JOAQUIM MARQUES FILHO

**ESTUDO DA FASE TÉRMICA DO PROCESSO CLAUS
UTILIZANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
apara a obtenção de Título de Mestre em
Engenharia

São Paulo

2004

JOAQUIM MARQUES FILHO

**ESTUDO DA FASE TÉRMICA DO PROCESSO CLAUS
UTILIZANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
apara a obtenção de Título de Mestre em
Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Galo A. Garrillo Le Roux

São Paulo

2004

FICHA CATALOGRÁFICA

Marques Filho, Joaquim

Estudo da fase térmica do processo Claus utilizando fluidodinâmica computacional. São Paulo, 2004.

76 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Processo Claus 2. Fluidodinâmica Computacional 3. Enxofre I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

The ideal engineer is a composite ... He is not a scientist, he is not a mathematician, he is not a sociologist or a writer; but he may use the knowledge and techniques of any or all of these disciplines in solving engineering problems.

N. W. Dougherty, 1955

Para minha esposa Janice

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Galo A. Garrillo Le Roux, meu orientador, pela amizade e dedicação sem as quais este trabalho não se realizaria.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos engenheiros da Petrobras Edson Stoppa, Washington Rodrigues e Leonardo Mignaco.

E a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

p-

RESUMO

SUMARY / ABSTRACT

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Processo Claus	1
1.1.1	Processo Claus no Brasil	4
1.2	Meio ambiente e o processo Claus	5
1.2.1	Legislação brasileira	7
1.3	Fluidodinâmica computacional	8
1.3.1	CFD e o a modelagem do processo Claus	9
2	OBJETIVOS	10
3	REVISÃO DA LITERATURA	11
3.1	Descrição do Processo Claus	11
3.2	Modelagem das reações da fase térmica	15
3.2.1	Combustão do H ₂ S	16
3.2.2	Modelo cinético da fase térmica	17
3.2.2.1	Reação Claus	18
3.2.2.2	Pirólise do H ₂ S	19
3.2.2.3	Formação de COS	19
3.2.2.4	Formação de NO	20
4	MÉTODO	21
4.1	Modelagem matemática	22
4.1.1	Equação da continuidade	22

4.1.2	Equação da quantidade de movimento	22
4.1.3	Equação da energia	22
4.1.4	Equações de estado	22
4.1.4.1	Gás ideal	22
4.1.5	Combustão	23
4.1.6	Turbulência	23
4.1.7	Radiação	24
4.2	Modelo geométrico	25
4.2.1	Câmara de combustão	25
4.2.2	Queimadores	26
4.2.3	Conjunto câmara de combustão e queimadores	27
4.3	Malha	29
4.4	Dados de processo	32
4.5	Resumo dos parâmetros utilizados nas simulações	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Velocidade	36
5.2	Tempo de residência	39
5.3	Pressão	41
5.4	Turbulência	43
5.5	Temperatura	46
5.6	Radiação térmica	49
5.7	Reações	51
5.7.1	Resultado geral	51
5.7.2	Combustão do H ₂ S	52

5.7.3	Formação de enxofre – reação Claus	55
5.7.4	Reações Secundárias	59
5.7.5	Formação de NO	64
5.7.6	Comparação com um modelo empírico	67
6	CONCLUSÕES	69
6.1	Resultados	69
6.2	Utilização do CFX	70
6.3	Trabalhos futuros	71
	REFERÊNCIAS	72
	APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo Claus original	2
Figura 2 - Processo Claus Modificado	3
Figura 3 - Distribuição das unidades de recuperação de enxofre no mundo	6
Figura 4 - Exemplo de resultado obtido pela BOC Gases	9
Figura 5 - Fluxograma do Processo Claus Modificado com 2 reatores catalíticos	11
Figura 6 - Câmara de Combustão	12
Figura 7 - Queimador de gás ácido	13
Figura 8 - Mecanismo adotado na modelagem da fase térmica	15
Figura 9 – Dimensões da câmara de combustão (mm)	25
Figura 10 – Conjunto câmara de combustão e queimador – Modelo 1	27
Figura 11 – Conjunto câmara de combustão e queimador - Modelo 2	27
Figura 12 - Conjunto câmara de combustão e queimador – Modelo 3	28
Figura 13 - Conjunto câmara de combustão e queimador - Modelo 4	28
Figura 14 – Malha - Modelo 1	30
Figura 15 – Malha - Modelo 2	30
Figura 16 – Malha - Modelo 3	31
Figura 17 – Malha - Modelo 4	31
Figura 18 - Resultado: Velocidade	37
Figura 19 - Resultado: Campo de vetores - velocidade	38
Figura 20 - Resultado: Pressão	42
Figura 21 - Resultado: Turbulência - k	44
Figura 22 - Resultado: Turbulência – epsilon	45

Figura 23 - Resultado: Temperatura	47
Figura 24 - Resultado: Temperatura na superfície	48
Figura 25 - Resultado: Intensidade da radiação	50
Figura 26 - Resultado: Fração mássica de H ₂ S	53
Figura 27 - Resultado: Fração mássica de O ₂	54
Figura 28 - Resultado: Fração mássica de SO ₂	57
Figura 29 - Resultado: Fração mássica de Enxofre	58
Figura 30 - Resultado: Fração mássica de Hidrogênio	60
Figura 31 - Resultado: Fração mássica de CO ₂	61
Figura 32 - Resultado: Fração mássica de CO	62
Figura 33 - Resultado: Fração mássica de COS	63
Figura 34 - Resultado: Fração mássica de NO	65
Figura 35 – Resultado: Fração mássica de N ₂	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Unidades de recuperação de enxofre no Brasil	4
Tabela 2 – Parâmetros e características da malha	29
Tabela 3 – Condições de processo	32
Tabela 4 - Modelos físicos adotados no CFX-5.6	33
Tabela 5 - Condições na parede adotadas no CFX-5.6	33
Tabela 6 – Parâmetros adotados para resolução da simulação no CFX-5.6	34
Tabela 7 – Tempo de simulação dos modelos no CFX-5.6	35
Tabela 8 – Velocidade média e tempo de residência calculados com o CFX	39
Tabela 9 – Velocidade média e tempo de residência calculados de maneira convencional	40
Tabela 10 – Temperatura de saída dos gases (oC)	46
Tabela 11 – Frações mássicas dos componentes do gás efluente da câmara de combustão	51
Tabela 12 – Recuperação e conversão de enxofre (%)	56
Tabela 13 – Valores de conversão em (%) para CO, COS e H ₂	59
Tabela 14 – Comparação entre os modelos simulados e um método empírico	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla	Descrição
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
AEUB	Alberta Energy and Utility Board
BOC	Brin's Oxygen Company Ltd
CAD	Computer Aided Design
CFD	Computacional Fluid Dynamic
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EDM	Eddy Dissipation Model
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
FRC	Finite Rate Chemistry
RMS	Root Mean Square
SEMA	Secretaria de Estado e Meio Ambiente e Recursos Hídricos
SST	Shear Stress Transport
TGU	Tail Gas Unit
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
a_p	Representativo do coeficiente de volume de controle	
c_p	Calor específico à pressão constante	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
c_v	Calor específico a volume constante	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
d	Distância	m
h	Entalpia	J kg^{-1}
k	Energia cinética turbulenta por unidade de massa	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
p	Pressão	Pa
R_0	Constante Universal dos Gases	$\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Re	Número de Reynolds	-
T	Temperatura	K
U	Velocidade	m s^{-1}
w	Massa molecular	g/gmol

LETRAS GREGAS

Letra	Descrição	Unidade
ν	Volume específico	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
Δ_ϕ	Representativo da a extensão da variável no domínio	
Φ	Variável adicional	
ε	Taxa de dissipação turbulenta	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
ϕ	Variável geral – escalar	
λ	Condutividade térmica	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	Viscosidade dinâmica	cP
ρ	Densidade	kg m^{-3}

RESUMO

Nos últimos anos, as legislações ambientais têm se tornado mais rigorosas em relação aos limites de emissão de dióxido de enxofre, provenientes das refinarias de petróleo e das indústrias químicas. A recuperação de enxofre, através do processo Claus, é o padrão da indústria na redução das emissões de SO_2 de efluentes gasosos ricos em H_2S . Basicamente o processo consiste de duas etapas em série: uma térmica e outra catalítica. A cinética do processo é limitada, devido à natureza de suas reações principais que tendem ao equilíbrio, por isto, uma unidade de recuperação de enxofre com três reatores catalíticos, por exemplo, tem uma capacidade teórica de recuperar 98% de enxofre do gás ácido. A fase térmica do Processo Claus, é responsável por 60 a 70% da conversão total de enxofre, mas apesar disto, tem sido pouco estudada e ainda hoje a maior parte dos modelos disponíveis para projeto de novas plantas ou otimização das existentes, são baseados em relações de equilíbrio ou em equações empíricas. Esses modelos têm se mostrados insuficientes para atender às novas exigências de eficiência das unidades de recuperação de enxofre, uma vez que não consideram fatores fluidodinâmicos e as limitações cinéticas das reações envolvidas nos processo de combustão. O objetivo deste trabalho é o estudo da fase térmica do Processo Claus, utilizando como técnica de modelagem a fluidodinâmica computacional (CFD), através do programa CFX-5.6. Também são incorporados os mais recentes avanços na modelagem cinética das reações: Claus, oxidação e pirólise do H_2S , formação de COS e CS_2 . Para isto, são modelados 4 tipos diferentes de queimadores, operando em câmaras de combustão de mesmo tamanho e nas mesmas condições de processo.

ABSTRACT

Over the last years the environmental legislations have become more severe with respect to the limits of SO_2 emission that are produced by the petroleum refining and chemical industries. The sulphur recovery, through the Claus process, is the industrial standard reducing the SO_2 emission in the effluents gases that are rich in H_2S . Basically, the process is composed by two sequential phases: one is thermal, and the other one is catalytic. The process kinetics are limited, due to the intrinsic nature of the main reactions to tend to the equilibrium, therefore, a sulphur recovery unit with three catalytic reactors, for instance, has the theoretical capacity to recover 98% of the sulphur from the acid gas. The thermal phase of the Claus process is responsible for 60 to 70% of the total sulphur conversion, however, it has not been fully investigated, and up to now, most of the existent models for designing new plants or optimisation of the current ones, are based in equilibrium reactions or empirical equations. These models have been insufficient to meet the new efficiency requirements of the sulphur recovery plants, as far as fluid dynamic factors and kinetic limitations of the reactions involved are not considered in the combustion process. The objective of this work is to study the thermal phase of the Claus process, using computational fluid dynamics (CFD) as a modelling technique through CFX-5.6 software. In addition, the most recent advances in kinetics modelling of the reactions are also incorporated: Claus reaction, oxidation and pyrolysis of the H_2S , formation of COS and CS_2 . Four different types of burners are simulated, with a combustion chambers of the same size and even processing conditions.

1 INTRODUÇÃO

O Processo Claus é utilizado basicamente para recuperar enxofre de correntes gasosas ricas em H_2S , provenientes principalmente dos seguintes processos:

- Dessulfuração de gases e líquidos por alcanolaminas;
- Tratamento de águas ácidas;
- Hidrotratamento.

Na maioria dos países industrializados as legislações ambientais proíbem a liberação de grandes quantidades de compostos de enxofre para a atmosfera, por isto a presença dos processos citados acima freqüentemente requer a instalação obrigatória de uma unidade Claus.

Esta preocupação com a poluição atmosférica ressalta ainda mais a relevância do Processo Claus, que além de contribuir para a diminuição das emissões de compostos de enxofre, produz enxofre elementar, que é uma importante matéria prima para a indústria química.

1.1 Processo Claus

O processo de recuperação de enxofre, foi criado em 1883, pelo químico inglês Carl Friedrich Claus, para recuperar enxofre consumido na de produção de Na_2CO_3 pelo processo Leblanc (Hardt,1991), desde então, sua evolução tem sido dirigida pelos seguintes fatores:

- Demanda da produção de enxofre;
- Avanços tecnológicos;
- Aumento das exigências ambientais.

Figura 1 - Processo Claus original¹

A primeira grande modificação ocorreu em 1936 quando a I. G. Farbenindustrie A. G. introduziu o conceito de uma etapa de conversão térmica (combustão), seguida por etapas catalíticas e é basicamente similar aos processos atuais, diferindo apenas no projeto e arranjo dos equipamentos (Kolh & Nielsen, 1997). Após estas inovações o processo passou a ser conhecido como Processo Claus Modificado.

Desde então, a recuperação de enxofre, que na década de 50 estava por volta dos 70%, tem aumentado significativamente até chegar aos 90% da década de 90 (Hyne & Goar, 1996) e atingir o desafio presente de se ter uma conversão de 99,9%.

Os esforços para se atingir os novos desafios do processo Claus passam obrigatoriamente pelo melhor entendimento da fase térmica, que apesar de ser

¹ Fonte: Hardt (1991)

responsável por cerca de 60 a 70% da conversão de enxofre, Hyne (1988), permanece ainda pouco estudada.

Figura 2 – Processo Claus Modificado²

Durante anos a modelagem da fase térmica do processo Claus foi realizada com base em equações empíricas ou em relações de equilíbrio termodinâmico, entretanto, estes modelos apresentam algumas limitações:

- Equações empíricas: são obtidas através de dados coletados de unidades produtivas, geralmente sem conhecimento da temperatura de operação e tempo de residência na câmara de combustão (Kilian, 2001);
- Relações de Equilíbrio: muitas reações na fase térmica são cineticamente limitadas. Componentes como CO, H₂, COS e CS₂ não atingem seus valores de equilíbrio (Kilian, 2001).

Em função disto, novos modelos precisam ser estudados e desenvolvidos para representar melhor os fenômenos encontrados na fase térmica do processo Claus.

² Fonte: Elliott (1997)

1.1.1 Processo Claus no Brasil

No Brasil as unidades de recuperação de enxofre se concentram nas refinarias da Petrobras S.A., e na Ultrafertil S.A. A Petrobras produz cerca de 7% do enxofre demandado pelo mercado brasileiro (Petrobras, 2004).

Tabela 1 – Unidades de recuperação de enxofre no Brasil

Unidade	Estado	Quantidade	Capacidade (t/d)
ULTRAFERTIL	PR	1	15
UN-RECAP*	SP	1	9
UN-REDUC*	RJ	1	62
UN-REFAP*	RS	1	22
UN-REGAP*	MG	1	73
UN-REPAR*	PR	1	65
UN-REPLAN*	SP	1	106
UN-REVAP*	SP	1	173
UN-RLAM*	BA	1	72
UN-RPBC*	SP	2	70
UN-SIX*	PR	2	105

* As informações relativas a Petrobras foram fornecidas por Mignaco (2004).

1.2 Meio ambiente e o processo Claus

Durante muito tempo o processo Claus foi considerado como um processo de produção de enxofre.

Nos últimos anos, com os limites de emissões de compostos de enxofre permitidos por lei, cada vez menores, o Processo Claus passou a ser encarado muito mais como um processo de tratamento de efluente gasoso.

Esta mudança de foco das unidades de recuperação de enxofre possibilitou a viabilidade econômica de várias unidades industriais, em situações que antes seriam impossíveis de serem rentáveis, devido aos baixos preços de comercialização do enxofre.

Os órgãos ambientais tem se mostrado particularmente preocupados com as emissões de óxidos de enxofre em função dos aspectos negativos que este tipo de poluição pode trazer, entre eles pode-se citar:

- Provocar doenças respiratórias, principalmente em crianças e idosos e agravar doenças cardíacas e respiratórias já existentes;
- Formação de chuva ácida, que destrói florestas, monumentos e prédios históricos e torna o solo, lagos e rios ácidos;
- Formação de particulados na atmosfera causando impacto na visibilidade, principalmente em grandes centros industriais;
- Pode atingir grandes áreas uma vez que os compostos de enxofre podem ser transportados a longas distâncias;
- Produzir efeitos particularmente danosos para os portadores de asma e doenças respiratórias.

Neste cenário o Processo Claus se tornou o padrão mundial na recuperação de enxofre. Está presente na maioria dos países industrializados ou em industrialização, e aproximadamente 90 a 95% da produção de enxofre recuperado de gases ácidos é produzido pelo processo Claus (EPA).

Figura 3 – Distribuição das unidades de recuperação de enxofre no mundo³

As legislações ambientais sobre as emissões de SO₂ refletem as preocupações de cada país em relação a este tipo de poluição.

Abaixo um resumo das regulamentações das unidades de recuperação de enxofre em vários países⁴:

- Canadá: em 1988 o Alberta Energy and Utility Board (AEUB), introduziu um novo padrão para as emissões das unidades de recuperação de enxofre, baseada na capacidade da planta, por exemplo, unidades com capacidade de até 50 t/d devem atingir uma conversão de enxofre de 98,5%, podendo aumentar para 99%, para plantas com capacidade de 2000 t/d.

³ Fonte: Marques (2003)

⁴ Fonte: Connock (1998)

- Europa: a Comunidade Européia esta preparando uma legislação em que vai requerer que as unidades Claus tenham conversão de enxofre de no mínimo 98,5%.
- Alemanha: está em vigor uma rigorosa legislação que requer conversão de enxofre de 99,8% para plantas com capacidades de 20 a 50 t/d e 99,5% para plantas com capacidades acima de 50 t/d.
- Holanda: adota o “conceito bolha”, em que as emissões de SO₂ em uma refinaria, por exemplo, podem ser somadas de todas as fontes e o total não deve ultrapassar o limite de 1500 mg/Nm³.
- Japão e Taiwan: a legislação japonesa requer conversão de enxofre de 99,8%, enquanto Taiwan exige 99,95%.
- Estados Unidos: a regulamentação americana exige conversão 99,9% para unidades com capacidade acima de 20 t/d.

1.2.1 Legislação brasileira

A Resolução No. 8 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que regulamenta as emissões de SO₂, delega aos estados a responsabilidade sobre as emissões proveniente de outros combustíveis que não sejam óleo combustível ou carvão mineral. Desta maneira, cada estado tem a sua própria regulamentação das emissões de SO₂ provenientes das unidades de recuperação de enxofre.

O estado do Paraná, por exemplo, exige um mínimo de 94% de eficiência na recuperação de enxofre (Resolução No. 041/02 – Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA), enquanto que os demais estados tratam a questão das emissões das unidades de recuperação de enxofre de maneira generalizada, aplicando para isto, os padrões de qualidade de ar expressos pela Resolução No. 3 do CONAMA.

1.3 Fluidodinâmica computacional

O termo Fluidodinâmica Computacional é uma tradução literal do termo inglês "Computational Fluid Dynamics" (CFD), e pode ser descrito de forma generalizada como a simulação numérica de todos aqueles processos físicos e/ou físico-químicos que apresentam escoamento. A predição dos campos de concentração, velocidades, pressão, temperaturas e propriedades turbulentas, é efetuada através de modelos diferenciais baseados nos princípios gerais de conservação da massa, da energia e da quantidade de movimento, no domínio do espaço e do tempo (LFC, 2004).

A fluidodinâmica computacional pode ser utilizada por engenheiros e cientistas em várias áreas do conhecimento, como por exemplo:

- Indústria: reatores químicos, misturadores;
- Construção civil: ventilação de prédios;
- Segurança: investigação dos efeitos do fogo e fumaça;
- Indústria automobilística: modelos de combustão, aerodinâmica de carros;
- Eletrônica: transferência de calor em circuitos;
- Meio-ambiente: dispersão de poluentes no ar e na água;
- Geração de energia: otimização de processos de combustão;
- Medicina: circulação sanguínea através de vasos enxertados.

1.3.1 CFD e o a modelagem do processo Claus

Normal & Watson (1999) descreveram os esforços da empresa BOC Gases para o desenvolvimento e validação de um modelo em CFD que permita projetar e otimizar os queimadores e as câmaras de combustão utilizadas no Processo Claus.

Para auxiliar a modelagem foi projetada uma unidade de desenvolvimento de queimadores, altamente instrumentada, para fornecer os dados necessários para a validação do modelo.

A modelagem em CFD tem sido utilizada pela BOC gases principalmente para avaliar o projeto e o desenvolvimento de equipamentos que utilizam ar enriquecido com oxigênio.

Figura 4 – Exemplo de resultado obtido pela BOC Gases⁵

⁵ Fonte: Normal & Watson (1999)

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo da fase térmica do Processo Claus utilizando como ferramenta para a modelagem, a fluidodinâmica computacional (CFD), através do programa CFX-5.6.

As principais metas que se quer alcançar são:

- Incorporar aos modelos propostos os mais recentes avanços na modelagem cinética das reações presentes na fase térmica como: reação Claus, pirólise do H_2S e a formação de COS;
- Estudar a influência nas variáveis de processo, de queimadores com geometrias diferentes;
- Obter ao final um modelo em CFD que poderá ser utilizado tanto para o projeto de novas plantas, bem como para a otimização de unidades já existentes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Descrição do Processo Claus

Figura 5 – Fluxograma do Processo Claus Modificado com 2 reatores catalíticos

A recuperação de enxofre pelo Processo Claus ocorre basicamente em duas fases, uma térmica e outra catalítica.

O processo se inicia, com a adição de ar suficiente para a oxidação de $1/3$ do H_2S , presente no gás ácido eq. (1). Na medida em que o SO_2 é produzido ocorre a formação de enxofre pela eq. (2), também conhecida como reação Claus.

$$(x = 1, 2, \dots, 8)$$

Onde S_x representa a forma alotrópica do enxofre e depende da temperatura do sistema. Acima de $800^\circ C$, a forma dominante é o S_2 , enquanto que para temperaturas inferiores a $400^\circ C$, o enxofre é principalmente composto das formas alotrópicas S_6 , S_7 e S_8 (Karan et al., 1999).

A natureza reversível da eq. (2) é a razão pela qual o Processo Claus não consegue atingir recuperações de enxofre da ordem de 100%.

Na fase térmica o gás ácido é oxidado em uma câmara de combustão atingindo temperaturas que variam de 975 a 1300 °C, com tempos de residência de 0,5 a 2,0 s.

As principais funções da fase térmica são:

- Oxidar 1/3 do H_2S a SO_2 ;
- Produzir enxofre;
- Promover a relação molar $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ ideal 2:1, para a fase térmica e para as subsequentes etapas catalíticas;
- Fornecer energia para a eq. (2);
- Destruir os contaminantes presentes carga.

Figura 6 - Câmara de Combustão⁶

⁶ Fonte: Banks (2000)

Figura 7 - Queimador de gás ácido⁷

Além das reações principais já apresentadas, também existem inúmeras reações secundárias que são extremamente indesejadas, entre elas estão as responsáveis pela formação de COS e CS₂, que acabam “roubando” enxofre, causando perda de eficiência e aumento das emissões de SO₂. Sames & Paskall (1984) mostraram que em torno de 17% das emissões de enxofre no gás residual são originadas do COS e CS₂ enquanto que para Luinstra & d’Haêne (1989) este valor pode ser maior que 50% (Kolh & Nielsen, 1997).

Os gases deixam a câmara de combustão a uma temperatura de aproximadamente 600 °C e entram em uma caldeira de vapor, onde são resfriados a temperaturas de 250 a 300 °C, produzindo vapor de média pressão. Uma parte do enxofre produzido pode condensar nesta etapa. Na sequência os gases entram em um condensador, que produz

⁷ Fonte: Banks

vapor de baixa pressão e onde os gases são resfriados a temperaturas na faixa de 160 a 180 °C, e o enxofre produzido na fase térmica é condensado.

A próxima etapa de recuperação de enxofre é a fase catalítica, que acontece em reatores cilíndricos e horizontais, entretanto antes de entrar nos reatores os gases precisam ser re-aquecidos a temperaturas que evitem a condensação de enxofre no leito catalítico, o que depende do ponto de orvalho de cada gás, em geral na faixa de 230 a 250 °C para o primeiro reator e 200 a 205 °C para o segundo e terceiro. Este re-aquecimento pode ser feito de maneira direta (queimadores em linha ou incentivo quente) ou indireta (trocadores de calor a vapor, gás/gás, etc).

A catálise é heterogênea e os catalisadores mais comuns são os de alumina ativada, esféricos, com área específica de 250 a 300 m²/g, granulometria variável dependendo do projeto e com um mínimo de 90% de Al₂O₃.

Após cada reator, o enxofre produzido é condensado e novamente é necessário re-aquecer o gás para entrar no próximo reator, geralmente as unidades de recuperação de enxofre são equipadas com três reatores, o que permite uma recuperação de enxofre nominal da ordem de 98%.

A última etapa do processo é a queima dos gases residuais, em um incinerador, ou o pós-tratamento em uma unidade TGU (Tail Gas Unit).

Todo enxofre líquido produzido durante o processo é armazenado em tanques, que são geralmente subterrâneos, e posteriormente podem ser enviados para algum processo de solidificação.

3.2 Modelagem das reações da fase térmica

Figura 8 – Mecanismo adotado na modelagem da fase térmica

A figura acima mostra o mecanismo considerado na modelagem da fase térmica do processo Claus.

Este mecanismo, que embora simples, é uma evolução dos modelos anteriores, como o apresentado em Hyne (1988), uma vez que descreve as reações químicas da fase térmica baseado nas mais recentes cinéticas propostas por: Monnery et al. (2000), Karan et al. (1999) e Hawboldt et al. (1999).

Como o escopo desta trabalho envolve a consolidação de uma modelagem cinética para a fase térmica do processo Claus, não foi considerada a presença de hidrocarbonetos no gás ácido e conseqüentemente as reações os envolvendo. Esta abordagem poderá ser realizada em trabalhos futuros.

A seguir são detalhadas cada uma das reações e seus respectivos modelos cinéticos.

3.2.1 Combustão do H₂S

A modelagem da combustão do H₂S, eq. (1), foi realizada utilizando o modelo “Eddy dissipation” que considera que reação química é mais rápida se comparada com o processo de mistura, e é melhor aplicado a escoamentos turbulentos, como é o caso da combustão envolvida no processo Claus.

Quando os reagentes se misturam em nível molecular, eles formam produtos instantaneamente. O modelo assume que a taxa de reação pode ser diretamente relacionada com o tempo necessário para a mistura dos reagentes em nível molecular. Em escoamentos turbulentos, o tempo de mistura é dominado pelas propriedades dos vórtices, sendo assim a taxa de reação é proporcional ao tempo de mistura e é definido por:

$$r \propto \frac{\varepsilon}{\kappa} \quad (3)$$

Esta idéia de controle da reação é aplicável a muitos problemas de combustão industrial onde as taxas de reação são mais rápidas do que as taxas de mistura dos reagentes.

Neste modelo a taxa de avanço de uma reação elementar é determinada por:

$$R_k = A\left(\frac{\varepsilon}{k}\right) \min\left(\frac{[I]}{\nu_{kl}}\right) \quad (4)$$

Onde:

- $[I]$ é concentração molar do componente I , que só inclui os componentes reagentes;
- $\frac{\varepsilon}{k}$ é a relação entre os coeficiente do modelo de turbulência;

- A é um fator, que pode variar de 1 a 4 (Hjertager, 2000);
- ν é o coeficiente estequiométrico do componente I na reação k .

3.2.2 Modelo cinético da fase térmica

Este modelo é melhor aplicado em situações em que a cinética da reação química é lenta se comparada com a velocidade de mistura. Pode ser utilizado em conjunção com escoamento laminar ou turbulento.

Neste modelo assume-se que a velocidade de uma reação elementar k pode ser reversível somente se a reação inversa estiver definida. Desta maneira a velocidade da reação é dada por:

$$R_k = \left(F_k \prod_{I=A,B,\dots}^{Nc} [I]^{r_k'} - B_k \prod_{I=A,B,\dots}^{Nc} [I]^{r_k''} \right) \quad (5)$$

Onde:

- $[I]$ é a concentração molar do componente I ;
- F_k e B_k são respectivamente as constantes de reação para as reações direta e inversa;
- r representa a ordem do componente I ;
- As taxas de reação no que se refere à dependência da temperatura, são dadas segundo a lei de Arrhenius:

$$\circ F_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right), \text{ para a reação direta;}$$

$$\circ \quad B_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right), \text{ para a reação inversa;}$$

- A_k : fator pré-exponencial, também conhecido como fator de frequência;
- β_k : expoente da temperatura (sem dimensão);
- E_k : energia de ativação;
- T : temperatura absoluta;
- R : constante dos gases ideais

3.2.2.1 Reação Claus

Para a reação Claus propriamente dita, a literatura é muito limitada e até a presente momento somente dois trabalhos foram publicados: Tesner et al. (1990) e Monnery et al. (2000). Neste trabalho vamos adotar a cinética mais recente:

$$r = Af \exp^{E_{af}/RT} P_{H_2S} P_{SO_2}^{0.5} - Ar \exp^{E_{ar}/RT} P_{H_2O} P_{S_2}^{0.75} \quad (6)$$

Onde: $Af = 15762(\pm 1200) \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1.5}$, $E_{af} = 49.9(\pm 0.3) \text{ kcal.mol}^{-1}$,
 $Ar = 506(\pm 50) \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1.75}$, $E_{ar} = 44.9(\pm 0.5) \text{ kcal.mol}^{-1}$

3.2.2.2 Pirólise do H₂S

Outra reação de importância na fase térmica é a pirólise do H₂S, uma vez que produz hidrogênio e enxofre, conforme a reação:

Hawboldt et al. (1999) propuseram a seguinte cinética:

$$r = Af \exp^{-Eaf / RT} P_{H_2S} P_{S_2}^{0.5} - Ar \exp^{-Ear / RT} P_{H_2} P_{S_2} \quad (8)$$

Onde: $Af = 5260(\pm 260) \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1.5}$, $Eaf = 45.0(\pm 0.3) \text{ kcal.mol}^{-1}$,
 $Ar = 14(\pm 1) \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-2}$, $Ear = 23.4(\pm 0.2) \text{ kcal.mol}^{-1}$

3.2.2.3 Formação de COS

Karan et al (1999), estudaram o mecanismo de formação do COS e concluíram que uma quantidade muito pequena de COS é formada das reações entre CO₂, H₂S e enxofre, por outro lado descobriram que a decomposição térmica do H₂S ocupa um papel fundamental na formação de COS e CO.

O mecanismo proposto se baseia na decomposição do H₂S produzindo H₂ seguido das reações:

Com a cinética dada por:

$$r = k_1 C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} \quad (10)$$

Onde: $k_1 = 3.95 \pm 0.35 \times 10^{10} \exp[(-31220 \pm 180K)/T] (\text{m}^3 / \text{kmol})^{0.5} / \text{s}$

O CO reage com o H₂S presente no gás, produzindo COS:

Com a cinética dada por:

$$r = k_2 C_{CO} C_{H_2S}^{0.5} \quad (12)$$

$$\text{Onde: } k_2 = 1.59 \pm 0.86 \times 10^5 \exp[(-13340 \pm 930K)/T] (m^3 / kmol)^{0.5} / s$$

3.2.2.4 Formação de NO

Para o cálculo da quantidade de NO formado, foi considerado o modelo presente no CFX 5.6, em que cinética é dada pela equação de Arrhenius e as flutuações de temperatura são calculadas estatisticamente.

Os parâmetros utilizados no CFX 5.6 são:

- Limites de temperatura: 300 a 2600 K
- Fator pré-exponencial: $k = 2.265 \times 10^{15} (m^{1.5} kmol^{-0.5} s^{-1} K^{0.5})$
- Expoente da temperatura: -0.5
- Ordem da reação: 1 para N_2 ; 0.5 para O_2 .

4 MÉTODO

Para avaliar a influência que os queimadores podem causar na fase térmica do processo Claus, foram considerados para a simulação 4 modelos diferentes de queimadores, instalados em câmaras de combustão idênticas e nas mesmas condições de processo.

Nas simulações foi considerada uma unidade de recuperação de enxofre com capacidade para 25 t/d de enxofre.

Devido a geometria cilíndrica, tanto os queimadores, como a câmara de combustão, apresentam simetria angular, por isto, afim de reduzir o tempo de simulação e economizar recursos computacionais, foi considerada uma porção correspondente a 90° ao longo do eixo x, e que corresponde a 1/4 do modelo total, que pode ser visualizado nas Figuras 14, 15, 16 e 17.

A seguir são apresentadas os principais métodos e considerações que foram utilizados para a modelagem e simulação no programa CFX-5.6.

4.1 Modelagem matemática

4.1.1 Equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho U) = 0 \quad (14)$$

4.1.2 Equação da quantidade de movimento

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho U \otimes U) = \nabla \bullet (-p \delta + \mu (\nabla U + (\nabla U)^T)) + S_M \quad (15)$$

4.1.3 Equação da energia

$$\frac{\partial \rho h_{tot}}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho U h_{tot}) = \nabla \bullet (\lambda \nabla T) + S_E \quad (16)$$

4.1.4 Equações de estado

Devido às baixas pressões e altas temperaturas da fase térmica do Processo Claus, será considerado que o fluido se comportará segundo a lei dos gases ideais.

4.1.4.1 Gás ideal

$$\rho = \frac{w(P + P_{ref})}{R_0 T} \quad (17)$$

onde: w = massa molecular do gás

R_0 = constante universal dos gases

Para gás ideal c_p é função somente da temperatura:

$$c_p = c_p(T) \quad (18)$$

$$c_p = c_p(T) \quad (19)$$

4.1.5 Combustão

Para modelagem da combustão foi escolhido o método que combina a cinética química com o “Eddy Dissipation Model”.

Neste método, as taxas de reação são calculadas separadamente, para os dois modelos, e então a menor delas é escolhida, desta forma, podemos abranger regiões em que as taxas de reação sejam limitadas pela cinética química e em outras pela mistura entre os componentes (turbulência).

4.1.6 Turbulência

A turbulência pode ser descrita como flutuações no campo de escoamento no tempo e espaço. É um processo complexo, principalmente devido a sua tridimensionalidade e irregularidade, por isto, pode causar um efeito significativo sobre as outras características do escoamento.

Para modelagem da turbulência, foi adotado o modelo $k-\varepsilon$, que tem sido empregado na maioria dos códigos CFD e é considerado um padrão na previsão de escoamentos turbulentos (CFX, 2003).

O modelo tem provado ser estável e numericamente robusto e pode ser utilizado para a maioria dos problemas de escoamento, oferecendo bons resultados em termos de precisão, robustez e esforço computacional.

Significado:

- k (turbulence kinetic energy) é definida como sendo a variância das flutuações da velocidade e tem dimensões de $(L^2 T^{-2})$.
- ε (turbulence eddy dissipation) pode ser definido como a taxa em que as flutuações na velocidade se dissipam, e tem dimensão de k por unidade de tempo $(L^2 T^{-3})$.

4.1.7 Radiação

Muitos escoamentos de interesse prático, como por exemplo fornalhas e câmaras de combustão, ocorrem em altas temperaturas, nestas situações, o efeito da transferência de calor por radiação se torna importante.

Nas simulações foi considerado o modelo da aproximação diferencial ou P1, que é uma simplificação da equação de transporte de radiação, que considera a intensidade da radiação isotrópica (independente da direção) a uma dada posição no espaço. A equação completa para energia radiante e a derivação para o modelo P1 podem ser consultadas em Raithby (1991).

4.2 Modelo geométrico

4.2.1 Câmara de combustão

A câmara de combustão foi projetada para atender a uma unidade de recuperação de enxofre hipotética com capacidade para produzir 25 t/d de enxofre. A câmara tem formato cilíndrico horizontal, e suas dimensões têm uma relação entre comprimento e diâmetro de 3:1 (Delta, 2004).

As dimensões da câmara de combustão são:

- Comprimento:
 - o Cilindro: 3000 mm
 - o Tronco cilíndrico: 250 mm
 - o Total: 3250 mm
- Diâmetro: 1000 mm
- Diâmetro de saída: 500 mm

Figura 9 – Dimensões da câmara de combustão (mm)

4.2.2 Queimadores

Os 4 diferentes tipos de queimadores, Tabela 3, que foram utilizados nas simulações, foram escolhidos para se avaliar a influência das diversas configurações apresentadas, no desempenho da fase térmica.

- Modelo 1: o queimador se encontra dentro da câmara de combustão e o ângulo de contato entre a corrente de ar e a de gás ácido é de 90° , este tipo de configuração é conhecida como alta eficiência porque o escoamento tende a ocupar toda a câmara de combustão ;
- Modelo 2: é semelhante ao modelo 1 mas com ângulo de contato entre a corrente de ar e a de gás ácido é de 60° ;
- Modelo 3: é semelhante ao modelo 1, mas com ângulo de contato entre a corrente de ar e a de gás ácido é de 30° ;
- Modelo 4: neste modelo o queimador se encontra em um nicho fora da câmara de combustão, de tal forma que a mistura ar e gás ácido entram juntos na câmara na forma de uma corrente de jato, este tipo de queimador é conhecido como “jet burner”.

Os queimadores foram dimensionados para terem as mesmas áreas na entrada de ar, 0.0468 m^2 e na entrada de gás ácido, 0.0240 m^2 . No modelo 4 o diâmetro do nicho onde o queimador está instalado é de 350 mm.

Estes modelos foram escolhidos porque representam as configurações mais comuns de queimadores para unidades de recuperação de enxofre, e a variação dos ângulos serve para verificarmos a influência da mistura na performance da fase térmica.

4.2.3 Conjunto câmara de combustão e queimadores

Nas figuras a seguir são apresentados os desenhos dos conjuntos câmara de combustão queimadores que foram utilizados nas simulações.

Figura 10 – Conjunto câmara de combustão e queimador – Modelo 1

Figura 11 – Conjunto câmara de combustão e queimador - Modelo 2

Figura 12 - Conjunto câmara de combustão e queimador – Modelo 3

Figura 13 - Conjunto câmara de combustão e queimador - Modelo 4

4.3 Malha

Na Tabela 4 estão indicados os parâmetros característicos das malhas utilizadas nas simulações. O método utilizado para a criação das malhas foi o “Advancing and Inflation method”, que produz uma malha superficial triangular e uma malha volumétrica tetraédrica.

As malhas dos modelos também apresentam refinamento na região próxima dos queimadores, conforme pode ser visto nas figuras 14, 15, 16 e 17.

Tabela 2 – Parâmetros e características da malha

Parâmetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Número total de nós	25487	25788	25510	24827
Número total de elementos (tetraedros)	132924	133891	133100	128544
Número de faces	10926	11464	10906	11168

Figura 14 – Malha - Modelo 1

Figura 15 – Malha - Modelo 2

Figura 16 – Malha - Modelo 3

Figura 17 – Malha - Modelo 4

4.4 Dados de processo

As simulações representaram uma unidade de recuperação de enxofre hipotética com capacidade para 25 t/d, para tanto os dados de processo comuns às quatro simulações estão apresentados na tabela abaixo:

Tabela 3 – Condições de processo

Variáveis	Entrada de gás ácido	Entrada de ar	Saída
Frações mássicas			
CO ₂	0.14	0	-
H ₂ O	0.01	0	-
H ₂ S	0.85	0	-
N ₂	0	0.7680	-
O ₂	0	0.2320	-
SO ₂	0	0	-
Pressão (barg)	-	-	0.3
Temperatura (°C)	50	50	-
Vazão (kg/h)	1400	2395	-

4.5 Resumo dos parâmetros utilizados nas simulações

Nas tabelas abaixo se encontram os parâmetros configurados no programa CFX-5.6, para a simulação dos modelos 1, 2, 3 e 4.

Tabela 4 - Modelos físicos adotados no CFX-5.6

Fenômeno	Modelo
Combustão	Eddy dissipation e Finite rate chemistry
Radiação	P1
Turbulência	K-epsilon
Modelagem próxima à parede	Scalable

Tabela 5 - Condições na parede adotadas no CFX-5.6

Variável	Condição na Parede
Escoamento	Não deslizante
Radiação térmica	Opaca
Rugosidade	Parede lisa
Transferência de calor	Adiabática

Tabela 6 – Parâmetros adotados para resolução da simulação no CFX-5.6

Parâmetro	Valor
Modelo de Resolução	High Resolution
Tipo de simulação	Regime permanente
Passo do tempo	0.002 s
Critério de convergência	$\text{RMS}^* < 5 \times 10^{-5}$

* RMS: Root Mean Square

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos nas simulações para os 4 modelos considerados. Na tabela abaixo, estão relacionados os tempos de simulação que cada modelo necessitou para alcançar uma convergência satisfatória.

Tabela 7 – Tempo de simulação dos modelos no CFX-5.6

Modelo	Tempo de simulação (s)*
1	2.39×10^5
2	3.98×10^5
3	4.94×10^5
4	4.69×10^5

* CPU: AMD Athlon XP 1700; RAM: 1 GB

É importante lembrar que os resultados gráficos apresentados a seguir, representam o valor das variáveis em tons de cores. As cores quentes indicam valores maiores, enquanto que cores frias indicam valores menores, no entanto quando se comparam resultados de simulações diferentes, as mesmas cores podem indicar valores diferentes em cada resultado.

5.1 Velocidade

Os resultados para a velocidade estão na Figura 18, e podemos notar semelhanças entre os perfis de velocidades dos modelos 1 e 2 e dos modelos 3 e 4.

Isto ocorre pela semelhança entre os modelos 1 e 2, que diferem entre si, apenas no ângulo de contato entre a corrente de ar e gás ácido, que são 90° e 60° , respectivamente. Nestes dois modelos pode-se notar a formação de uma região de vórtice na parte central da câmara de combustão em frente ao queimador, que se estende até próximo a saída de gases. Esta formação de vórtice pode ser evidenciada na Figura 19. Pode-se notar também que nestes dois modelos o fluxo principal de gás ocupa toda a área transversal da câmara de combustão.

Apesar do modelo 3 se diferenciar dos modelos 1 e 2 somente no ângulo de contato entre as correntes de ar e gás ácido, 30° , o seu perfil de velocidade não apresenta a formação de vórtices centrais e o fluxo principal tem uma posição mais central, com baixas velocidades nas regiões próximas à parede, Figuras 18 e 19. O perfil apresentado no modelo 3 é parecido com o apresentado pelo modelo 4.

No modelo 4, o queimador está instalado em um nicho externo à câmara de combustão, que tem área transversal menor que a área da câmara, desta forma a mistura de ar e gás ácido entra na câmara de combustão com uma velocidade bem maior do que a apresentada nos modelos anteriores. Este tipo de queimador é conhecido como “jet burner”. Neste modelo, o perfil de velocidade não apresenta a formação de vórtices centrais e seu fluxo principal está concentrado na região central da câmara de combustão, velocidades alcançadas pelo modelo 4 são bem maiores do que as apresentadas nos modelos anteriores.

Figura 18 - Resultado: Velocidade

Figura 19 - Resultado: Campo de vetores - velocidade

5.2 Tempo de residência

Os dados de velocidade média e tempo de residência calculados pela simulação fluidodinâmica, estão na tabela abaixo:

Tabela 8 – Velocidade média e tempo de residência calculados com o CFX

Compostos	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Velocidade média (m/s)	4.69	4.52	6.20	11.95
Tempo de residência (s)	0.693	0.719	0.5243	0.2721

Como pode ser visto os resultados sobre a velocidade, os modelos 1 e 2 apresentam comportamentos semelhantes, enquanto que os modelos 3 e 4

Um erro que pode ocorrer em processos que envolvem queimadores e câmaras de combustão, é o cálculo das velocidades de escoamento, sem considerar as características fluidodinâmicas. A Tabela 9, mostra os dados calculados para velocidade média e tempo de residência, utilizando método convencional, em que a velocidade é calculada pela razão entre a vazão volumétrica e a área da seção transversal ao escoamento (Chohey, 1994).

Tabela 9 – Velocidade média e tempo de residência calculados de maneira convencional

Compostos	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Velocidade média (m/s)	3.81	3.66	3.60	3.67
Tempo de residência (s)	0.854	0.889	0.902	0.8861

Se forem comparados os dados das Tabelas 8 e 9, verifica-se que as velocidades calculadas pelos meios convencionais são menores que as calculadas via fluidodinâmica. Isto ocorre porque nas câmaras de combustão o escoamento não apresenta padrão próximo da mistura perfeita e nem do fluxo pistonado, como se pode constatar na Figura 18. As maiores diferenças entre os valores da simulação e os calculados pelo método convencional, ocorrem nos modelos 3 e 4 justamente porque nestes o escoamento tem perfil semelhante ao escoamento na forma de jato.

5.3 Pressão

Em todas as simulações a pressão de saída da câmara de combustão foi especificada em 30000 Pa (0,3 bar), em relação a pressão atmosférica. A Figura 20 mostra o perfis de pressão obtidos durante as simulações.

Nos modelos 1 e 2, pode-se verificar regiões de baixa pressões responsáveis pela formação de vórtices, que aparecem na Figura 19.

No modelo 3 existe uma pequena região de depressão na parte frontal do queimador, mas não chega a formar um vórtice, como nos modelos anteriores.

A inexistência de grandes vórtices centrais como nos modelos 1 e 2, faz com que os perfis de pressão sejam mais uniformes nos modelos 3 e 4.

Vale destacar a redução de pressão que ocorre em todos os modelos, pela redução na área próxima da saída da câmara de combustão.

A menor queda de pressão ocorreu no modelo 3, enquanto que a maior ocorreu no modelo 4.

Figura 20 - Resultado: Pressão

5.4 Turbulência

Os resultados referentes ao modelo de turbulência são mostrados nas Figuras 21 e 22, respectivamente k e ε .

Nos modelos 1 e 2, as maiores flutuações de velocidade acontecem na região de mistura entre ar e gás ácido, isto se deve á mistura de correntes com velocidades diferentes. Um vez misturadas as duas correntes, as flutuações na velocidade diminuem até a região próxima a saída, onde existe uma redução na área de escoamento e conseqüentemente aceleração dos gases e aumento nas flutuações.

No modelo 3 também existe a mistura das correntes mas devido ao ângulo de 30° , esta mistura não produz o mesmo nível de turbulência experimentado com os ângulos de 90° e 60° , respectivamente dos modelos 1 e 2, o perfil de turbulência do modelo 3 é semelhante ao do modelo 4, mas com valores menores.

No modelo 4 as maiores flutuações na velocidade ocorrem ao longo da câmara de combustão. Isto pode ser atribuído ao escoamento na forma de jato, em que as flutuações na velocidade acontecem devido à desaceleração do fluido e posterior re-aceleração devido à redução na área de escoamento na região de saída dos gases.

Figura 21 - Resultado: Turbulência - k

Figura 22 - Resultado: Turbulência – epsilon

5.5 Temperatura

A Figura 23 mostra os perfis de temperatura. Se compararmos com a Figura 26, que mostra os perfis da fração mássica de H_2S , percebe-se que a temperatura aumenta à medida em que o H_2S é consumido pela eq.(1).

Aqui também existe semelhança entre os perfis de temperatura dos modelos 1 e 2, e dos modelos 3 e 4.

A tabela abaixo apresenta as temperaturas na saída da câmara de combustão, o conhecimento das temperaturas de saída dos gases é importante para o projeto da caldeira de recuperação de calor, que fica a montante da câmara de combustão.

Tabela 10 – Temperatura de saída dos gases ($^{\circ}C$)

Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
1206	1206	1209	1211

A Figura 24, representa as temperaturas na superfície das câmaras de combustão. Esta análise é importante para verificar a existências de temperaturas maiores que $1600^{\circ}C$ ($1873 K$), limite operacional do revestimento refratário (Sulphur, 1985). Nos modelos estudados este limite não foi atingido.

Figura 23 - Resultado: Temperatura

Figura 24 - Resultado: Temperatura na superfície

5.6 Radiação térmica

Os perfis de intensidade da radiação térmica estão na Figura 25, podemos notar que o padrão para os 4 modelos é semelhante. A intensidade da radiação térmica aumenta da região mais fria para a região mais quente, ou seja, da entrada de gases para a saída.

Figura 25 - Resultado: Intensidade da radiação

5.7 Reações

5.7.1 Resultado geral

Na tabela abaixo são apresentados os resultados gerais das frações mássicas dos componentes, na saída das câmaras de combustão dos 4 modelos estudados.

Tabela 11 – Frações mássicas dos componentes do gás efluente da câmara de combustão

Compostos	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
CO	0.0076	0.0078	0.0065	0.0063
CO ₂	0.0370	0.0367	0.0392	0.0384
COS	0.0037	0.0036	0.0025	0.0047
H ₂	0.0017	0.0017	0.0017	0.0018
H ₂ O	0.1312	0.1312	0.1296	0.1310
H ₂ S	0.0435	0.0435	0.0436	0.0438
N ₂	0.4848	0.4848	0.4869	0.4840
NO	2.8×10^{-9}	1.3×10^{-8}	2.7×10^{-8}	2.2×10^{-9}
O ₂	7.2×10^{-11}	4.0×10^{-10}	1.2×10^{-5}	6.0×10^{-7}
S ₂	0.2132	0.2133	0.2105	0.2137
SO ₂	0.0773	0.0774	0.0795	0.0763

5.7.2 Combustão do H_2S

As Figuras 26 e 27, trazem respectivamente as frações mássicas de H_2S e O_2 , para os 4 modelos estudados.

Como o O_2 é o reagente limitante, uma vez que ele se encontra em quantidade suficiente para oxidar apenas $1/3$ do H_2S presente no gás ácido, a análise da eficiência da queima do H_2S será realizada em função da concentração de O_2 .

Analisando a Tabela 11 podemos verificar que O_2 foi praticamente todo consumido, pela eq. (1), vale notar que a menor concentração de O_2 ocorreu no modelo 1, isto pode ser atribuído ao alto grau de mistura que se consegue neste queimador, uma vez que as corrente de ar e gás ácido estão dispostas ortogonalmente.

A pior performance para a queima do H_2S ocorreu com o modelo 3, além do valor para o oxigênio ser o maior na saída, do que os outros modelos, pode-se verificar pela Figura 26, que o consumo de H_2S levou mais tempo do que para os outros modelos, isto explica o fato de conversão de enxofre também ter sido menor. Explicação para isto, está no baixo ângulo de contato entre a corrente de ar e a de gás ácido, que dificulta a mistura entre os reagentes.

Figura 26 - Resultado: Fração mássica de H_2S

Figura 27 - Resultado: Fração mássica de O₂

5.7.3 Formação de enxofre – reação Claus

Os perfis das frações mássicas de SO_2 e enxofre estão representados nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

O enxofre é produzido pela eq.(2), para isto é necessário que a formação de SO_2 ocorra o mais rápido possível pela eq.(1), para que haja tempo suficiente para a máxima produção de enxofre na câmara de combustão.

Na Tabela 12 estão apresentados os dados de recuperação (relativo ao enxofre na alimentação) e conversão (relativo ao H_2S presente na alimentação) de enxofre para os 4 casos estudados.

Os valores estão bem próximos e em concordância com os valores apresentados na literatura, conversão na faixa de 60 a 70% na fase térmica (Kolh & Nielsen, 1997).

A maior produção de enxofre ocorreu no modelo 4, que apesar de apresentar menor tempo de residência entre os modelos, possui um alto grau de mistura entre as correntes de ar e de gás ácido que entram com grande velocidade na câmara de combustão favorecendo as reações de combustão do H_2S e conseqüentemente a reação Claus.

A menor conversão ocorreu no modelo 3, como já foi discutido anteriormente, isto se deve à baixa mistura proporcionada pelo ângulo de 30° entre as correntes de ar e de gás ácido.

Tabela 12 – Recuperação e conversão de enxofre (%)

Compostos	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Recuperação * de enxofre	72.24	72.27	71.33	72.41
Conversão ** de enxofre	67.99	68.02	67.13	68.15

* em relação ao enxofre presente na alimentação; ** em relação ao H₂S presente na alimentação

Figura 28 - Resultado: Fração mássica de SO₂

Figura 29 - Resultado: Fração mássica de Enxofre

5.7.4 Reações Secundárias

Os compostos H_2 , CO, COS respectivamente nas Figuras 30, 32, 33, são considerados como sub-produtos da fase térmica.

Destes compostos, somente o COS interfere diretamente na eficiência de conversão de enxofre, uma vez que é produzido segundo a eq.(11), que consome H_2S .

A Tabela 13 mostra as conversões relativas destes compostos nas 4 simulações realizadas.

Pelo mecanismo adotado, a formação de enxofre pela reação Claus inicia as reações secundárias, via eq.(7) que produz H_2 , que reage com CO_2 , eq.(9), produzindo CO, que por sua vez, reage com H_2S , eq.(11), para produzir COS. Esta reação também produz H_2 , que reinicia o ciclo. Este mecanismo explica, por exemplo:

- A razão da concentração de H_2 ser a mesma na saída para os modelos 1, 2 e 3 e levemente maior para 4;
- A razão pela qual o modelo 4 apresenta a maior concentração de COS e a menor concentração de CO;
- Da mesma forma, a razão pela qual o modelo 3 apresenta a menor concentração de COS.

Tabela 13 – Valores de conversão em (%) para CO, COS e H_2

Compostos	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
CO [*]	14.72	15.10	12.59	12.20
COS [*]	7.16	6.97	4.84	9.10
H_2 ^{**}	0.54	0.54	0.54	0.57

* relativo ao CO_2 na alimentação; ** relativo ao H_2S na alimentação

Figura 30 - Resultado: Fração mássica de Hidrogénio

Figura 31 - Resultado: Fração mássica de CO₂

Figura 32 - Resultado: Fração mássica de CO

Figura 33 - Resultado: Fração mássica de COS

5.7.5 Formação de NO

A eq.(13) foi considerada nesta modelagem para se avaliar a formação de NO na fase térmica do processo Claus, uma vez que alguns autores como: Fischer & Kriebel (1988) e Hyne (1988), consideram esta formação em seus modelos.

A Tabela 11 mostra que a formação de NO é muito pequena, aliás, como era de se esperar, já que o oxigênio está em quantidade suficiente para a oxidação de 1/3 do H_2S presente.

As Figuras 34 e 35, mostram respectivamente as frações mássicas de NO e N_2 .

Figura 34 - Resultado: Fração mássica de NO

Figura 35 – Resultado: Fração mássica de N_2

5.7.6 Comparação com um modelo empírico

Na ausência de dados experimentais para validação dos resultados obtidos e a título de informação, são comparados os dados relativos à conversão de CO, COS, H₂ e S₂, com dados calculados com as correlações empíricas apresentadas por Sames & Paskall (1985) apud Kolh & Nielsen (1997). Estas correlações são baseadas em dados de plantas industriais.

Tabela 14 – Comparação entre os modelos simulados e um método empírico

Compostos	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Método empírico*
CO	0.0076	0.0078	0.0065	0.0063	0.0016
COS	0.0037	0.0036	0.0025	0.0047	0.0020
H ₂	0.0017	0.0017	0.0017	0.0018	0.0176
S ₂	0.2132	0.2133	0.2105	0.2137	0.2713

* Sames & Paskall (1985) apud Kolh & Nielsen (1997)

Como já era de se esperar os resultados obtidos nas simulações divergem bastante dos resultados obtidos pelo método empírico.

Isto está associado ao fato de que este método empírico leva em conta para a realização dos cálculos, apenas a concentração de H₂S presente gás ácido, desta forma uma série de variáveis que afetam as reações da fase térmica não são consideradas.

De forma geral o método empírico considerou menor formação de CO e COS do que os resultados obtidos na simulação, provavelmente por não considerar a via de formação de CO e COS, através do H₂, valor este que foi calculado pelo método

empírico como sendo maior do que o encontrado nas simulações, justamente por não considerar a influência do CO_2 nas conversões.

Para a produção de enxofre o método empírico apresentou um valor 27% maior do que a média dos resultados obtidos nas simulações, isto se deve principalmente ao fato do método empírico não considerar as variáveis cinéticas e termodinâmicas envolvidas na fase térmica.

.

6 CONCLUSÕES

O objetivo principal de se criar um modelo utilizando à fluidodinâmica computacional para o estudo da fase térmica do Processo Claus foi alcançado.

Dentro deste objetivo principal foram alcançadas as seguintes metas:

- As reações Claus, pirólise do H_2S e formação de COS, foram modeladas com base nos mais recentes desenvolvimentos sobre o assunto;
- Foram estudados 4 tipos diferentes de configurações de queimadores e a influência de cada um nas variáveis de processo;
- Foi criado um modelo em CFX 5.6 (Apêndice), para o estudo da fase térmica do Processo Claus, que pode ser utilizado tanto no projeto de novas unidades, como na análise de unidades existentes.

6.1 Resultados

Quanto ao comportamento dos modelos simulados, pode-se dizer que o melhor resultado em relação a produção de enxofre foi apresentado pelo modelo 4 e o pior pelo modelo 3.

Isto se deve ao alto grau de mistura provocado pelas maiores velocidades apresentadas no modelo 4.

A comparação dos resultados obtidos nas simulações com um método empírico mostraram uma diferença importante entre os dois métodos e reafirmou a necessidade de melhorias nos atuais modelos utilizados para descrever a fase térmica do processo Claus.

A utilização futura de dados reais de unidades de recuperação de enxofre será fundamental para a melhoria e validação do modelo desenvolvido neste trabalho.

6.2 Utilização do CFX

O CFX-5.6 é dividido em 4 programas:

- CFX-Build: para criar o modelo geométrico e as malhas;
- CFX-Pre: onde são configurados todas as condições de processo da simulação e as especificações para a resolução;
- CFX-Solver: é o programa que resolve o modelo proposto;
- CFX-Pos: para visualização dos resultados obtidos.

Com isto, para se utilizar o CFX-5.6 é necessário o conhecimento dos 4 programas que basicamente apresentam interfaces diferentes e comandos diferentes.

A maior dificuldade encontrada para a utilização do CFX 5.6 foi durante a modelagem geométrica dos queimadores e da câmara de combustão no CFX-Build.

O CFX-5.6 é uma ferramenta de fluidodinâmica computacional poderosa, porém não é um programa totalmente amigável, sendo necessário investir bastante tempo para poder utilizar os recursos disponíveis e entender a dinâmica dos processo computacionais envolvidos, além do tempo necessário ao entendimento dos fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo.

6.3 Trabalhos futuros

Para melhoria do modelo proposto neste trabalho, são sugeridos as seguintes ações futuras:

- Validação do modelo proposto com utilização de dados reais de unidades de recuperação de enxofre;
- Consideração da presença de hidrocarbonetos e a formação de CS_2 ;
- Modelagem das perdas térmicas para o ambiente.

REFERÊNCIAS

BANKS, D. **Claus Plant Combustor Survey**. Banks Engineering Inc, Tulsa, Oklahoma, [200-]. Disponível em: <<http://www.banksengineering.com/claus.htm>>. Acesso em: 13 jan. 2004.

BRASIL. RESOLUÇÃO/CONAMA/N.º 008 de 06 de dezembro de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28/12/90, Seção I, Pág. 25.539.

BRASIL. RESOLUÇÃO/CONAMA/N.º 008 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da União**, Brasília, 22/08/90, Seção I, Págs. 15.937 a 15.939.

BRASIL. RESOLUÇÃO/SEMA/N.º 041/02. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná.

CFX 4.4. **User manual**, AEA Technologies, 1999.

CFX Ltd. **CFX-5.6 Reference Guide**. Didcot Oxfordshire, UK, 2003.

CHOPEY, N. P. **Handbook of chemical engineering calculations**. 2 ed. McGraw-Hill, Inc., 1994. 15-14 p.

CONNOCK, L. Approaching the limit: 99.9+% sulphur recovery. **Sulphur**, Londres, n. 257, p. 34-55, julho-agosto, 1998.

DELTA CONTROLS CORP. **Modified Claus Sulphur Recovery Process - Notes On Various Points And Practices**. Disponível em: <<http://www.claustemp.com/an-htp06.htm>>. Acesso em 27 mai. 2004.

ELLIOTT, N. **Converting hydrogen sulfide by the Claus Process**. NJE Engineering Ltd., 1997. Disponível em <<http://www.nelliott.demon.co.uk/company/claus.html>>.

Acesso em 27 maio, 2004.

EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Background Report Ap-42 Section 5.18: Sulfur Recovery**. 5 ed. Research Triangle Park, NC 27711, [199-]. Disponível em <<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch08/bgdocs/b08s13.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2004.

EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SO₂ - How Sulfur Dioxide Affects the Way We Live & Breathe**. Office of Air Quality Planning & Standards, 2000.

FERZIGER, J. H.; PERIC, M. **Computacional methods for fluid dynamics**, Springer-Verlag, 1996.

FISCHER, H.; KRIEBEL, M. Boosting throughput in Claus plants. **ACHEMA**, Frankfurt, 1988.

HARDT, J. F. Processo Claus Modificado. In: **Curso Básico de Recuperação de Enxofre**. PETROBRAS/SEREC/CEN-SUD: Rio de Janeiro, 1991.

HAWBOLDT, K. A. et al. New experimental data and kinetic rate expression for H₂S pyrolysis and re-association. **Chemical Engineering Science**, 55 957-966, 1999.

HESELDMANN, K. (EDS) et al. **Termochemical properties of inorganic substances**. 2 ed. Dusseldorf: Verlag Stahleisen m.b.h., 1991.

HJERTAGER, L. K. et al. **Validation of the Eddy Dissipation Concept for fast chemical reactions in turbulent flows**. In: Chemical Reaction Engineering VII: CFD, 6-11 August 2000, Quebec City, Canadá.

HYNE, J.B. Optimum furnace configuration for sulphur recovery units. **Sulphur**, Londres, n. 198, p. 24-39, setembro-outubro, 1988.

HYNE, J.B.; GOAR, B. G. The Claus revisited part 1. **Sulphur**, Londres, n. 245, p. 39-41, julho-agosto, 1996.

KARAN, K. et al. A high-temperature experimental and modeling study of homogeneous gas-phase COS reactions applied to Claus plants. **Chemical Engineering Science**, 55 2999-3006, 1999.

KILIAN, M. **State-the-art for Claus modeling**. Erlangen, 2001. Disponível em < <http://dynamik.fb10.tu-berlin.de/~external/kilian/state.htm>>. Acesso em: 13 jan. 2004.

KOHL, A; NIELSEN, R. Sulfur Recovery Processes. In: **Gas Purification**. 5 ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997. Cap. 8, p. 670-730.

LFC. **Laboratório de Fluidodinâmica Computacional**. DEQ/FURB, 2004. Disponível em < <http://www.lfc.furb.br/index.htm>>. Acesso em: 29 mai. 2004.

MARQUES, J. F. Recuperação de Enxofre pelo Processo Claus. In: **Atualização em processos de tratamento de gases**. São Mateus do Sul: JMF engenharia química, 2003. CD-ROM.

MIGNACO, L. J. **Publicação eletrônica**, [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <joaquimmarques@terra.com.br> em 27 mai. 2004.

MONNERY, W. D. et al. New experimental data and kinetic rate expression for the Claus reaction. **Chemical Engineering Science**, 55 5141-5148, 2000.

NORMAN, J. S.; WATSON, R.W. CFD facilitates the design process. **Sulphur**, Londres, n. 263, p. 43-51, julho-agosto, 1999.

Oxygen enrichment enhances plant performance. **Sulphur**, Londres, p. 45-53, novembro-dezembro, 1995.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**, Hemisphere Publishing Corporation, 1980.

PATANKAR, S. V.; SPALDING, D. B. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 5, p. 1787, 1972.

PETROBRAS. **Enxofre.** Disponível em:
<<http://www2.petrobras.com.br/produtos/portugues/enxofre/enxofre.asp>>. Acesso em
27 mai. 2004.

RAITHBY, G. D. Equations of motion for reacting, particle-laden flows, **Progress report**, Thermal Science Ltd., 1991.

RHIE, C. M.; CHOW, W. L. Numerical study of the turbulent flow past an airfoil with trailing edge separation. **AIAA Journal**, v. 21, p. 1527-1532, 1983.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to computational fluid dynamics – the finite volume method**, Addison Wesley Longman, 1995.

APÊNDICE

Listagem do modelo para simulação da fase térmica do processo Claus, utilizando o programa CFX-5.6.

Setting up CFX-5 Solver run ...

CFX Command Language for Run

LIBRARY :

MATERIAL : CO

Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Carbon Monoxide CO Ideal Gas
PROPERTIES :

Option = Ideal Gas
Molar Mass = 28.01 [kg kmol⁻¹]
Dynamic Viscosity = 16.6E-06 [kg m⁻¹ s⁻¹]
Thermal Conductivity = 251E-04 [W m⁻¹ K⁻¹]
Absorption Coefficient = 1.0 [m⁻¹]
Scattering Coefficient = 0.0 [m⁻¹]
Refractive Index = 1.0 [m m⁻¹]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]

SPECIFIC HEAT CAPACITY :

Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]

NASA Coefficient List = 0.03025078E+02, 0.01442689E-01, -0.0563082\8E-05, 0.01018581E-08, -0.06910952E-13, -0.01426835E+06, 0.06108218E+02, 0.032\62452E+02, 0.01511941E-01, -0.03881755E-04, 0.05581944E-07, -0.02474951E-10\ , -0.01431054E+06, 0.04848897E+02

END

END

MATERIAL : CO2

Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Carbon Dioxide CO2 Ideal Gas
PROPERTIES :

Option = Ideal Gas
Molar Mass = 44.01 [kg kmol⁻¹]
Dynamic Viscosity = 14.9E-06 [kg m⁻¹ s⁻¹]
Thermal Conductivity = 145E-04 [W m⁻¹ K⁻¹]
Absorption Coefficient = 1.0 [m⁻¹]
Scattering Coefficient = 0.0 [m⁻¹]
Refractive Index = 1.0 [m m⁻¹]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]

SPECIFIC HEAT CAPACITY :

Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]

NASA Coefficient List = 0.04453623E+02, 0.03140169E-01, -0.0127841\1E-04, 0.02393997E-08, -0.01669033E-12, -0.04896696E+06, -0.09553959E+01, 0.02\275725E+02, 0.09922072E-01, -0.01040911E-03, 0.06866687E-07, -0.02117280E-1\0, -0.04837314E+06, 0.01018849E+03

END

END

MATERIAL : H2

Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Hydrogen H2 Ideal Gas
PROPERTIES :

Option = Ideal Gas
Molar Mass = 2.016 [kg kmol⁻¹]
Dynamic Viscosity = 8.8E-06 [kg m⁻¹ s⁻¹]
Thermal Conductivity = 1.809E-01 [W m⁻¹ K⁻¹]
Absorption Coefficient = 1.0 [m⁻¹]
Scattering Coefficient = 0.0 [m⁻¹]
Refractive Index = 1.0 [m m⁻¹]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]

SPECIFIC HEAT CAPACITY :

Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]

NASA Coefficient List = 0.02991423E+02, 0.07000644E-02, -0.0563382\

```

9E-06,-0.09231578E-10, 0.01582752E-13, -0.08350340E+04,-0.01355110E+02,0.0\
3298124E+02, 0.08249442E-02, -0.08143015E-05,-0.09475434E-09, 0.04134872E\
-11, -0.01012521E+05,-0.03294094E+02
END
END
MATERIAL : H2O
Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Water Vapour Ideal Gas
PROPERTIES :
Option = Ideal Gas
Molar Mass = 18.02 [kg kmol^-1]
Dynamic Viscosity = 9.4E-06 [kg m^-1 s^-1]
Thermal Conductivity = 193E-04 [W m^-1 K^-1]
Absorption Coefficient = 1.0 [m^-1]
Scattering Coefficient = 0.0 [m^-1]
Refractive Index = 1.0 [m m^-1]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]
SPECIFIC HEAT CAPACITY :
Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]
NASA Coefficient List = 0.02672146E+02, 0.03056293E-01, -0.0873026\
0E-05,0.01200996E-08, -0.06391618E-13, -0.02989921E+06,0.06862817E+02,0.033\
86842E+02, 0.03474982E-01, -0.06354696E-04,0.06968581E-07, -0.02506588E-10\
, -0.03020811E+06,0.02590233E+02
END
END
MATERIAL : H2S
Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Hydrogen Sulphide H2S Ideal Gas
PROPERTIES :
Option = Ideal Gas
Molar Mass = 34.08 [kg kmol^-1]
Dynamic Viscosity = 12.9E-06 [kg m^-1 s^-1]
Thermal Conductivity = 145E-04 [W m^-1 K^-1]
Absorption Coefficient = 1.0 [m^-1]
Scattering Coefficient = 0.0 [m^-1]
Refractive Index = 1.0 [m m^-1]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]
SPECIFIC HEAT CAPACITY :
Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]
NASA Coefficient List = 0.02883147E+02, 0.03827835E-01, -0.1423397\
8E-05,0.02497998E-08, -0.16602733E-13, -0.03480742E+05,0.07258161E+02,0.030\
71029E+02, 0.05578261E-01, -0.10309669E-04,0.12019529E-07, -0.04838369E-10\
, -0.03559826E+05,0.05935226E+02
END
END
MATERIAL : N2
Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Nitrogen N2 Ideal Gas
PROPERTIES :
Option = Ideal Gas
Molar Mass = 28.01 [kg kmol^-1]
Dynamic Viscosity = 17.7E-06 [kg m^-1 s^-1]
Thermal Conductivity = 259E-04 [W m^-1 K^-1]
Absorption Coefficient = 1.0 [m^-1]
Scattering Coefficient = 0.0 [m^-1]
Refractive Index = 1.0 [m m^-1]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]
SPECIFIC HEAT CAPACITY :
Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]
NASA Coefficient List = 0.02926640E+02, 0.01487977E-01, -0.0568476\
1E-05,0.01009704E-08, -0.06753351E-13, -0.09227977E+04,0.05980528E+02,0.032\
98677E+02, 0.01408240E-01, -0.03963222E-04,0.05641515E-07, -0.02444855E-10\

```

```

, -0.01020900E+05,0.03950372E+02
END
END
MATERIAL : NO
Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Nitric Oxide NO Ideal Gas
PROPERTIES :
Option = Ideal Gas
Molar Mass = 30.01 [kg kmol-1]
Dynamic Viscosity = 17.8E-06 [kg m-1 s-1]
Thermal Conductivity = 238E-04 [W m-1 K-1]
Absorption Coefficient = 1.0 [m-1]
Scattering Coefficient = 0.0 [m-1]
Refractive Index = 1.0 [m m-1]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]
SPECIFIC HEAT CAPACITY :
Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]
NASA Coefficient List = 0.03245435E+02, 0.01269138E-01, -0.0501589\
0E-05,0.09169283E-09, -0.06275419E-13, 0.09800840E+05,0.06417294E+02,0.033\
76542E+02, 0.01253063E-01, -0.03302751E-04,0.05217810E-07, -0.02446263E-10\
, 0.09817961E+05,0.05829590E+02
END
END
MATERIAL : O2
Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Oxygen O2 Ideal Gas
PROPERTIES :
Option = Ideal Gas
Molar Mass = 31.99 [kg kmol-1]
Dynamic Viscosity = 19.2E-06 [kg m-1 s-1]
Thermal Conductivity = 266E-04 [W m-1 K-1]
Absorption Coefficient = 1.0 [m-1]
Scattering Coefficient = 0.0 [m-1]
Refractive Index = 1.0 [m m-1]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]
SPECIFIC HEAT CAPACITY :
Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]
NASA Coefficient List = 0.03697578E+02, 0.06135197E-02, -0.0125884\
2E-05,0.01775281E-09, -0.01136435E-13, -0.01233930E+05,0.03189166E+02,0.032\
12936E+02, 0.01127486E-01, -0.05756150E-05,0.01313877E-07, -0.08768554E-11\
, -0.01005249E+05,0.06034738E+02
END
END
MATERIAL : SO2
Option = Pure Substance
Thermodynamic State = Gas
Long Name = Sulphur Dioxide SO2 Ideal Gas
PROPERTIES :
Option = Ideal Gas
Molar Mass = 64.06 [kg kmol-1]
Dynamic Viscosity = 16.5E-06 [kg m-1 s-1]
Thermal Conductivity = 77E-04 [W m-1 K-1]
Absorption Coefficient = 1.0 [m-1]
Scattering Coefficient = 0.0 [m-1]
Refractive Index = 1.0 [m m-1]
Reference Pressure = 1 [atm]
Reference Temperature = 25 [C]
SPECIFIC HEAT CAPACITY :
Option = NASA Format
Temperature Limit List = 300 [K], 5000 [K], 1000 [K]
NASA Coefficient List = 0.05254498E+02, 0.01978545E-01, -0.0820422\
6E-05,0.15763830E-09, -0.11204512E-13, -0.03756885E+06,-0.11460563E+01,0.02\
911438E+02, 0.08103022E-01, -0.06906710E-04,0.03329015E-07, -0.08777121E-1\
1, -0.03687881E+06,0.11117403E+02
END

```

```

END
END
REACTION : Thermal NO PDF
  Long Name = Thermal NO Formation with Temperature PDF
  Option = Single Step
  REACTANTS :
    Option = Stoichiometric
    Materials List = N2, O2
    Stoichiometric Coefficient List = 1, 1
    Reaction Order List = 1, 0.5
  END
  PRODUCTS :
    Option = Stoichiometric
    Materials List = NO
    Stoichiometric Coefficient List = 2
  END
  FORWARD REACTION RATE :
    Option = Arrhenius with Temperature PDF
    Temperature Limit List = 300 [K], 2300 [K]
    Temperature Exponent = -0.5
    Pre Exponential Factor = 1.8E+11 [kmol-1 m3 s-1] * 12.567E+3 [kmol\
^0.5 m-1.5 K0.5]
    Activation Temperature = 38370 [K] + 31096 [K]
  END
  COMBUSTION MODEL :
    Option = Finite Rate Chemistry
  END
END
MATERIAL : Acid Gas Plus Air
  Materials List = CO, CO2, COS, H2, H2O, H2S, N2, NO, O2, S2, SO2
  Option = Variable Composition Mixture
  Reactions List = CO formation, COS Formation, Claus reaction, H2S Oxige\
n, H2S cracking, S2 Oxygen, Thermal NO PDF
  Thermodynamic State = Gas
  PROPERTIES :
    Absorption Coefficient = 1 [m-1]
    Option = Ideal Mixture
    Refractive Index = 1
    Scattering Coefficient = 0 [m-1]
  END
END
MATERIAL : COS
  Long Name = COS ideal gas
  Option = Pure Substance
  Thermodynamic State = Gas
  PROPERTIES :
    Absorption Coefficient = 1 [m-1]
    Dynamic Viscosity = 0.0439 [centipoise]
    Molar Mass = 60.07 [kg kmol-1]
    Option = Ideal Gas
    Reference Pressure = 1 [atm]
    Reference Specific Enthalpy = -2.304e+006 [J kg-1]
    Reference Specific Entropy = 3855.17 [J kg-1 K-1]
    Reference Temperature = 25 [C]
    Refractive Index = 1
    Scattering Coefficient = 0 [m-1]
    Specific Heat Capacity = 978.54 [J kg-1 K-1]
    Thermal Conductivity = 0.0527 [W m-1 K-1]
  END
END
MATERIAL : S2
  Option = Pure Substance
  Thermodynamic State = Gas
  PROPERTIES :
    Absorption Coefficient = 1 [m-1]
    Dynamic Viscosity = 0.0136 [centipoise]
    Molar Mass = 64.12 [kg kmol-1]
    Option = Ideal Gas
    Reference Pressure = 1 [atm]
    Reference Specific Enthalpy = 2.005e+006 [J kg-1]
    Reference Specific Entropy = 3558.4 [J kg-1 K-1]
    Reference Temperature = 25 [C]
    Refractive Index = 1.0 [ m m-1 ]
    Scattering Coefficient = 0 [m-1]

```



```

        Specific Heat Capacity = 600 [J kg-1 K-1]
        Thermal Conductivity = 0.0305 [W m-1 K-1]
    END
END
REACTION : CO formation
Option = Single Step
REACTANTS :
    Materials List = CO2, H2
    Option = Stoichiometric
    Reaction Order List = 1, 0.5
    Stoichiometric Coefficient List = 1, 1
END
PRODUCTS :
    Materials List = CO, H2O
    Option = Stoichiometric
    Reaction Order List = 1, 1
    Stoichiometric Coefficient List = 1, 1
END
FORWARD REACTION RATE :
    Activation Energy = 62.034 [kcal mol-1]
    Option = Arrhenius
    Pre Exponential Factor = 3.95E10 [ m1.5 kmol-0.5 s-1 ]
    Temperature Exponent = 0
END
REACTION : COS Formation
Option = Single Step
REACTANTS :
    Materials List = CO, H2S
    Option = Stoichiometric
    Reaction Order List = 1, 0.5
    Stoichiometric Coefficient List = 1, 1
END
PRODUCTS :
    Materials List = COS, H2
    Option = Stoichiometric
    Reaction Order List = 1, 1
    Stoichiometric Coefficient List = 1, 1
END
FORWARD REACTION RATE :
    Activation Energy = 26.5066 [kcal mol-1]
    Option = Arrhenius
    Pre Exponential Factor = 5.028E6 [ mol-0.5 cm1.5 s-1]
    Temperature Exponent = 0
END
REACTION : Claus reaction
Option = Single Step
REACTANTS :
    Materials List = H2S, SO2
    Option = Stoichiometric
    Reaction Order List = 1, 0.5
    Stoichiometric Coefficient List = 2, 1
END
PRODUCTS :
    Materials List = H2O, S2
    Option = Stoichiometric
    Reaction Order List = 1, 0.75
    Stoichiometric Coefficient List = 2, 1.5
END
FORWARD REACTION RATE :
    Activation Energy = 49.9 [kcal mol-1]
    Option = Arrhenius
    Pre Exponential Factor = 1.17163E7 [ mol-0.5 cm1.5 s-1 K-1.5 ]
    Temperature Exponent = 1.5
END
BACKWARD REACTION RATE :
    Activation Energy = 44.9 [kcal mol-1]
    Option = Arrhenius
    Pre Exponential Factor = 1.13203E6 [ mol-0.75 cm2.25 s-1 K-1.75 ]
    Temperature Exponent = 1.75
END
REACTION : H2S Oxygen

```

```

Long Name = Oxidacao do H2S
Option = Single Step
REACTANTS :
  Materials List = H2S, O2
  Option = Stoichiometric
  Reaction Order List = 1, 1.5
  Stoichiometric Coefficient List = 1, 1.5
END
PRODUCTS :
  Materials List = H2O, SO2
  Option = Stoichiometric
  Reaction Order List = 1, 1
  Stoichiometric Coefficient List = 1, 1
END
END
REACTION : H2S cracking
Long Name = Pirolyse do H2S
Option = Single Step
REACTANTS :
  Materials List = H2S, S2
  Option = Stoichiometric
  Reaction Order List = 1, 0.5
  Stoichiometric Coefficient List = 1, 0.5
END
PRODUCTS :
  Materials List = H2, S2
  Option = Stoichiometric
  Reaction Order List = 1, 1
  Stoichiometric Coefficient List = 1, 1
END
FORWARD REACTION RATE :
  Activation Energy = 45 [kcal mol-1]
  Option = Arrhenius
  Pre Exponential Factor = 3.90988E6 [ mol-0.5 cm1.5 s-1 K-1.5 ]
  Temperature Exponent = 1.5
END
BACKWARD REACTION RATE :
  Activation Energy = 23.4 [kcal mol-1]
  Option = Arrhenius
  Pre Exponential Factor = 9.42681E4 [ mol-1 cm3 s-1 K-2 ]
  Temperature Exponent = 2
END
END
REACTION : S2 Oxigen
Long Name = Oxidacao do S2
Option = Single Step
REACTANTS :
  Materials List = O2, S2
  Option = Stoichiometric
  Reaction Order List = 1, 0.5
  Stoichiometric Coefficient List = 1, 0.5
END
PRODUCTS :
  Materials List = SO2
  Option = Stoichiometric
  Reaction Order List = 1
  Stoichiometric Coefficient List = 1
END
END
EXECUTION CONTROL :
  PARALLEL HOST LIBRARY :
  END
  PARTITIONER STEP CONTROL :
    Runtime Priority = Standard
  MEMORY CONTROL :
    Memory Allocation Factor = 1
  END
  PARTITIONING TYPE :
    MeTiS Type = k-way
    Option = MeTiS
    Partition Size Rule = Automatic
  END
END

```

```

RUN DEFINITION :
  Definition File = c:/cfx/work/22_05.def
  Initial Values File = c:/cfx/work/22_05_006.res
  Run Mode = Full
END
SOLVER STEP CONTROL :
  Runtime Priority = Standard
  EXECUTABLE SELECTION :
    Double Precision = Off
    Use 64 Bit = Off
  END
  MEMORY CONTROL :
    Memory Allocation Factor = 1
  END
  PARALLEL ENVIRONMENT :
    Option = Serial
    Parallel Mode = PVM
  END
END
FLOW :
  SOLUTION UNITS :
    Angle Units = [rad]
    Length Units = [m]
    Mass Units = [kg]
    Solid Angle Units = [sr]
    Temperature Units = [K]
    Time Units = [s]
  END
  SIMULATION TYPE :
    Option = Steady State
  END
  SOLVER CONTROL :
    CONVERGENCE CONTROL :
      Maximum Number of Iterations = 3000
      Physical Timescale = 0.002 [s]
      Timescale Control = Physical Timescale
    END
    CONVERGENCE CRITERIA :
      Residual Target = 2.5e-005
      Residual Type = RMS
    END
    ADVECTION SCHEME :
      Option = High Resolution
    END
    DYNAMIC MODEL CONTROL :
      Global Dynamic Model Control = Yes
    END
  END
  INITIALISATION :
    Option = Automatic
  INITIAL CONDITIONS :
    Velocity Type = Cartesian
    CARTESIAN VELOCITY COMPONENTS :
      Option = Automatic with Value
      U = 0 [m s-1]
      V = 0 [m s-1]
      W = 0 [m s-1]
    END
    COMPONENT : CO
      Option = Automatic
    END
    COMPONENT : CO2
      Option = Automatic
    END
    COMPONENT : COS
      Option = Automatic
    END
    COMPONENT : H2
      Option = Automatic
    END
    COMPONENT : H2O
      Option = Automatic
    END
  END

```

```

    COMPONENT : H2S
      Option = Automatic
    END
    COMPONENT : NO
      Option = Automatic
    END
    COMPONENT : O2
      Mass Fraction = 0.232
      Option = Automatic with Value
    END
    COMPONENT : S2
      Option = Automatic
    END
    COMPONENT : SO2
      Option = Automatic
    END
    EPSILON :
      Option = Automatic
    END
    K :
      Option = Automatic
    END
    RADIATION INTENSITY :
      Option = Automatic
    END
    STATIC PRESSURE :
      Option = Automatic
    END
    TEMPERATURE :
      Option = Automatic
    END
  END
END
DOMAIN : Claus Thermal Reactor
  Coord Frame = Coord 0
  Domain Type = Fluid
  Fluids List = Acid Gas Plus Air
  Location = Default 1
  BOUNDARY : Claus Thermal Reactor Default
    Boundary Type = WALL
    Location = Solid 1.13,Solid 1.17,Solid 1.4,Solid 1.6,Solid 1.8,Soli\
d 1.9
    BOUNDARY CONDITIONS :
      HEAT TRANSFER :
        Option = Adiabatic
      END
      THERMAL RADIATION :
        Diffuse Fraction = 1.
        Emissivity = 1.
        Option = Opaque
      END
      WALL INFLUENCE ON FLOW :
        Option = No Slip
      END
      WALL ROUGHNESS :
        Option = Smooth Wall
      END
    END
  END
  BOUNDARY : airin
    Boundary Type = INLET
    Location = airin
    BOUNDARY CONDITIONS :
      COMPONENT : CO
        Mass Fraction = 0.0
        Option = Mass Fraction
      END
      COMPONENT : CO2
        Mass Fraction = 0.0
        Option = Mass Fraction
      END
      COMPONENT : COS
        Mass Fraction = 0.0
        Option = Mass Fraction
    END
  END

```

```

END
COMPONENT : H2
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : H2O
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : H2S
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : NO
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : O2
  Mass Fraction = 0.232
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : S2
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : SO2
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
FLOW DIRECTION :
  Option = Normal to Boundary Condition
END
FLOW REGIME :
  Option = Subsonic
END
HEAT TRANSFER :
  Option = Static Temperature
  Static Temperature = 323 [K]
END
MASS AND MOMENTUM :
  Mass Flow Rate = 0.166365 [kg s-1]
  Option = Mass Flow Rate
END
THERMAL RADIATION :
  Option = Local Temperature
END
TURBULENCE :
  Option = Medium Intensity and Eddy Viscosity Ratio
END
END
BOUNDARY : gasin
Boundary Type = INLET
Location = gasin
BOUNDARY CONDITIONS :
  COMPONENT : CO
    Mass Fraction = 0.0
    Option = Mass Fraction
  END
  COMPONENT : CO2
    Mass Fraction = 0.14
    Option = Mass Fraction
  END
  COMPONENT : COS
    Mass Fraction = 0.0
    Option = Mass Fraction
  END
  COMPONENT : H2
    Mass Fraction = 0.0
    Option = Mass Fraction
  END
  COMPONENT : H2O
    Mass Fraction = 0.01
    Option = Mass Fraction

```

```

END
COMPONENT : H2S
  Mass Fraction = 0.85
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : NO
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : O2
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : S2
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
COMPONENT : SO2
  Mass Fraction = 0.0
  Option = Mass Fraction
END
FLOW DIRECTION :
  Option = Normal to Boundary Condition
END
FLOW REGIME :
  Option = Subsonic
END
HEAT TRANSFER :
  Option = Static Temperature
  Static Temperature = 323 [K]
END
MASS AND MOMENTUM :
  Mass Flow Rate = 0.0972225 [kg s-1]
  Option = Mass Flow Rate
END
THERMAL RADIATION :
  Option = Local Temperature
END
TURBULENCE :
  Option = Medium Intensity and Eddy Viscosity Ratio
END
END
BOUNDARY : out
  Boundary Type = OUTLET
  Location = out
  BOUNDARY CONDITIONS :
    FLOW REGIME :
      Option = Subsonic
    END
    MASS AND MOMENTUM :
      Option = Static Pressure
      Relative Pressure = 30000 [Pa]
    END
    THERMAL RADIATION :
      Option = Local Temperature
    END
  END
END
BOUNDARY : syl
  Boundary Type = SYMMETRY
  Location = syl
END
BOUNDARY : sy2
  Boundary Type = SYMMETRY
  Location = sy2
END
DOMAIN MODELS :
  BUOYANCY MODEL :
    Option = Non Buoyant
  END
  DOMAIN MOTION :
    Option = Stationary
  END
END

```

```

REFERENCE PRESSURE :
  Reference Pressure = 101325 [Pa]
END
END
FLUID MODELS :
  COMBUSTION MODEL :
    Eddy Dissipation Model Coefficient A = 1
    Eddy Dissipation Model Coefficient B = -1.0
    Option = Finite Rate Chemistry and Eddy Dissipation
  END
  COMPONENT : CO
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : CO2
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : COS
    Option = Automatic
  END
  COMPONENT : H2
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : H2O
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : H2S
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : N2
    Option = Constraint
  END
  COMPONENT : NO
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : O2
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : S2
    Option = Transport Equation
  END
  COMPONENT : SO2
    Option = Transport Equation
  END
  HEAT TRANSFER MODEL :
    Option = Thermal Energy
  END
  THERMAL RADIATION MODEL :
    Option = P 1
    SCATTERING MODEL :
      Option = None
    END
    SPECTRAL MODEL :
      Option = Gray
    END
  END
  TURBULENCE MODEL :
    Option = k epsilon
  END
  TURBULENT WALL FUNCTIONS :
    Option = Scalable
  END
END
END
COMMAND FILE :
  Version = 5.6
  Results Version = 5.6
END

```