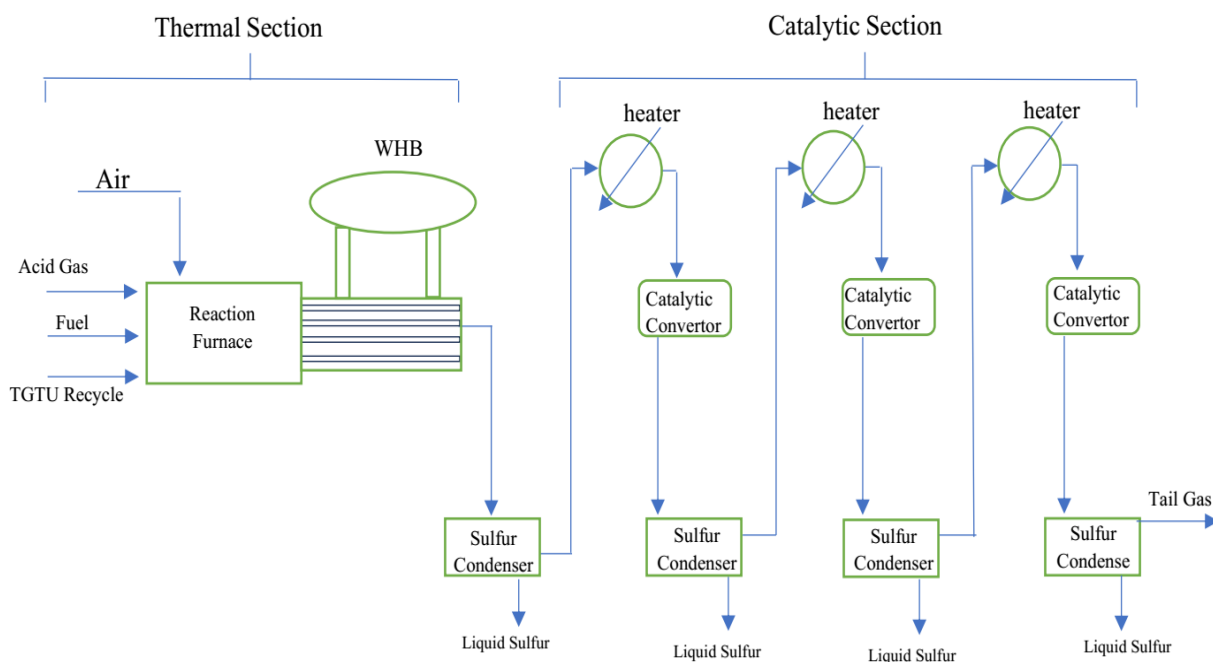
## ۱. مقدمه

یکی از منابع اصلی تولید گوگرد در دنیا، استحصال آن از گاز ترش حاوی سولفید هیدروژن<sup>۱</sup> و دی‌اکسید کربن<sup>۲</sup> است. افزایش چشم‌گیر مصرف گاز و به تبع آن، کاهش ذخایر گازهای شیرین در دنیا، تصفیه گازهای ترش را به‌منظور تولید پایدار گاز طبیعی ضروری ساخته‌است. میزان مصرف گاز در سراسر جهان در دو دهه گذشته تقریباً دو برابر شده و از ۲/۴ تریلیون متر مکعب در سال ۲۰۰۰ به ۳/۹ تریلیون متر مکعب در سال ۲۰۲۰ و ۴ تریلیون متر مکعب در سال ۲۰۲۳ افزایش یافته‌است [۱]. هم‌چنین، میزان تولید گاز نیز متناسب با مصرف آن افزایش یافته‌است، اما سهم مخازن گاز شیرین و میزان افزایش تولید گاز شیرین بسیار کمتر از مصرف جهانی گاز است [۱]. به‌همین دلیل، استفاده از گازهای ترش به‌منظور تولید پایدار گاز ضروری است.

در این پالایشگاه‌های گاز، ابتدا سولفید هیدروژن از جریان گاز ترش از راه حلال‌های شیمیایی، مانند آمین جدا می‌شود. سپس، سولفید هیدروژن جداسازی شده در واحدهای بازیافت گوگرد<sup>۳</sup> به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. متداول‌ترین روش تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد در پالایشگاه‌های کشور فرایند کلاوس

اصلاح شده‌است که طرحواره ساده‌شده آن در شکل (۱) نشان داده شده‌است. در این فرایند ابتدا در مرحله حرارتی در کوره حدود یک سوم  $H_2S$  با هوا به‌گونه‌ای می‌سوزد که نسبت  $H_2S$  به  $SO_2$  برابر ۲ شود [۲]. این نسبت به‌منظور پیشرفت مناسب واکنش کلاوس در بسترهای کاتالیستی ضروری است. سپس، در مرحله دوم که بخش کاتالیستی فرایند است، در بسترهای کاتالیستی سولفید هیدروژن با دی‌اکسید گوگرد در حضور کاتالیست واکنش می‌دهد و گوگرد تولید می‌شود. در صورت استفاده از سه بستر کاتالیستی، میزان بازیابی گوگرد می‌تواند تا ۹۷ درصد برسد [۳]. راکتورهای کاتالیستی این واحد، نقش مهمی در راندمان فرایند و افزایش درصد بازیافت گوگرد دارند.

یکی از چالش‌های مهم در این واحد، میعان مویینگی و رسوب گوگرد در کاتالیست‌ها است. این رسوب باعث مسدود شدن منافذ کاتالیست‌ها و کاهش فعالیت آن‌ها می‌شود و می‌تواند منجر به کاهش عمر مفید سامانه و افزایش هزینه‌های نگهداری و تعویض کاتالیست‌ها شود. به‌همین دلیل، مدل‌سازی و شبیه‌سازی دقیق این بسترها از اهمیت فراوانی به‌منظور طراحی مناسب و بهینه واحد برخوردار است.



شکل ۱. طرح

واره واحد بازیافت گوگرد.

Figure 1. Schematic of the sulfur recovery unit.

1. Hydrogen Sulfide ( $H_2S$ )2. Carbon Dioxide ( $CO_2$ )

3. Sulfur Recovery Units (SRU)

واسیلیوس و پایاناکوس، سینتیک تجزیه سولفید هیدروژن را بر روی کاتالیزور  $MoS_2$  در یک راکتور لوله‌ای بررسی کردند. هدف آن‌ها بررسی فعالیت کاتالیست و سازوکار واکنش‌های درگیر در فرایند تجزیه بود. آن‌ها سه رابطه مختلف را برای نرخ سرعت واکنش کلاوس بررسی و با مقایسه نتایج آن‌ها با مقادیر واقعی، رابطه مناسب را برای نرخ سرعت واکنش کلاوس مشخص کردند [۴]. کلارک و همکاران، تأثیرات  $CS_2$  و  $COS$  را بر روی آلومینا و تیتانیا در فرایند کلاوس بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که تبدیل  $CS_2$  با استفاده از آلومینا یا تیتانیا از راه هیدرولیز (آبکافت) انجام می‌شود. هم‌چنین، در کار آن‌ها نشان داده شد که فعالیت بالای تبدیل  $CS_2$  در کاتالیست تیتانیا ممکن است به دلیل واکنش آن با  $SO_2$  در دمای  $320^\circ C$  سلسیوس باشد. علاوه بر این، گزارش دادند که آلومینا به اندازه تیتانیا کاتالیزوری مؤثر برای تبدیل  $CS_2$  نیست [۵]. زاگورویکو و ماتروس با توجه به میعان و تبخیر گوگرد بر روی بسترهای کاتالیستی، مدلی را برای انتقال جرم و تبادل انرژی در سطح بین فاز گاز و جامد در کاتالیست‌ها پیشنهاد کردند. آن‌ها در این پژوهش بیان کردند که با تغییر جهت جریان گاز تصفیه شده، می‌توان بخشی از گوگرد مایع شده را با گرمای واکنش به بخار تبدیل کرد [۶]. زغبی و رزاق با استفاده از مدل‌های دینامیک سیالات محاسباتی به شبیه‌سازی توزیع جریان و واکنش‌های شیمیایی در مبدل‌های کاتالیزوری فرایند کلاوس پرداختند. آن‌ها نشان دادند که بسترهای پر شده به‌عنوان توزیع‌کننده جریان، عملکرد مؤثری دارند و با بهبود توزیع جریان از راه اصلاحات طراحی، می‌توان بهره‌وری بسترهای کاتالیستی را افزایش داد. این بهبود می‌تواند منجر به نرخ تبدیل بالاتر و بهره‌وری عملیاتی بهتر در فرایندهای صنعتی، به‌ویژه در تصفیه گاز ترش شود [۷]. اسفندیاری و شاهشوند، مدل‌سازی غیر فعال شدن بسترهای کاتالیستی واحد بازیافت گوگرد را در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک بررسی کردند. آن‌ها در پژوهش خود ذکر کردند که با وجود بازده اسمی ۹۷ درصد برای واحد کلاوس، به دلیل برخی مشکلات، از جمله میعان گوگرد در بستر و هم‌چنین، وجود برخی ناخالصی‌ها از جمله بنزن، تولوئن و زایلین، بازده واقعی کاتالیست‌ها به مرور زمان کاهش می‌یابد و این عوامل باعث غیر فعال شدن کاتالیست‌ها می‌شود [۸]. نبی‌کندی و فاطمی، مدل‌سازی سینتیکی واحد بازیافت گوگرد فرایند کلاوس را انجام دادند و آن را با

مدل تعادلی مقایسه کردند. میزان بازیابی گوگرد در مطالعه موردی آن‌ها ۹۷/۴ درصد مولی گزارش شد. مدل سینتیکی در کار آن‌ها، دبی مولی خروجی مواد مختلف را با انحراف نسبی ۴٪ در کوره و ۲٪ در مبدل‌های کاتالیزوری پیش‌بینی کرد. هم‌چنین، مدل تعادلی ۳٪ انحراف برای نسبت  $H_2 S/SO_2$  نشان داد، در حالی که مدل سینتیکی تنها ۰/۲٪ انحراف داشت [۹]. خاتمی و همکاران، مدل‌سازی کاهش فعالیت راکتورهای کاتالیستی واحد بازیابی گوگرد پالایشگاه سوم پارس جنوبی را بر اساس تئوری نفوذ انجام دادند. آن‌ها تأثیر اندازه ذرات کاتالیزور، رسوب کک و سولفات‌شدن کاتالیست‌ها را بر کاهش فعالیت آن‌ها شبیه‌سازی کردند. نتایج نشان داد که رسوب کک، به‌ویژه مسدود شدن منافذ کاتالیست‌ها به وسیله مولکول‌های حلقوی آروماتیک، باعث افت سریع فعالیت آن‌ها می‌شود [۱۰]. عبدالفتاح و همکاران، راکتورهای کلاوس را سه‌بعدی شبیه‌سازی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که بسترهای کاتالیستی، به‌عنوان توزیع‌کننده جریان، مؤثر عمل می‌کند، زیرا قطر ذرات کوچک و تخلخل کم، باعث توزیع مناسب سرعت می‌شود [۱۱]. قهرآلود و همکاران، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند کلاوس صنعتی (بخش حرارتی و کاتالیستی) را انجام دادند. هدف اصلی آن‌ها دستیابی به حداکثر بازیابی گوگرد با بهینه‌سازی فرایند کلاوس اصلاح شده، شامل تبدیل حرارتی در کوره و تبدیل کاتالیستی در دو راکتور بستر ثابت بود. پس از مدل‌سازی فرایند با قوانین بقای جرم و انرژی، نتایج شبیه‌سازی با داده‌های واحد صنعتی مقایسه شد. بهینه‌سازی با استفاده از الگوریتم ژنتیک، نشان داد که بازیابی گوگرد در فرایند بهینه شده ۴/۶۳ درصد بهبود یافته است. هم‌چنین، عملکرد راکتور حرارتی خودکار را برای افزایش بازیابی گوگرد و کاهش آلاینده‌های گوگرد بررسی کردند [۱۲]. زاهد و همکاران بهینه‌سازی و تحلیل پینچ واحد بازیابی گوگرد را با روش کلاوس بررسی کردند. تابع هدف در پژوهش آن‌ها میزان مصرف انرژی و هزینه فرایند بود. نتایج حاصل از شبیه‌سازی آن‌ها نشان داد که در شرایط بهینه، میزان بازیابی گوگرد تا ۱۸ درصد افزایش و هزینه‌های انرژی تا ۲۸/۵۳ درصد کاهش می‌یابد [۱۳]. مدحت و همکاران نیز شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد بازیابی گوگرد دو مرحله‌ای را با استفاده از فرایند کلاوس انجام دادند. هدف پژوهش آن‌ها یافتن مقادیر بهینه دمای ورودی به بسترهای کاتالیستی و هم‌چنین، دبی جریان هوای ورودی به کوره بود. نتایج آن‌ها نشان داد

باتوجه به شکل (۲)، تغییرات تنها در جهت عمق بستر (z) در نظر گرفته شده و از تغییرات در جهات دیگر صرف نظر شده است. به دلیل فشار پایین فرایند، رفتار گاز به صورت آرمانی فرض شده است. به دلیل استفاده از عایق بندی در راکتور، فرایند به صورت آدیاباتیک در نظر گرفته شده است. تمام کاتالیزورها نیز با قطر یکسان به صورت کروی فرض شده اند.

باتوجه به فرضیات انجام گرفته، موازنه جرم هر جزء (به غیر از گوگرد) برای فاز سیال در هر المان در طول بستر، به صورت رابطه (۱) است. هم چنین، باتوجه به تجمع گوگرد در هر المان نسبت به زمان، باید تغییرات غلظت گوگرد نسبت به زمان نیز در این رابطه لحاظ شود. بنابراین، موازنه جرم گوگرد در رابطه (۲) نشان داده شده است [۱۵].

$$\frac{d(Gy_i)}{dz} = -N_i (S_{bed} a) \quad i \neq sulfur \quad (1)$$

$$(\epsilon_p S_{bed}) \frac{d(C_i)}{dt} = -\frac{d(Gy_i)}{dz} - N_i (S_{bed} a) \quad i = sulfur \quad (2)$$

در رابطه فوق، G دبی مولی فاز گاز،  $y_i$  جزء مولی ماده i در توده سیال،  $N_i$  شار انتقال جرم جزء i،  $S_{bed}$  مساحت سطح عمود بر جریان در بستر کاتالیستی، dz ضخامت المان، a سطح ویژه ذرات کاتالیست و  $\epsilon_p$  تخلخل درون ذره ای کاتالیست است. هم چنین،  $G_i$  غلظت گوگرد در توده سیال است. ذکر این نکته ضروری است که تغییرات غلظت گوگرد باعث تغییر در غلظت سایر اجزاء نیز می شود. به منظور حل معادلات (۱) و (۲)، نیاز به شرایط مرزی و اولیه برای غلظت تمامی اجزاء است. شرط مرزی در داده های واقعی مطالعه موردی داده می شود. شرط اولیه نیز برای غلظت تمامی اجزاء در طول بستر در زمان  $t=0$ ، از حل معادلات شرح داده شده در حالت پایا قابل محاسبه است.

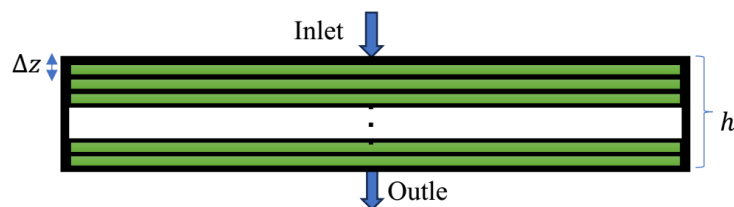
که حداکثر تولید گوگرد در دمای ۲۷۰ درجه سلسیوس برای راکتور اول و ۲۱۰ درجه سلسیوس برای راکتور دوم به دست می آید [۱۴].

مدل سازی و شبیه سازی دقیق بسترهای کاتالیستی واحد کلاوس به منظور بهینه سازی عملکرد آن و پیش بینی میزان کاهش فعالیت کاتالیست ضروری است. این امر می تواند به افزایش بازیابی گوگرد، کاهش انتشار آلاینده ها و افزایش عمر کاتالیست های واحد کمک کند. در پژوهش حاضر، مدل سازی و شبیه سازی بسترهای کاتالیستی فرایند کلاوس با استفاده از یک مدل نوین و مبتنی بر اصول انتقال جرم و با در نظر گرفتن تمام واکنش های بستر کاتالیستی در شرایط ناپایا انجام شده است.

نوآوری مدل حاضر را نسبت به سایر مدل های ارائه شده برای سامانه مذکور می توان در نظر گرفتن دو مشخصه اصلی دانست. نخست، در نظر گرفتن اثرات میعان مویینگی گوگرد در طول زمان بر غیر فعال شدن کاتالیست و توزیع غلظت اجزاء و مشخصه های عملیاتی در طول راکتور است. علاوه بر این، به جای استفاده از ضریب اثربخشی واکنش، در مدل حاضر از شبیه سازی هم زمان واکنش در توده سیال و واکنش در درون ذرات کاتالیست بهره گرفته شده است. هدف از مدل ارائه شده، پیش بینی نرخ کاهش فعالیت کاتالیست ناشی از میعان مویینگی گوگرد است. سرانجام، تأثیر غیر فعال شدن کاتالیست بر توزیع مشخصه های عملیاتی در عمق بستر تحلیل می شود.

## ۲. مدل سازی

باتوجه به این که در شرایط عملیاتی، میعان گوگرد در بسترهای کاتالیستی رخ می دهد، به مرور زمان این بسترها غیر فعال می شوند؛ بنابراین، نحوه عملکرد بسترهای کاتالیستی در واحدهای بازیابی گوگرد به صورت ناپایا است. در پژوهش حاضر، صرفاً میعان گوگرد به عنوان عامل غیر فعال سازی کاتالیست فرض می شود. هم چنین،



شکل ۲. نمایه المان گیری بستر کاتالیستی.

Figure 2. Catalytic bed element profiling.

1. Effectiveness Factor

2. Intera Particle Porosity

$$Re = \frac{\rho_g v dp}{\mu_m} \quad (9)$$

در رابطه (۸)،  $\mu_m$  گرانروی مخلوط گازی است که از رابطه (۱۰) به‌دست می‌آید [۱۹].

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (10)$$

در این رابطه  $\mu_i$  گرانروی هر جزء است که می‌توان آن را از معادله (الف-۴) موجود در ضمیمه الف به‌دست آورد. هم‌چنین،  $\phi_{ij}$  ضریب پیچیدگی است. این ضریب برای در نظر گرفتن برهم‌کنش بین اجزاء برای محاسبه دقیق‌تر گرانروی به‌کار می‌رود که تابعی از جرم مولکولی و گرانروی اجزاء است. این ضریب را می‌توان از رابطه (۱۱)، به‌دست آورد [۱۹].

$$\phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\frac{4}{\sqrt{2}} \left[ 1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

در رابطه (۸)،  $D_{im}$  ضریب نفوذ جزء  $i$  در مخلوط گازی است. چنانچه انتقال جرم در یک محیط چندجزئی و در فاز گاز رخ‌دهد، باید با استفاده از مفهوم ضریب نفوذ مؤثر [۲۰]، نسبت به محاسبه شار انتقال جرم اقدام کرد. این ضریب را می‌توان از رابطه (۱۲) به‌دست آورد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ضریب نفوذ مؤثر  $D_{im}$  خاصیت سامانه نبوده و تابع شار نفوذی اجزای مختلف است. چنانچه اجزاء در جهت نفوذ جزء  $i$  انتقال یابند مقدار شار آن‌ها مثبت و در غیر این صورت، شار آن‌ها منفی در نظر گرفته می‌شود.

$$D_{i,m} = \frac{N_i - y_i \sum_{j=1}^n N_j}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{D_{ij}} (y_j N_i - y_i N_j)} \quad (12)$$

در رابطه فوق  $D_{ij}$  ضریب نفوذ جزء  $i$  در جزء  $j$  است که از رابطه فولر به‌صورت زیر قابل محاسبه است [۲۰].

$$D_{i,j} \left( \frac{M^2}{s} \right) = \frac{10^{-4} (0.00143 T^{1.75})}{P M_{ij}^{\frac{1}{2}} \left( v_i^{1/3} + v_j^{1/3} \right)^2} \quad p = \text{bar}, T = K \quad (13)$$

سطح ویژه ذرات کاتالیست را می‌توان از رابطه زیر به‌دست آورد. در این رابطه  $d_p$  قطر دانه‌های کاتالیست و  $\epsilon_{bed}$  تخلخل بستر است [۱۶].

$$a = 6 (1 - \epsilon_{bed}) / d_p \quad (3)$$

شار انتقال جرم را می‌توان بر مبنای ضرایب انتقال جرم  $k_i$  و  $F_{Gi}$  به‌صورت رابطه (۴) نوشت [۱۳].

$$N_i = -k_i''' (y_i - y_{si}) = \alpha_i F_{Gi} \ln \left( \frac{\alpha_i - y_{si}}{\alpha_i - y_i} \right) \quad (4)$$

در این رابطه  $y_{si}$  جزء مولی ماده  $i$  در سطح بین سیال و ذرات کاتالیست است که از رابطه (۲۶) به‌دست می‌آید. هم‌چنین،  $k_i'''$  و  $F_{Gi}$  ضرایب انتقال جرم جزء  $i$  و  $\alpha_i$  سازوکار انتقال جرم برای جزء  $i$  است که از رابطه زیر قابل محاسبه است [۱۶].

$$\alpha_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (5)$$

ضریب انتقال جرم  $F_{Gi}$  تابع سازوکار انتقال جرم نیست و از روابط تجربی حساب می‌شود. بنابراین، با محاسبه  $F_{Gi}$  می‌توان  $k_i'''$  را از رابطه (۴) حساب کرد. به‌منظور محاسبه  $F_{Gi}$ ، مطابق رابطه (۶) نیاز به محاسبه عدد بدون بعد شروود است و عدد شروود برای انتقال جرم از روی سطح کره از رابطه (۷) به‌دست می‌آید [۱۷].

$$F_{Gi} = \frac{Sh_i C_t D_{im}}{d_p} \quad (6)$$

$$Sh_i = 2 + 1.1 Re^{0.6} Sc_i^{0.33} \begin{cases} 0.06 \leq Sc \leq 70600 \\ 3 \leq Re \leq 10000 \\ 0.6 \text{ mm} \leq dp \leq 17.1 \text{ mm} \end{cases} \quad (7)$$

در رابطه (۷)،  $Sc_i$  عدد اشمیت و  $Re$  عدد رینولدز است که از روابط (۸) و (۹) به‌دست می‌آید [۱۸].

$$Sc_i = \frac{\mu_m}{\rho_g D_{i,m}} \quad (8)$$

1. Sherwood Number (Sh)

برای به دست آوردن فشار مویبگی گوگرد، مطابق رابطه (۱۹)، از معادله Ostwald-Freundlich [۲۲]- که تعمیم یافته معادله کلونین [۲۳] است - استفاده می شود.

$$\ln \frac{p}{p_{cc}} = \frac{\gamma V_m \cos(\theta)}{rRT} \quad (19)$$

در معادله بالا  $\gamma$  کشش سطحی مایع/ بخار و  $V_m$  حجم مولی گوگرد مایع است. همچنین شعاع حفره های کاتالیست است که برای کاتالیست آلومینا در حدود ۳/۵ نانومتر است [۲۴]. برای به دست آوردن کشش سطحی می توان از معادله (۲۰) استفاده کرد که حاصل از برازش منحنی داده های آزمایشگاهی کشش سطحی است [۲۵].

$$\gamma = -3 \times 10^{-7} T^3 + 0.0003 T^2 - 0.1574 T + 74.551 \quad (20)$$

از طرفی، حجم مولی گوگرد مایع را می توان از معادله (۲۱) به دست آورد. در این معادله  $Mw_s$ ، حجم مولکولی گوگرد مایع و  $\rho_s$  چگالی گوگرد مایع است [۲۶].

$$v_m = \frac{Mw_s}{\rho_s} \quad (21)$$

رابطه بین شار انتقال جرم و نرخ سرعت واکنش در سطح بین ذرات کاتالیست و فاز گاز به صورت رابطه زیر است:

$$\xi R_i m_c = N_i (S_{bed} dz a) \quad (22)$$

در رابطه فوق،  $\xi$  ضریب غیر فعال سازی کاتالیست و  $m_c$  جرم بستر کاتالیستی است. همچنین،  $R_i$ ، نرخ سرعت واکنش جزء  $i$  بر واحد جرم کاتالیست است که با استفاده از نسبت استوکیومتری بین اجزاء و باتوجه به نرخ سرعت واکنش های موجود در جدول (۱)، می توان برای مواد شرکت کننده در واکنش ها، آن را به دست آورد. این معادله برای تمام اجزاء موجود در واکنش های جدول (۱)، قابل استفاده است.

در رابطه (۱۳)،  $v_i$  و  $v_j$  به ترتیب حجم مولکولی جزء  $i$  و جزء  $j$  است [۱۸]. همچنین،  $M_{i,j}$  جرم مولکولی میانگین دو جزء  $i$  و  $j$  است که از رابطه (۱۴) به دست می آید.

$$M_{i,j} = \frac{2 M_i M_j}{M_i + M_j} \quad (14)$$

در نهایت، می توان فرم گسسته شده معادلات (۱) و (۲) را به صورت روابط زیر نوشت:

$$Gy_{il}^t - Gy_{il}^{t+1} - \alpha_{il}^t F_{Gi}^t \ln \left( \frac{\alpha_{il}^t - y_{sil}^t}{\alpha_{il}^t - y_{il}^t} \right) (S_{bed}) a = \begin{cases} i \neq sulfur \\ t = 0: dt: t \\ j = 1: dz: z \end{cases} \quad (15)$$

$$Gy_{il}^t - Gy_{il}^{t+1} - \alpha_{il}^t F_{Gi}^t \ln \left( \frac{\alpha_{il}^t - y_{sil}^t}{\alpha_{il}^t - y_{il}^t} \right) (S_{bed}) a - \dot{n}_{cc}^t = \begin{cases} i = sulfur \\ t = 0: dt: t \\ j = 1: dz: z \end{cases} \quad (16)$$

طبق رابطه فوق، در موازنه جرم مربوط به گوگرد، مقدار گوگرد میعان شده با گذر از عمق بستر را باید از مقدار گوگرد در توده سیال کم کرد. برای محاسبه میزان گوگرد میعان شده، می توان مطابق معادله (۱۷) از اختلاف فشار جزئی با فشار مویبگی جزء مورد نظر استفاده کرد.

$$\dot{n}_{cc} = \frac{(p - p_{cc}) \frac{G}{\rho_m}}{RT} \quad (17)$$

در معادله فوق  $p$  و  $p_{cc}$  به ترتیب فشار بخار و فشار مویبگی گوگرد است که از رابطه (۱۹) به دست می آید. همچنین،  $G$  مقدار دبی مولی گاز در شرایط دما و فشار عملیاتی،  $T$  دما،  $R$  ثابت جهانی گازها و  $\rho_m$  چگالی مولی گاز است. باتوجه به فرض ایده آل در نظر گرفتن گاز، مقدار چگالی از رابطه (۱۸) به دست می آید [۲۱]. در این رابطه  $P$  فشار کل سامانه است.

$$\rho_m = \frac{P Mw}{RT} \quad (18)$$

جدول ۱. واکنش‌های انجام‌شده در کاتالیست‌های فرایند کلاوس و معادلات نرخ سرعت واکنش‌ها [۲۷].

Table 1. Reactions in the catalysts of the Claus process and Reaction Rate Equations [27].

Reaction no.	Reaction	Rate of reaction	Place
1	$2H_2S + SO_2 \rightarrow \frac{1}{2}S_6 + 2H_2O$	$-R_{H_2S} = \frac{K_s * (P_{H_2S} * P_{SO_2})^{0.5} - \left(\frac{1}{K}\right) P_{H_2O} * P_{S_6}^{0.25}}{(1 + K_{H_2O} * P_{H_2O})^2}$	All reactors
2	$COS + H_2O \rightarrow H_2S + CO_2$	$-R_{COS} = \frac{k_{COS} * P_{COS} * P_{H_2O}}{1 + K_{H_2O} P_{H_2O}}$	First reactor
3	$CS_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + CO_2$	$-R_{CS_2} = \frac{k_{CS_2} * P_{CS_2} * P_{H_2O}}{1 + K_{H_2O} P_{H_2O}}$	First reactor
4	$S_6 = \frac{6}{n} S_n$		All reactors

لازمه‌ذکر است که ضرایب سرعت واکنش‌ها و ثوابت موجود را می‌توان در ضمیمه الف مشاهده کرد. (۲۶)

می‌توان فرم گسسته‌شده معادله (۲۳) را به صورت زیر نوشت. در این رابطه  $\varepsilon$  تخلخل بستر کاتالیستی است. (۲۷)

در روابط فوق  $V_p$  حجم فضای خالی حفره‌ها برحسب جرم کاتالیست است که معمولاً با آنالیز BJH به دست می‌آید. هم‌چنین،  $m_c$  جرم کاتالیست و  $Pore\ volume$  حجم فضای خالی حفره‌ها و  $\varepsilon_p$  تخلخل درون ذره‌ای کاتالیست است. با به دست آوردن تخلخل درون ذره‌ای کاتالیست، می‌توان حجم حفره‌ها را در هر المان از رابطه (۲۸) به دست آورد. (۲۳)

هم‌چنین، تغییر در نرخ سرعت واکنش‌ها را به دلیل غیر فعال شدن کاتالیست (در اثر میعان گوگرد) با ضریب ارائه شده در معادله (۲۴) می‌توان به دست آورد. این ضریب، ضریب غیر فعال سازی کاتالیست نام دارد و در نرخ سرعت واکنش‌ها ضرب می‌شود. (۲۴)

در این رابطه،  $V_1$  مجموع دبی حجمی گوگرد میعان شده در هر المان در مراحل زمانی مختلف است که از رابطه (۲۵)، به دست می‌آید. هم‌چنین،  $V_2$  مجموع حجم حفره‌ها در هر المان است. (۲۵)

موازنه انرژی برای حالت ناپایا به صورت رابطه (۲۹) قابل بیان است. (۲۹)

در معادله فوق  $T$  دمای فاز گاز،  $R_k$  نرخ سرعت واکنش  $k$  ام،  $\Delta H_{rxnk}$  گرمای استاندارد واکنش  $k$ ،  $\Delta H_p$  تغییرات آنتالپی فرآورده‌ها،  $\Delta H_R$  تغییرات آنتالپی واکنش دهنده‌ها و  $Q_{loss}$  میزان اتلاف حرارت است که باتوجه به فرض عایق بودن بستر، برابر صفر است. هم‌چنین،  $C_{FH}$  ضریب تصحیح حرارتی است که به دلیل وجود آلوتروپ‌های مختلف گوگرد در جریان گاز تعریف می‌شود. باتوجه به وجود گوگرد در واکنش اصلی کلاوس، ضریب مذکور فقط برای این

روابط کمکی در هر المان به یکدیگر، لازم است که روابط حاصل از موازنه های جرم و انرژی در فاز گاز و روی سطح کاتالیست به صورت هم زمان حل شود. شکل (۳) الگوریتم حل معادلات را نشان می دهد. مطابق این نمودار، در هر مرحله زمانی و در هر المان، معادلات هم زمان حل می شود. هم چنین، مقدار گوگرد میعان یافته و فشار موئینگی گوگرد و درصد پرشدن حفره های کاتالیست در هر المان و در هر مرحله زمانی به دست می آید. با توجه به این که در هر المان، مقدار متوسط دما و غلظت برای حل معادلات بیان شده مورد نیاز است، ابتدا باید مقدار متوسط این دو مشخصه، برای هر المان حدس زده شود و پس از حل معادلات و محاسبه مقادیر خروجی، مقادیر متوسط حدس زده شده، تصحیح شود. هم چنین، هم زمان با به دست آوردن دما و غلظت نهایی در هر المان مقدار صحیح فشار موئینگی و میعان گوگرد به دست می آید. شایان ذکر است که در هر المان، دو نوع غلظت برای مواد شرکت کننده در واکنش به دست می آید که مربوط به غلظت در سطح بین ذرات کاتالیست و سیال و هم چنین، غلظت در توده سیال هستند. برای حل معادلات دیفرانسیل بیان شده، از کدنویسی به روش تفاضل محدود (تقریب پیش رو) [۲۹] در محیط نرم افزار متلب استفاده شد.

### ۳. اعتبارسنجی مدل

به منظور بررسی رفتار گاز در عمق بستر کاتالیستی، با استفاده از داده های گاز ورودی به واحد SRU، پالایشگاه پارس جنوبی که در جدول های (۲) و (۳) نشان داده شده است و هم چنین، با توجه به خواص فیزیکی کاتالیست های این واحد مندرج در جدول (۴)، شبیه سازی انجام می شود و به منظور راستی آزمایی مدل، نتایج حاصل از شبیه سازی در زمان اولیه ( $t=0$ ) با نتایج داده های عملیاتی خروجی از هر سه بستر کاتالیستی این واحد مقایسه می شود.

### جدول ۲. جزء مولی جریان گاز خروجی از کوره و ورودی به کاتالیست اول [۹].

Table 2. The molar fraction of stream of furnace gas outlet and first reactor inlet [9].

Component	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	SO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Furnace outlet (y <sub>i</sub> )	0.001	0	0.373	0.017	0.232	0.035	0.0183	0.027	0.0016	0.241
First catalytic reactor inlet (y <sub>i</sub> )	0.01	0	0.3901	0.0157	0.2433	0.0363	0.0211	0.0286	0.0016	0.2526
Component	S <sub>1_Vapor</sub>	S <sub>2_Vapor</sub>	S <sub>3_Vapor</sub>	S <sub>4_Vapor</sub>	S <sub>5_Vapor</sub>	S <sub>6_Vapor</sub>	S <sub>7_Vapor</sub>	S <sub>8_Vapor</sub>	S Liquid	Argon
Furnace outlet (y <sub>i</sub> )	0	0.045	0	0	0	0	0	0	0	0
First catalytic reactor inlet (y <sub>i</sub> )	1.28E-22	2.33E-06	2.78E-07	1.56E-07	7.72E-06	0.00012	5.31E-05	0.00015	0	7.18E-15

S: Sulfur

1. Finite Difference (Approximations)

واکنش تعریف می شود و برای واکنش های هیدرولیز مقدار آن برابر یک است. هم چنین،  $\Delta H_{cond}$ ، مقدار آنتالپی مورد نیاز برای میعان گوگرد است. مقادیر  $\Delta H_p$  و  $\Delta H_R$  را می توان از معادلات (۳۰) و (۳۱) به دست آورد.

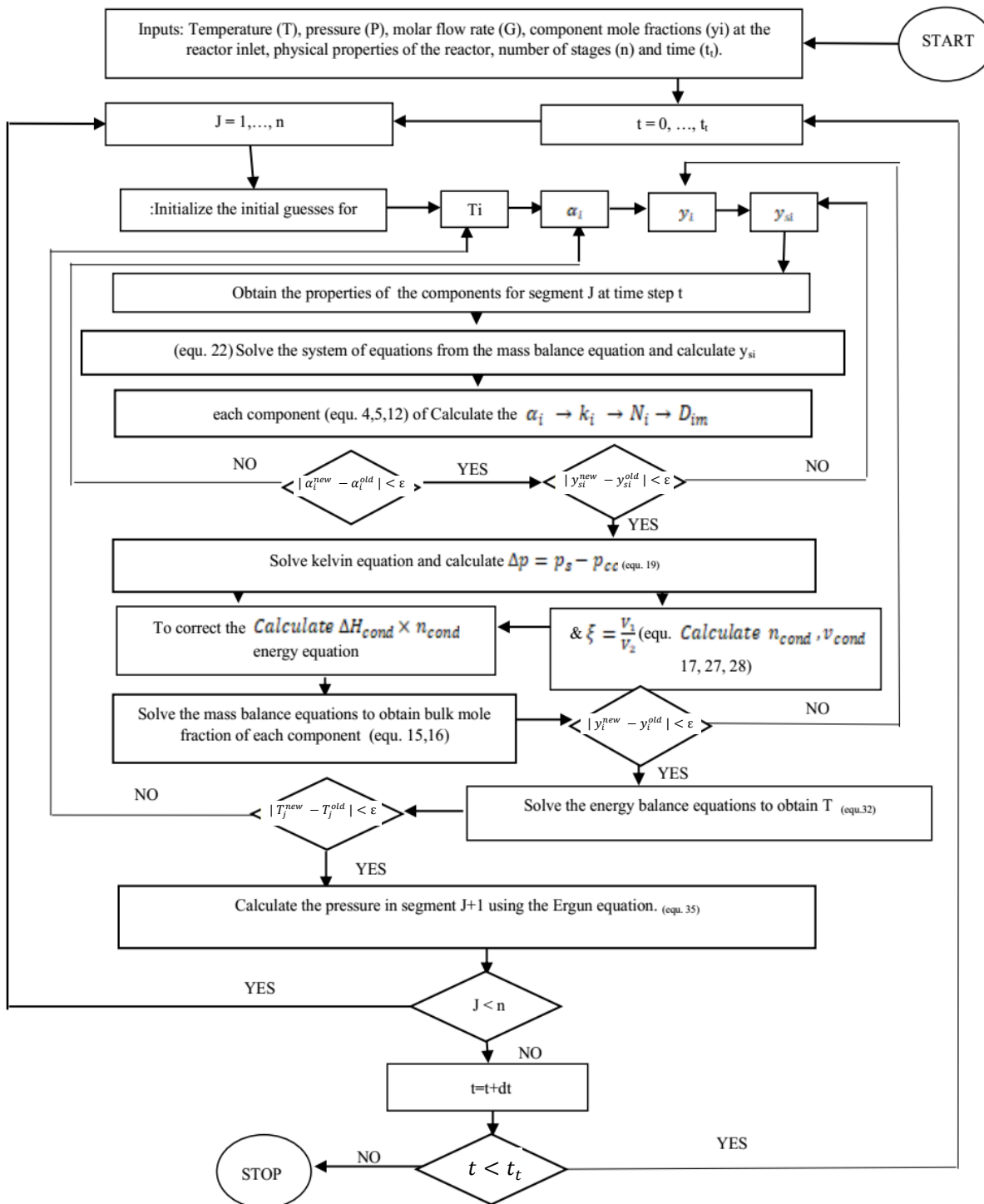
$$\Delta H_R = \int_{T^i}^{25} n_i cp_i dT \quad (30)$$

$$\Delta H_p = \int_{25}^{T^{i+1}} n_i cp_i dT \quad (31)$$

در معادلات فوق  $n_i$  دبی مولی جز  $i$  و  $cp_i$  ظرفیت حرارتی ویژه جزء  $i$  است. معادله مربوط به ظرفیت حرارتی ویژه بر حسب دما را می توان در ضمیمه الف مشاهده کرد. این معادله از برازش منحنی داده های گرمای ویژه مواد در دماهای مختلف موجود در بانک داده های نرم افزارهای فرایندی به دست آمده است. به منظور محاسبه افت فشار گاز در حین عبور از بستر، از رابطه ارگان استفاده می شود که به صورت زیر است [۲۸].

$$\frac{-\partial P}{\partial Z} \Big|_j = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \left( 1.75 + 4.2 \frac{1-\varepsilon}{Re|_j^t} \right) \cdot \frac{\rho_{gj}^t (u_{zj}^t)^2}{ap} \quad (32)$$

در این پژوهش میزان میعان موئینگی گوگرد در هر مرحله زمانی در کاتالیست حساب می شود. با توجه به این که انباشتگی گوگرد درون حفره های کاتالیست در طول زمان موجب مسدود شدن خلل و فرج کاتالیست و کاهش سطح ویژه آن می شود، در پژوهش حاضر میزان پرشدن حفره های کاتالیست در طول زمان و در هر المان، حساب می شود و در معادلات تأثیر داده می شود. هم چنین، این مسأله بر سرعت واکنش در زمان های مختلف تأثیر می گذارد و باعث تغییرات در غلظت اجزاء و شرایط عملیاتی راکتور می شود. با توجه به وابستگی غلظت اجزاء، دما، نرخ سرعت واکنش ها و کلیه



شکل ۳. الگوریتم حل معادلات در مدل ارائه شده.

Figure 3. Algorithm for solving equations in the proposed model.

جدول ۳. دما، فشار و دبی مولی جریان گاز خروجی از کوره و ورودی به بستر کاتالیست اول [۹].

Table 3. Temperature, pressure and molar flow rate of stream of furnace gas outlet and first reactor inlet [9].

Flow Stream	Temperature(°C)	Pressure (bar)	Molar flow (mol/s)
Furnace outlet	1000	1.5	355.76
First catalytic reactor inlet	235	1.37	339.944

جدول ۴. خصوصیات بستر کاتالیستی [۹].

Table 4. Reactors specifications [9].

Bed Height (m)	Reactor Length (m)	Reactor Diameter (m)	Catalyst weight (kg)	Particle Density (kg/m <sup>3</sup> )	Bed Porosity Factor (ε)	Pore Volume (m <sup>3</sup> /kg)	Particle Average diameter (m)	Particle Shape	Catalyst Material
1.4	6	2.7	36000	1300	0.4	0.00045	0.004	Spherical	Alumina (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

داده‌های صنعتی در خروجی از بستر برای مشخصه‌های ذکر شده، در این جدول آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین درصد خطا در مدل ارائه شده مربوط به H<sub>2</sub>S در خروجی راکتور اول است که مقدار آن ۶ درصد است.

در جدول (۵)، مقایسه نتایج شبیه‌سازی برای دما، فشار و غلظت اجزا در خروجی از بسترهای کاتالیستی با داده‌های عملیاتی در زمان اولیه - که هنوز میعانی در سامانه رخ نداد است - انجام شده است. همچنین، درصد خطای حاصل از اختلاف نتایج شبیه‌سازی با

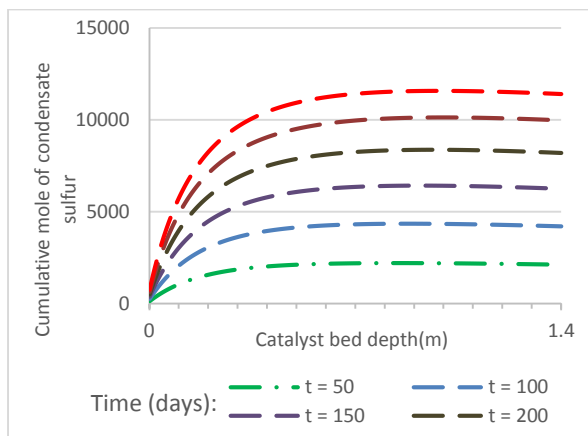
جدول ۵. داده‌های صنعتی خروجی از راکتورهای اول تا سوم [۹] به همراه نتایج شبیه‌سازی و درصد خطا.

Table 5. Industrial output data from the first to third reactors [9] along with simulation results and error percentage.

	First Reactor			Second Reactor			Third Reactor		
	Ind. Data	Sim. result	%Er	Ind. Data	Sim. Result	%Er	Ind. Data	Sim. Result	%Er
P (Pa)	134000	134000	0	122000	123000	0.8	110000	111000	0
T (°C)	307.6	304.9	1.15	222	221.9	0	198.1	198	0
Comp.	mol/s	mol/s		mol/s	mol/s		mol/s	mol/s	
CO <sub>2</sub>	89.39	89.59	0	89.39	89.39	0	89.39	89.39	0
N <sub>2</sub>	132.61	132.61	0	132.61	132.66	0	132.61	132.61	0
H <sub>2</sub> S	5.41	6.2	6	1.45	1.77	5.9	1	1.04	2.7
COS	0.34	0.34	0	0.34	0.34	0	0.34	0.34	0
CS <sub>2</sub>	0.06	0.06	0	0.06	0.06	0	0.06	0.06	0
SO <sub>2</sub>	2.7	3.1	4	0.73	0.88	5	0.37	0.4	3.4
CO	6.03	6.03	0	6.03	6.03	0	6.03	6.03	0
H <sub>2</sub>	3.5	3.5	0	3.5	3.5	0	3.5	3.5	0
H <sub>2</sub> O	92.77	91.91	1	96.73	96.43	0.3	97.43	97.3	0.13
S <sub>2</sub>	0.075			0.003			0		
S <sub>6</sub>	0.36	3.42		0.26	1.04		0.04	0.26	
S <sub>8</sub>	2.06			0.82			0.12		
Total	335.29	336.63	0.3	331.93		0.22	330.64	330.83	0.15

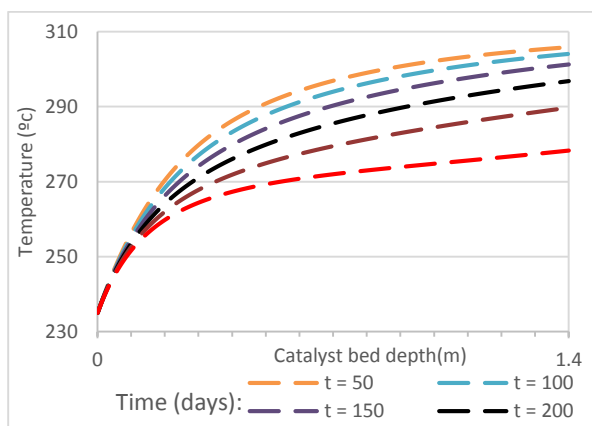
#### ۴. بحث و نتایج

قابل توجهی نیست، دمای خروجی بستر تقریباً نزدیک به دمای شبیه‌سازی شده در حالت پایا ( $304/9^{\circ}\text{C}$ ) است. با گذر زمان و افزایش غلظت گوگرد در فاز بخار - همان‌طور که اشاره شد - به دلیل افزایش میعان مویبگی گوگرد و کاهش سطح فعال کاتالیست دمای خروجی بستر به مرور زمان کاهش می‌یابد، به گونه‌ای که دمای خروجی بستر از  $304/9^{\circ}\text{C}$  در حالت اولیه کاتالیست (کاتالیست تازه) به  $278/2^{\circ}\text{C}$  پس از ۳۰۰ روز می‌رسد.



شکل ۴. میزان مول تجمعی گوگرد میعان شده در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه‌های زمانی مختلف.

Figure 4. Cumulative moles of condensate sulfur in the depth of first catalytic bed at different time intervals.



شکل ۵. توزیع دما در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه‌های زمانی مختلف.

Figure 5. Temperature distribution in the depth of first catalytic bed at different time intervals.

با محاسبه ضریب غیر فعال سازی کاتالیست (رابطه (۲۲))، می‌توان تأثیر میعان گوگرد را بر عملکرد راکتورهای کاتالیستی به دست آورد. شکل (۶) نمودار ضریب غیر فعال سازی کاتالیست را در عمق بستر

میعان مویبگی گوگرد درون حفره‌های کاتالیست، یکی از عوامل مهم غیر فعال شدن کاتالیست در فرایند کلاوس به‌شمار می‌آید. این پدیده به میعان بخارات گوگرد در درون حفره‌های کاتالیست در فشاری کمتر از فشار بخار اشباع (مویبگی) گوگرد اطلاق می‌شود. همان‌طور که در بخش سوم بیان شد، برای پیش‌بینی این پدیده از رابطه کلون استفاده شده است. این رابطه، برای تبخیر از یک منفذ مویبگی پر از مایع ارائه شده است که در پژوهش حاضر، مایع مذکور گوگرد فرض شده است. با توجه به خصوصیات فیزیکی گوگرد در دمای مد نظر، با به دست آوردن فشار مویبگی گوگرد و اختلاف آن با فشار بخار جزئی گوگرد، می‌توان مقدار میعان گوگرد را حساب کرد.

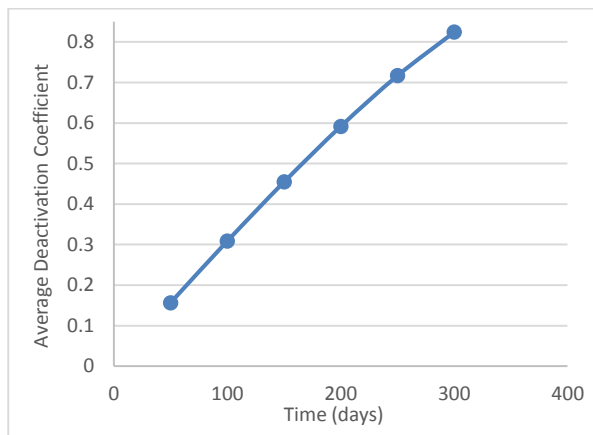
هم‌چنین، با توجه به این که غلظت واکنش دهنده‌ها در ورودی بستر اول بیشتر است، واکنش کلاوس در بستر اول به میزان بیشتری پیشرفت می‌کند که باعث تولید گوگرد در فاز گاز و افزایش قابل توجه دما در این بستر می‌شود. این افزایش غلظت گوگرد و افزایش دما منجر به اختلاف فشار بیشتر بین فشار مویبگی و فشار بخار جزئی گوگرد می‌شود. به همین دلیل، میزان میعان مویبگی در بستر کاتالیستی اول نسبت به دو بستر دیگر بسیار بیشتر است.

شکل (۴)، میزان مول تجمعی گوگرد میعان شده را در عمق بستر کاتالیستی در بازه‌های زمانی مختلف نشان می‌دهد. مطابق این نمودار، به مرور زمان، اختلاف مقدار تجمعی مول گوگرد میعان شده نسبت به مرحله زمانی قبل کمتر می‌شود که علت آن غیر فعال شدن کاتالیست است.

شکل (۵) توزیع دما در بستر کاتالیستی اول را در بازه‌های زمانی مختلف نشان می‌دهد. با توجه به گرم‌آبودن واکنش کلاوس در بسترهای کاتالیستی، دمای خروجی بستر نسبت به دمای ورودی بیشتر است. به مرور زمان و کاهش فعالیت کاتالیست، پیشرفت واکنش کلاوس، کمتر و گرمای کمتری آزاد می‌شود. این مسأله به مرور زمان باعث کاهش اختلاف دمای ورودی و خروجی بستر می‌شود. به عبارت دیگر، کاهش اختلاف دمای ورودی و خروجی بستر می‌تواند به عنوان مشخصه‌ای در تخمین میزان غیر فعال شدن کاتالیست به‌شمار آید.

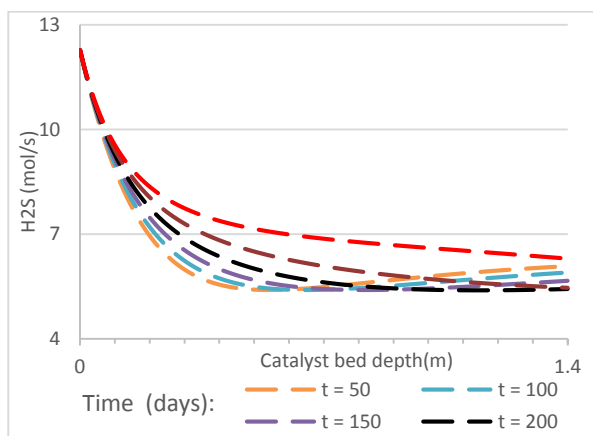
همان‌طور که در اشکال (۴) و (۵) مشاهده می‌شود، در روزهای ابتدایی، به دلیل این که میعان گوگرد در حفره‌های کاتالیست، مقدار

روند نمودار عوض می شود. با گذر زمان و غیر فعال شدن کاتالیست، به دلیل کاهش پیشرفت واکنش های هیدرولیز نسبت به واکنش اصلی کلاوس، روند توزیع غلظت  $H_2S$  همواره کاهشی باقی می ماند. همچنین، به دلیل کاهش فعالیت کاتالیست کلاوس با گذر زمان، به طور کلی مقدار  $H_2S$  مصرف شده، کمتر می شود و غلظت آن در خروجی بستر افزایش می یابد.



شکل ۷. نمودار میانگین ضریب غیر فعال سازی بستر کاتالیستی اول در بازه زمانی ۳۰۰ روزه.

Figure 7. Average Deactivation coefficient diagram of the first catalytic bed over a 300-day period.

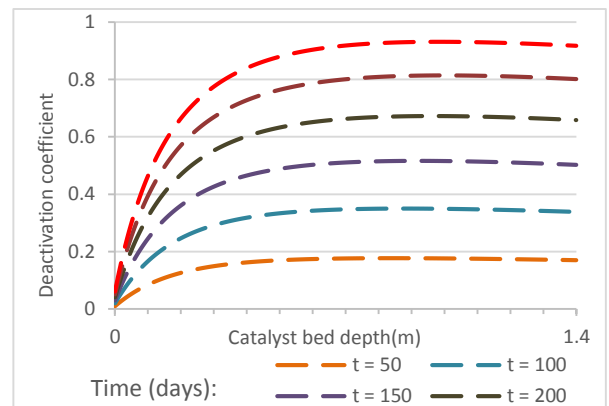


شکل ۸. توزیع غلظت  $H_2S$  در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه های زمانی مختلف.

Figure 8. Distribution of  $H_2S$  concentration in the depth of first catalytic bed at different time intervals.

در شکل (۹) توزیع غلظت  $H_2O$  در عمق بستر کاتالیستی اول در زمان های مختلف ترسیم شده است. مطابق این نمودار، غلظت  $H_2O$  به دلیل تولید در واکنش اصلی کلاوس روندی افزایشی دارد. در

اول در بازه زمانی ۳۰۰ روزه نشان می دهد. مطابق این نمودار، در ابتدای بستر اول، میزان میعان گوگرد درون حفره های کاتالیست بسیار کم است و با پیشرفت واکنش و افزایش غلظت گوگرد در فاز گاز، این مقدار افزایش می یابد. باتوجه به این که میعان گوگرد درون حفره های کاتالیست رخ می دهد و با گذشت زمان این مقدار گوگرد مایع درون کاتالیست مطابق شکل (۴)، افزایش می یابد، این ضریب بیشتر می شود؛ به طوری که با گذشت ۳۰۰ روز از فعالیت کاتالیست، نیمه دوم کاتالیست تقریباً غیر فعال می شود. همچنین، بعد از این که واکنش ها در بستر کاتالیستی به تعادل می رسند، مقدار تولید گوگرد ثابت می ماند و در نتیجه، ضریب غیر فعال سازی کاتالیست بعد از به تعادل رسیدن واکنش ها، مقداری ثابت می شود. علاوه بر این، می توان ضریب غیر فعال سازی کل کاتالیست را نسبت به زمان در شکل (۷) مشاهده کرد. این ضریب، میانگینی از ضرایب به دست آمده در نقاط مختلف کاتالیست است. باتوجه به این نمودار، ۸۰ درصد بستر کاتالیستی اول در انتهای ۳۰۰ روز غیر فعال می شود.

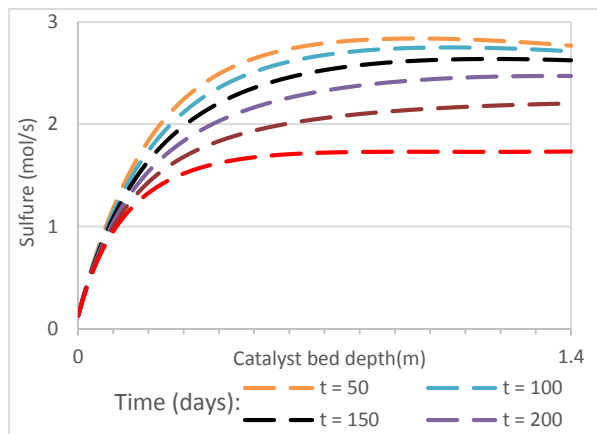


شکل ۶. نمودار ضریب غیر فعال سازی کاتالیست در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه زمانی ۳۰۰.

Figure 6. Deactivation coefficient diagram in the depth of first catalytic bed over a 300-day period.

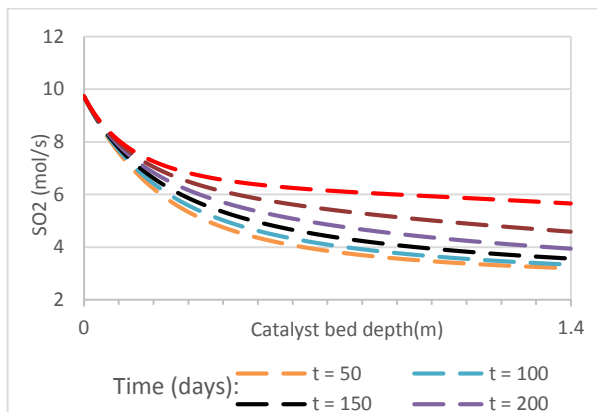
شکل (۸)، توزیع غلظت  $H_2S$  را در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه های زمانی مختلف نشان می دهد. مطابق این شکل در روزهای ابتدایی که کاتالیست کاملاً فعال بوده است، واکنش ها به طور کامل پیشرفت می کنند و روند مصرف  $H_2S$  زیاد است. توزیع غلظت  $H_2S$  در ۵۰ روز پس از فعالیت کاتالیست، همواره روند کاهشی دارد و تقریباً از نیمه دوم بستر کاتالیستی به بعد، به دلیل غلبه تولید  $H_2S$  در واکنش های هیدرولیز بر مصرف آن در واکنش اصلی کلاوس،

کاهش پیشرفت واکنش کلاوس در اثر غیر فعال شدن کاتالیست کاهش می‌یابد و غلظت بیشتری از  $SO_2$  در خروجی بستر باقی می‌ماند.



شکل ۱۰. توزیع غلظت گوگرد در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه‌های زمانی مختلف.

Figure 10. Distribution of Sulfur concentration in the depth of first catalytic bed at different time intervals.

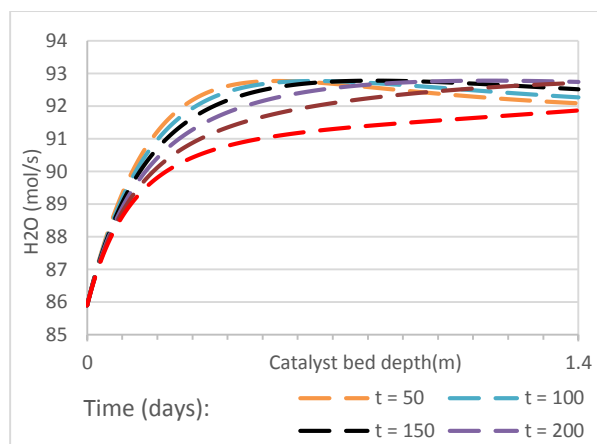


شکل ۱۱. توزیع غلظت  $SO_2$  در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه‌های زمانی مختلف.

Figure 11. Distribution of  $SO_2$  concentration in the depth of first catalytic bed at different time intervals.

باتوجه به اهمیت دما و فشار ورودی به بسترهای کاتالیستی، در شکل‌های (۱۲) و (۱۳)، نتایج حاصل از آنالیز حساسیت دما و فشار ورودی بر عملکرد بسترهای کاتالیستی نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود، تغییرات فشار ورودی به بسترهای کاتالیستی در محدوده  $1/17$  تا  $1/57$  بار، تأثیر قابل توجهی بر تغییرات میعان مویینگی و بازه زمانی غیر فعال شدن کاتالیست ندارد.

زمان‌های ابتدایی فعالیت کاتالیست، از نیمه دوم کاتالیست به بعد، به دلیل مصرف  $H_2O$  در واکنش‌های هیدرولیز و غلبه آن به تولید  $H_2O$  در واکنش اصلی کلاوس، روند نمودار عوض می‌شود و غلظت در انتهای بستر کاتالیستی روند کاهشی پیدامی‌کند. اما با گذر زمان و غیر فعال شدن کاتالیست، به دلیل پیشرفت کمتر واکنش‌های هیدرولیز نسبت به واکنش کلاوس، روند توزیع غلظت  $H_2O$  افزایشی باقی می‌ماند. همچنین، به دلیل کاهش فعالیت کاتالیست کلاوس با گذر زمان، به طور کلی مقدار  $H_2O$  تولیدشده در خروجی بستر کاتالیستی کمتر می‌شود.



شکل ۹. توزیع غلظت  $H_2O$  در عمق بستر کاتالیستی اول در بازه‌های زمانی مختلف.

Figure 9. Distribution of  $H_2O$  concentration in the depth of first catalytic bed at different time intervals.

همچنین، می‌توان توزیع غلظت گوگرد بخار را در راکتور کاتالیستی اول در بازه‌های زمانی مختلف در شکل (۱۰) مشاهده کرد. مطابق این شکل، غلظت گوگرد به دلیل تولید در واکنش اصلی کلاوس، روند افزایشی دارد. علاوه بر این، با گذر زمان مقدار گوگرد تولیدی در فاز بخار به دلیل کاهش پیشرفت واکنش کلاوس در اثر غیر فعال شدن کاتالیست، کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل پیدا است، میزان دبی گوگرد تولیدی در خروجی بستر اول پس از بازه زمانی ۳۰۰ روزه  $1/73$  مول بر ثانیه است که نسبت به حالت پایدار ابتدایی ( $3/42$  مول بر ثانیه)، بیش از ۴۹ درصد کاهش می‌یابد.

شکل (۱۱) توزیع غلظت  $SO_2$  را در عمق راکتور کاتالیستی اول در بازه‌های زمانی مختلف نشان می‌دهد. مطابق این شکل، غلظت  $SO_2$  به دلیل مصرف در واکنش اصلی کلاوس، همواره روند کاهشی دارد. علاوه بر این، با گذر زمان مقدار  $SO_2$  مصرف‌شده در فاز بخار به دلیل

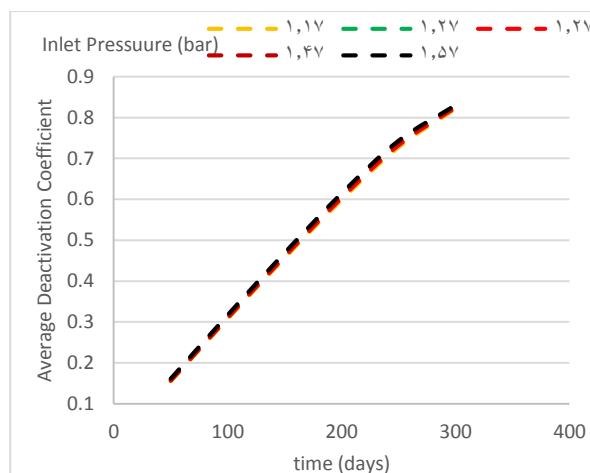
آینده، می توان دقت مدل حاضر را افزایش داد. هم چنین، در پژوهش های آتی می توان با مدل حاضر به بررسی راه کارهای جلوگیری از میعان گوگرد به منظور بهبود عملکرد کاتالیست ها و افزایش کارایی فرایند کلاوس پرداخت. هم چنین، در پژوهش حاضر به منظور ساده سازی، از مدل شبه ناپایا<sup>۱</sup> برای شبیه سازی دینامیکی بستر کاتالیستی استفاده شد که ممکن است مقداری خطا در واقعیت داشته باشد. پژوهش های آتی در این زمینه می تواند به صورت ناپایا با حل معادلات دیفرانسیلی جزئی نسبت به زمان و مکان انجام گیرد. ذکر این نکته ضروری است که عوامل متعددی در غیر فعال شدن کاتالیست ها در فرایند کلاوس تأثیر گذار است که از جمله آن ها می توان به مواردی هم چون مسموم شدن کاتالیست با ترکیبات BTEX، آمونیاک، ترکیبات نیتروژن دار، فلزات سنگین هم چون سرب، آرسنیک و قلع، تجمع کک (کربن) روی سطح کاتالیست، تغییرات دما و فشار، تغییرات ساختاری کاتالیست به دلیل دمای بالا و وجود ترکیبات شیمیایی و هم چنین، کاهش سطح ویژه کاتالیست اشاره کرد. با این وجود، میعان گوگرد به عنوان یکی از اصلی ترین دلایل غیر فعال شدن کاتالیست های واحد کلاوس به شمار می آید. در پژوهش های آتی می توان با در نظر گرفتن سایر عوامل، به بررسی نقش و تأثیر هر کدام در غیر فعال شدن کاتالیست های واحد کلاوس پرداخت.

### ۵. نتیجه گیری

باتوجه به اهمیت فعالیت کاتالیست در فرایند کلاوس و تولید گوگرد، در پژوهش حاضر مدل سازی و شبیه سازی ناپایای فرایند بازیابی گوگرد با ارائه یک مدل جدید بر مبنای انتقال جرم و با در نظر گرفتن میعان گوگرد درون حفره های کاتالیست انجام گرفت. مقایسه نتایج حاصل از مدل ارائه شده در زمان ابتدایی با داده های صنعتی نشان داد که مدل مورد استفاده تطابق خوبی با شرایط واقعی دارد و حداکثر خطای پیش بینی غلظت اجزاء در خروجی بستر، ۶ درصد است که می تواند به عنوان یک مدل قابل اعتماد برای طراحی و بهینه سازی بسترهای کاتالیستی به کار رود.

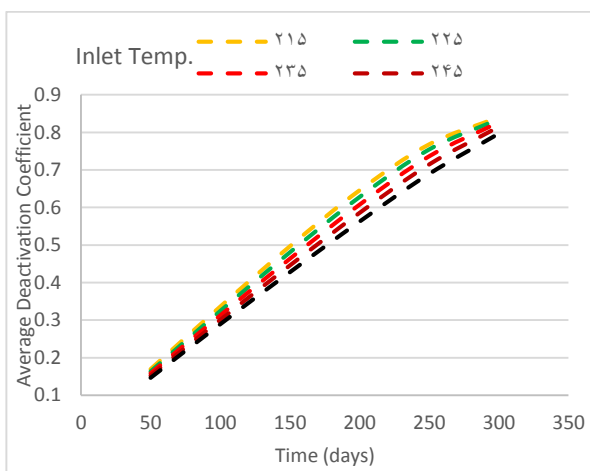
در این مدل، باتوجه به اهمیت میعان گوگرد در غیر فعال سازی کاتالیست، نرخ غیر فعال شدن کاتالیست و تغییرات مشخصه هایی مثل دما، فشار، غلظت اجزاء و مقدار گوگرد میعان شده به صورت

مطابق شکل (۱۳) تغییرات دمای ورودی از ۲۱۵ تا ۲۵۵ سلسیوس، باعث کاهش میزان متوسط فعالیت کاتالیست از ۸۴ درصد به ۷۹ درصد می شود که علت آن کاهش میزان میعان موئینگی گوگرد با افزایش دما است.



شکل ۱۲. نمودار ضریب غیر فعال سازی کاتالیست در بازه زمانی ۳۰۰ روزه در فشارهای ورودی مختلف به بستر کاتالیستی اول.

Figure 12. Deactivation coefficient diagram over a 300-day period in different inlet Pressure.



شکل ۱۳. نمودار ضریب غیر فعال سازی کاتالیست در بازه زمانی ۳۰۰ روزه در دماهای ورودی مختلف به بستر کاتالیستی اول.

Figure 13. Deactivation coefficient diagram over a 300-day period in different inlet Temperature.

باتوجه به این که اکثر مطالعات پژوهشی در شرایط پایدار و یا در غیاب میعان گوگرد انجام شده است، امکان مقایسه نتایج مدل حاضر با مدل های دیگر در این پژوهش وجود نداشت. در صورت بررسی تجربی تأثیر میعان گوگرد بر عملکرد کاتالیست های واحد کلاوس در

1. Pseudo-Unsteady Model

	(kg/m <sup>3</sup> )		Velocity (m/s)
$\alpha_i$	Mass transfer mechanism	Sc	Schmidt number
$F_{Gi}$	Mass transfer coefficient (kgmol/m <sup>3</sup> .hr)	$D_{i,j}$	Penetration coefficient of component i in component j
$Sh_i$	Sherwood number	$\mu_m$	Viscosity of gas mixture
$D_{im}$	The diffusion coefficient of component At inside a mixture	$v_i$	Molecular volume of component i
L	Catalyst Length (m)	$C_t$	Total Concentration
dp	Catalyst pellet diameter (m)	$n_{cc}$	Molar flow rate of condensed sulfur (mol/s)
$\rho_m$	Molar gas density (mol/m <sup>3</sup> )	$\gamma$	Sulfur liquid/vapor surface tension (N/m)
$V_m$	Molar volume of sulfur (m <sup>3</sup> /mol)	$\rho_s$	Density of liquid sulfur (kg/m <sup>3</sup> )
Pore volume	Intera Particle Volume (m <sup>3</sup> )	$V_2$	Volume of free space in each element (m <sup>3</sup> )
$V_p$	Volume of void space (kg/m <sup>3</sup> )	$\Delta H_{cond}$	Enthalpy of sulfur condensation (kJ/gmol)

### ضمیمه الف:

ضریب‌های نرخ سرعت‌های واکنش‌های کلاوس و هیدرولیز را می‌توان از روابط زیر به‌دست‌آورد. هم‌چنین، ثابت‌های مربوطه این معادلات در جدول (۶) آورده‌شده‌است.

$$K = 9.502 * 10^{-7} \exp\left(1.11 * \frac{10^4}{T(K)}\right) \quad \text{(الف-۱)}$$

$$k_i = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad \text{(الف-۲)}$$

$$K_i = K_o \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad \text{(الف-۳)}$$

دینامیکی در شبیه‌سازی بررسی شد. نتایج نشان داد که عمده میعان گوگرد در نیمه دوم راکتور رخ می‌دهد که علت آن بیشتر بودن غلظت گوگرد در این ناحیه است و در نتیجه، به‌دلیل پر شدن حفره‌ها از گوگرد مایع، ضریب غیر فعال‌سازی کاتالیست در عمق بستر کاتالیستی افزایش می‌یابد. هم‌چنین، با گذر زمان به‌دلیل تجمع گوگرد در حفره‌های کاتالیست، این ضریب بیشتر می‌شود؛ به‌طوری‌که با گذشت ۳۰۰ روز از فعالیت کاتالیست، تقریباً ۹۰ درصد از نیمه دوم بستر کاتالیستی، غیر فعال و به‌طور میانگین ۸۰ درصد کل کاتالیست غیر فعال می‌شود. علاوه‌براین، با گذر زمان و کاهش فعالیت کاتالیست، میزان گوگرد تولیدی نسبت به حالت پایدار ابتدایی بیش از ۴۹ درصد کاهش می‌یابد.

Nomenclature			
G	Molar flow (kgmol/hr)	$\rho_g$	Gas density (kg/m <sup>3</sup> )
$y_i$	Mole fraction of the component i	$u_z, V$	Fluid velocity (m/s)
$N_i$	Mass transfer flux (kgmol/ m <sup>3</sup> .hr)	Re	Reynolds number
S	Mass transfer (m <sup>2</sup> ) surface	P	Pressure (pa)
$k_i$	Mass transfer coefficient (kgmol/ m <sup>3</sup> .hr)	$\Delta H_{rxnj}$	Reaction enthalpy (KJ/hr)
$y_{si}$	Mole fraction of at the component j the interface between gas and liquid	$\rho_b$	Bulk Density (kg/m <sup>3</sup> )
( $S_{bed}$ )	Bed Area (m <sup>2</sup> )	$\Delta H_p$	Product enthalpy (KJ/hr)
a	Specific surface area of particles (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	$\Delta H_R$	Reactant enthalpy (KJ/hr)
z	Catalyst height (m)	$n_i$	Mole Flow of component i
$R_i$	Reaction rate of component i (kgmol/kg <sub>cat</sub> . hr)	$cp_i$	Specific heat capacity (J/mol.C)
$\epsilon$	Bed porosity	T	Temperature (C)
$\epsilon_p$	Intera particle porosity	$MW_m$	Molecular weight of gas mixture (kg/mol)
$\rho_c$	Catalyst density	$V_s$	Superficial

جدول ۶. ثابت‌های سرعت واکنش‌ها [۲۵].

Figure 6. The rate constants of reactions [25].

NO.	$k_{oi}, \left[ \frac{kmol}{kg \cdot hr \cdot (kpa)^1} \right]$	$E_i, \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$K_{o, H_2O}, \left[ \frac{1}{kPa} \right]$	$\Delta H_{H_2O}, \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$
1	6.91	30.77	0.338	-
2	19.75	40.41	3.43	98.1
3	2.3	25.27	1.25	83.22

معادله (الف-۴)، معادله گرانروی اجزاء نسبت به دما و (الف-۴)  $\mu_i = a T^3 + b T^2 + c T + d$

معادله (الف-۵)، معادله ظرفیت حرارتی ویژه اجزا است. ضریب‌های این معادلات به ترتیب در جدول‌های (۷) و (۸) وجود دارد. (الف-۵)  $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5$

جدول ۷. ضریب‌های معادله گرانروی.

Table 7. Coefficients of the viscosity equation.

Comp.	T	Viscosity	T_Range	a(10 <sup>-8</sup> )	b(10 <sup>-8</sup> )	c (10 <sup>-4</sup> )	d (10 <sup>-4</sup> )
H <sub>2</sub> S	C	CP	150-350	0	-1.441	0.4162	109.1
SO <sub>2</sub>	C	CP	150-350	-333900	272.3	-6.828	746
H <sub>2</sub> O	C	CP	150-350	0	0	0.4096	79.58
H <sub>2</sub>	C	CP	150-350	0	-0.4	0.2	78
N <sub>2</sub>	C	CP	150-350	0	-1	0.4	168
CO	C	CP	150-350	0	-1	0.4	162
CO <sub>2</sub>	C	CP	150-350	0	-2	0.5	138
COS	C	CP	150-350	0	-1	0.4	117
SC <sub>2</sub>	C	CP	150-350	0	-0.9	0.4	92
S	C	CP	150-350	-0.00933	76	-1.757	256

جدول ۸. ضریب‌های معادله گرمای ویژه.

Figure 8. The coefficients of the specific heat equation.

Comp.	T	Cp	Temp_range	a	b	c (10 <sup>-5</sup> )	d (10 <sup>-8</sup> )	e (10 <sup>-11</sup> )	f (10 <sup>-15</sup> )
H <sub>2</sub> S	C	J/molC	25-1400	34.026	0.0097	3	-3.00	1.00	0.00
SO <sub>2</sub>	C	J/molC	25-1400	38.717	0.0429	-4	1.00	0.00	0.00
CH <sub>2</sub> O	C	J/molC	25-1400	33.46	0.0069	0.6	-0.36	0.00	0.00
S <sub>6</sub>	C	J/molC	25-1400	116	0.1617	-60	100.00	-70.00	0.00
CO <sub>2</sub>	C	J/molC	25-1400	36.11	0.0423	-2.88	0.75	-70.00	0.00
COS	C	J/molC	25-1400	41.09	0.0484	-7	7.00	-4.00	8.00
CS <sub>2</sub>	C	J/molC	25-1400	45.98	0.0422	-7	8.00	-5.00	10.00
H <sub>2</sub>	C	J/molC	25-1400	28.84	0.00008	-0.33	-0.09	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	C	J/molC	25-1400	29	0.0022	0.57	-0.29	0.00	0.00
CO	C	J/molC	25-1400	28.95	-0.0041	0.35	-0.22	0.00	0.00

## مراجع

- [1] <https://www.statista.com/statistics/282717/global-natural-gas-consumption/>.
- [2] Raeesi Ardali, N., Mostoufi, N., & Soleimani, M. (2023). Determining the Tail Gas Analyzer Control Loop Equations for Required Air Flow Adjustment in Sulfur Recovery Unit. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 22(126), 55-65, [In Persian].
- [3] Khazini, L., Fatehifar, E., & Alizadeh, R. (2011). Optimal method for controlling pollutants emitted from the sulfur recovery unit of an oil refinery. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 10(54), 29-39, [In Persian].
- [4] Kaloidas, V. E., & Papayannakos, N. G. (1991). Kinetic studies on the catalytic decomposition of hydrogen sulfide in a tubular reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 30(2), 345-351.
- [5] Clark, P. D., Dowling, N. I., & Huang, M. (2001). Conversion of CS<sub>2</sub> and COS over alumina and titania under Claus process conditions: reaction with H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 107-112.
- [6] Zagoruiko, A. N., & Matros, Y. S. (2002). Mathematical modelling of Claus reactors undergoing sulfur condensation and evaporation. *Chemical Engineering Journal*, 87(1), 73-88.
- [7] Zughbi, H. D., & Razzak, S. A. (2005). Simulation of flow and chemical reactions in a Claus sulfur converter. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(26), 9828-9839.
- [8] Esfandiari, K., & Shahsavand, A. (2014). Investigation of Sulfur Recovery Efficiency of SRUs in the Presence of Heavy Aromatic Compounds. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 33(3), 99-111.
- [9] Nabikandi, N. J., & Fatemi, S. (2015). Kinetic modelling of a commercial sulfur recovery unit based on Claus straight through process: Comparison with equilibrium model. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 50-63.
- [10] Khatami, A., Heidari, Y., Safadoost, A., Aleghafouri, A., & Davoudi, M. (2016). The activity loss modeling of catalytic reactor of sulfur recovery unit in South Pars Gas Complex (SPGC) 3rd refinery based on percolation theory. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 28, 723-736.
- [11] Abdel-Fattah, A. S., Fateen, S. E. K., Moustafa, T. M., & Fouad, M. M. (2016). Three-dimensional CFD simulation of industrial Claus reactors. *chemical engineering research and design*, 112, 78-87.
- [12] Ghahraloud, H., Farsi, M., & Rahimpour, M. R. (2017). Modeling and optimization of an industrial Claus process: Thermal and catalytic section. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 76, 1-9.
- [13] Zahid, M. A., Ahsan, M., Ahmad, I., & Khan, M. N. A. (2021). Process modeling, optimization and cost analysis of a sulfur recovery unit by applying pinch analysis on the Claus process in a gas processing plant. *Mathematics*, 10(1), 88.
- [14] Medhat, A., Shehata, W., Gad, F., & Bhran, A. (2024). Process simulation, optimization, and cost analysis of a proposed sulfur recovery unit by applying modified Claus technology. *Journal of Engineering and Applied Science*, 71(1), 109.
- [15] Treybal, R. E. (1980). Mass transfer operations. 3rd Edition, McGraw Hill, New York, 493-497.
- [16] Sandeep, K. C., Mohan, S., Mandal, D., & Mahajani, S. (2019). Determination of gas film mass transfer coefficient in a packed bed reactor for the catalytic combustion of hydrogen. *Chemical Engineering Science*, 202, 508-518.
- [17] Wakao, N., & Funazkri, T. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of Sherwood numbers. *Chemical Engineering Science*, 33(10), 1375-1384.
- [18] Shahsavand, A., & Ghamarudi-Asil, A., (2017). Fundamentals of the Design of Mass Transfer Processes, Volume 1, Ferdowsi University of Mashhad Press, 190-260, [In Persian].
- [19] Davidson, T. A. (1993). *A simple and accurate method for calculating viscosity of gaseous mixtures*, 9456, US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- [20] Wilke, C. R., & Lee, C. Y. (1955). Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(6), 1253-1257.
- [21] Babajanpour Azizi, M. (2019). Redesign of the Sulfur Recovery Unit at Khangiran Refinery and Proposal of Practical Solutions to Overcome Existing Operational Bottlenecks, Master's Thesis, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.
- [22] Thomson, W. (1872). On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 7, 63-68.
- [23] Von Helmholtz, R. (1886). Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen. *Annalen der Physik*, 263(4), 508-543.
- [24] Meng, D., Wang, B., Yu, W., Wang, W., Li, Z., & Ma, X. (2017). Effect of citric acid on MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for sulfur-resistant methanation. *Catalysts*, 7(5), 151.
- [25] dam, N. K. (1941). The physics and chemistry of

- surfaces, 3rd Edition, Oxford University Press, University of California, 1-436.
- [26] Steudel, R. (Ed.). (2003). *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds II* (Vol. 2). Springer Science & Business Media, 31-99.
- [27] Tong, S., Dalla Lana, I. G., & Chuang, K. T. (1997). Effect of catalyst shape on the hydrolysis of COS and CS<sub>2</sub> in a simulated Claus converter. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(10), 4087-4093.
- [28] Scott, H., (2006). Elements of chemical reaction engineering, Fifth ed., Prentice Hall Profesional, 33-67.
- [29] Khan, I. R., & Ohba, R. (1999). Closed-form expressions for the finite difference approximations of first and higher derivatives based on Taylor series. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 107(2), 179-193.