

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDOS DA REDUÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE
SOBRE COQUE CATARINENSE AQUECIDO AO RUBRO

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarin
a para a obtenção do Grau de "Mestre em Ciências".

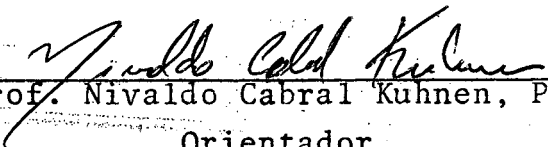
HUMBERTO JORGE JOSÉ


FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
SETEMBRO-1984

ESTUDOS DA REDUÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE
SOBRE COQUE CATARINENSE AQUECIDO AO RUBRO


HUMBERTO JORGE JOSÉ

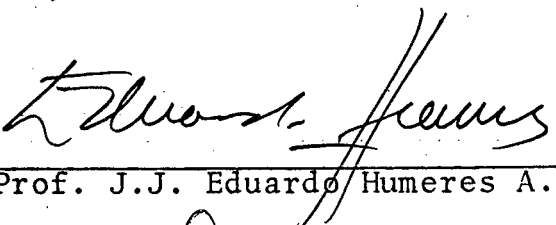
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS
DA BANCA EXAMINADORA.

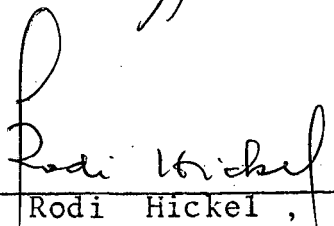

Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, Ph. D.
Orientador


Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, Ph. D.


Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.


Prof. Rodi Hickel, L. D.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao professor Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela oportunidade de ser seu primeiro orientando, e pela dedicação com que orientou-me durante a realização deste trabalho.

- Ao professor Dr. J. J. Eduardo Humeres Allende pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa e pelas valiosas sugestões.

- Ao Departamento de Engenharia Química e seus professores por concederem-me tempo e condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Departamento de Química em cujos laboratórios foram realizadas as experiências referentes a este trabalho.

- A Industria Brasileira de Coque - IBRACOQUE, que forneceu os coques utilizados no presente trabalho, e as respectivas análises imediatas.

- Ao Nito A. Debacher pela confecção dos gráficos incluídos neste trabalho e pelo imprescindível trabalho de manutenção do laboratório.

- Ao Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC, pelas microanálises dos coques.

- Aos órgãos financiadores PRONAQ, FINEP e FUNPESQUI SA-UFSC.

À minha esposa MARIA DA GLORIA RAMOS JOSÉ, pelo estímulo durante a realização do presente trabalho.

R E S U M O

A redução do dióxido de enxofre com coque de Lauro Müller (SC), foi estudada em um microreator de quartzo na faixa de 950 a 1200°C. A reação entre o SO₂ e carbono(coque) resulta na formação de CO, CO₂, COS, CS₂, H₂S e enxofre . O dissulfeto de carbono produzido foi condensado num fracionador e os demais produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa. O enxofre formado em quantidades não apreciáveis, não foi determinado quantitativamente. O CO forma-se em grandes quantidades representando aproximadamente 80 % dos produtos gasosos.

Dos dados obtidos a diferentes temperaturas, fica evidente que a conversão do SO₂ a CS₂, bem como a conversão do carbono a produtos, aumentam com a temperatura até 1110°C. Dos três tipos de coque usados no presente estudo, o coque com maior teor de cinzas forneceu maior conversão do SO₂ a CS₂, para o mesmo tempo de reação e a determinada temperatura, quando comparado com coques de menores teores de cinza . A partir da composição dos gases e produção de CS₂, pode-se concluir que a quantidade e composição das cinzas tem importante papel na redução do SO₂ com coques catarinenses.

Os dados obtidos sugerem que o SO₂ reage com o coque para formar enxofre e CO₂, que pela reação de Boudouard é reduzido a CO. O CO reage com o enxofre para formar COS . O CS₂ se formaria pela reação direta do enxofre e carbono.

A B S T R A C T

Sulfur dioxide reduction by coke from Lauro Müller (SC-Brazil) was studied in a semicontinuous microreactor of quartz at temperatures from 950 to 1200°C. When SO₂ was passed over red hot carbon (coke or charcoal), CO, CO₂, sulfur and sulfurated compounds such as CS₂, COS and H₂S were obtained in varying proportions. Carbon disulfide was condensed in a trap and since sulfur condenses in the cooler part of the exit tube, the exact amount formed could not be ascertained, but the amount was not appreciable. The analysis of the gaseous products was carried out by gas chromatography. A large amount of CO was obtained (about 80% of the gaseous products).

It is evident from the present data that the conversion of SO₂ to CS₂, and that of carbon both increase sharply with rising temperature up to 1110°C. Of the three carbon sources used in the present study, the coke with a higher ash content gave higher CS₂ yield in comparison with lower ash content cokes for the same reaction period at a particular temperature (1110°C). From the composition of the gaseous products and the CS₂ production, one can conclude that the ash content of Brazilian coke has an important role in SO₂ reduction.

The experimental results presented in this thesis show that SO₂ reacts with coke to form sulfur and CO₂. The carbon dioxide is then converted to carbon monoxide according to the Boudouard's reaction. The carbon monoxide reacts with sulfur to give COS. The formation of CS₂ by the direct reaction of sulfur and carbon also seems to be consistent with our experimental work.

I N D I C E G E R A L

	<u>PAG.</u>
I - INTRODUÇÃO	
1.1 - Aspectos gerais.....	1
1.2 - Estudos anteriores.....	12
1.3 - Objetivos da tese.....	22
II - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Aparelhagem.....	23
2.1.1 - O reator.....	23
2.1.2 - O forno.....	26
2.1.3 - Controle da temperatura.....	28
2.2 - Materiais.....	29
2.2.1 - Coque.....	29
2.2.2 - Dióxido de enxofre.....	32
2.3 - Análise dos produtos.....	33
2.4 - Procedimento experimental.....	37
III - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
3.1 - Produtos da reação.....	40
3.2 - Influência do tempo de reação.....	41
3.3 - Influência da temperatura na reação.....	49
3.4 - Influência da fonte de carbono utilizada na reação	57
3.5 - Influência da granulometria do coque na reação	65
3.6 - Influência da variação do fluxo de SO ₂ na reação	70
3.7 - Influência da altura do leito de coque na reação	71
IV - CONCLUSÕES.....	77
V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

Í N D I C E D A S T A B E L A S

	<u>PÁG.</u>
TABELA I - Reservas geológicas de carvão "in situ" na bacia do Paraná.....	2
TABELA II - Produção nacional de carvão mineral e coque	3
TABELA III - Consumo nacional de carvão energé- tico e metalúrgico.....	4
TABELA IV - Propriedades físicas do dissulfeto de carbo- no.....	10
TABELA V - Pressões de vapor do dissulfeto de carbono	11
TABELA VI - Energia de ativação aparente para os siste- mas de reação $C-Me_xO_y$	14
TABELA VII - Conversão do SO_2 a CS_2 em função da tempera- tura.....	20
TABELA VIII - Potência elétrica necessária em função da temperatura desejada do forno.....	26
TABELA IX - Características do fio elétrico Alcrofer-I	27
TABELA X - Análise imediata dos coques.....	31
TABELA XI - Microanálise dos minerais dos coques.....	32
TABELA XII - Análise imediata do carvão vegetal.....	32
TABELA XIII - Propriedades físicas do SO_2	33

TABELA XIV	- Produção de dissulfeto de carbono e rendimento em função do tempo de reação a 1110°C, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm), e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	43
TABELA XV	- Composição dos gases em função do tempo de reação a 1110°C, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	43
TABELA XVI	- Produção de dissulfeto de carbono e rendimento da reação, em função da temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	50
TABELA XVII	- Conversão do carbono em função da temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	50
TABELA XVIII	- Composição dos gases em função da temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	51

	<u>PAG.</u>
TABELA XIX - Equilíbrio da reação (3.4) em função da temperatura.....	54
TABELA XX - Estabilidade térmica do CS ₂	55
TABELA XXI - Dados do equilíbrio para a reação : C(grafite) + 2S _(g) ⇌ CS ₂ (g).....	56
TABELA XXII - Produção de dissulfeto de carbono e rendimento da reação a 1110°C, em função do tipo de coque utilizado, após quatro horas de reação e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min...	58
TABELA XXIII - Conversão do carbono a 1110°C, para os três tipos de coque com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm), após quatro horas de reação e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	58
TABELA XXIV - Composição dos gases em função do tipo de coque utilizado com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm), após quatro horas de reação e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	59
TABELA XXV - Composição dos gases em função do tempo de reação a 1110°C para o carvão vegetal com granulometria -10 +16 mesh-Tyler(1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min..	63
TABELA XXVI - Produção de dissulfeto de carbono e rendimento, em função da granulometria do coque CF-17, a 1110°C, com fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	66

TABELA XXVII - Conversão do carbono a produtos em função da granulometria para o coque CF-17, após quatro horas de reação, a 1110°C, com fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	66
TABELA XXVIII - Composição dos gases em função da granulometria do coque CF-17, a 1110°C, com fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min.....	67
TABELA XXIX - Produção de dissulfeto de carbono e rendimento da reação em função da variação do fluxo de SO ₂ a 1110°C, para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).....	70
TABELA XXX - Composição dos gases em função da variação do fluxo de SO ₂ a 1110°C, para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).....	71
TABELA XXXI - Produção de carbono e rendimento em função da altura do leito de coque, após duas horas de reação a 1110°C e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).....	74
TABELA XXXII - Composição dos gases em função da altura do leito de coque, após duas horas de reação a 1110°C, e fluxo de SO ₂ de 7,0 ml/min, para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).....	75

Í N D I C E D A S F I G U R A S

	<u>PAG.</u>
FIGURA 1 - Diagrama do sistema de reação entre SO ₂ e coque.....	24
FIGURA 2 - Corte esquemático do forno e reator.....	25
FIGURA 3 - Calibração da temperatura do sistema (Forno e Reator) em função da diferença do potencial elétrico (V) aplicada. A massa de coque foi de 15,0 g, passando-se um fluxo de gás de arraste (N ₂) de 15 ml/min.....	30
FIGURA 4 - Espectro UV do dissulfeto de carbono, CS ₂ , solubilizado em etanol.....	34
FIGURA 5 - Cromatogramas dos gases nas colunas PORAPAK Q (a) e PENEIRAS MOLECULARES 5 Å (b). Temperatura das colunas: 68°C; Temperatura do vaporizador: 66°C; Temperatura do detector: 88°C; Corrente do detector: 236 mA; Gás de arraste: Hélio, 28 ml/min (a) e 38 ml/min (b).....	36
FIGURA 6 - Gráfico da área versus volume de gás padrão. Cada ponto representa a média de três injeções.....	38
FIGURA 7 - Produção de CS ₂ versus tempo de reação a 1110°C, para o coque CF-17.....	44

FIGURA 8 - Rendimento da reação do SO_2 sobre coque CF-17 versus tempo a 1110°C	45
FIGURA 9 - Composição dos produtos gasosos versus tempo de reação do SO_2 sobre coque CF-17 a 1110°C .	46
FIGURA 10 - Produção de dissulfeto de carbono versus temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17.....	52
FIGURA 11 - Composição dos produtos gasosos versus temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17.....	53
FIGURA 12 - Produção de dissulfeto de carbono versus tipo de coque utilizado, após quatro horas de reação a 1110°C	60
FIGURA 13 - Composição dos produtos gasosos versus tipo de coque, após quatro horas de reação a 1110°C .	61
FIGURA 14 - Composição dos produtos gasosos versus tempo de reação a 1110°C , para o carvão vegetal...	64
FIGURA 15 - Produção de dissulfeto de carbono versus granulometria, após quatro horas de reação, para o coque CF-17, a 1110°C	68
FIGURA 16 - Composição dos produtos gasosos versus granulometria, após quatro horas de reação, para o coque CF-17, a 1110°C	69

- FIGURA 17 - Composição dos produtos gasosos versus va-
riação do fluxo de SO_2 a $1110^{\circ}C$, para o co
que CF-17..... 72
- FIGURA 18 - Composição dos produtos gasosos versus al
tura do leito de coque CF-17, após duas ho
ras de reação, a $1110^{\circ}C$ 76

I - I N T R O D U Ç Ã O

1.1 - ASPECTOS GERAIS

Com o advento da crise energética mundial e particularmente no Brasil, a busca de novas alternativas energéticas torna-se um imperativo. O carvão mineral, uma das maiores reservas energéticas do País, deverá ter significativa participação na mudança de estrutura de consumo de energia primária em futuro próximo.

As reservas totais de carvão no Brasil são da ordem de 22 bilhões de toneladas, distribuídas entre os estados do Sul, como mostra a Tabela I.

O carvão mineral de Santa Catarina, extraído da camada Barro Branco, sofre um pré-beneficiamento na própria mina, resultando em três frações: o Carvão Pré-Lavado (CPL) que é destinado ao Lavador de Capivari; o rejeito piritoso destinado à Indústria Carboquímica Catarinense S/A para produção de ácido sulfúrico e o rejeito xistoso.

Algumas companhias aproveitam os finos para produção de coque.

Do beneficiamento do CPL, no Lavador de Capivari, resultam ainda outras frações distribuídas da seguinte forma: Carvão Metalúrgico (CM - 18,5% cinzas), consumido pelas siderúrgicas brasileiras; Carvão Vapor Secundário (CV - 42% cinzas), consumido na Usina Termoelétrica Jorge Lacerda; Carvão Vapor Locomotiva (CV - 43% cinzas); Carvão Vapor Fino (CV -

34 % cinzas), consumido pela indústria cimenteira e demais indústrias. Os três últimos formam o chamado carvão energético¹.

T A B E L A I

Reservas geológicas de carvão "in situ" na bacia do Paraná².

UNIDADE DA FEDERAÇÃO	RESERVAS (X 10 ⁶ TONELADAS)			
	MEDIDA	INDICADA	INFERIDA	TOTAL
Rio Grande do Sul	1.796,41	3.579,06	15.302,53	20.768,00
Santa Catarina	594,00	859,07	488,17	1.941,24
Paraná	32,04	72,74	5,00	109,78
São Paulo	2,00	1,00	7,02	10,02
TOTAL GERAL	2.424,45	4.511,87	15.892,72	22.829,04

A Tabela II mostra a produção nacional de carvão mineral e coque no período de 1982/1983.

De um modo geral, os diversos segmentos (produção, consumo, etc) de carvão mineral em 1983 apresentam-se numericamente crescentes em relação ao ano de 1982.

Em 1983 o consumo de carvão energético pelo setor cimenteiro atingiu a 2.086.158 toneladas, possibilitando a substituição de aproximadamente 20.000 bep (vinte mil barris equivalentes de petróleo por dia). Tal consumo representa uma sensível economia de divisas³.

A Tabela III mostra o consumo de carvão energético e metalúrgico no período 1982/1983.

T A B E L A I I

Produção nacional de carvão mineral e coque ³.

Unidade: Toneladas

TIPOS DE CARVÃO E COQUE	1982	1983	83/82 %
Bruto	19.150.137	21.387.660	11,7
Pré-Lavado	3.765.848	3.903.086	3,6
Fino Metalúrgico	237.566	266.795	12,3
Metalúrgico	960.787	1.028,523	7,0
Energético	5.202.407	5.564.712	7,0
Coque	4.020.459	4.715.588	17,3
Siderbras	3.927.079	4.627.352	17,8
Coquerias Catarinenses	93.380	88.236	-5,5

Por outro lado, do ponto de vista do meio ambiente, o carvão é o mais problemático dos combustíveis fósseis.

A extração, beneficiamento, estocagem e uso do carvão de Santa Catarina, criam impactos ambientais na região Sul do estado de tal magnitude, que esta pode ser considerada como uma área crítica ⁴.

As principais fontes poluidoras da região Sul do estado, ligadas às atividades de mineração e uso primário e secundário do carvão são:

- a) Pré-Lavadores (nas minas);
- b) Depósitos de rejeitos e refugos brutos;
- c) Depósitos de rejeitos piritosos e de pirita carbonosa;
- d) Unidades de recuperação e coqueificação do carvão metalúrgico;

T A B E L A I I I

Consumo nacional de carvão energético e metalúrgico.

ENERGÉTICO			Unidade: Toneladas
SETORES DE CONSUMO	1982	1983	83/82 %
Energia Elétrica	2.489.465	1.943.730	-21,9
Cimento	1.467.858	2.086.158	42,1
Siderurgia	98.142	122.044	24,4
Papel e Celulose	177.017	295.120	66,7
Têxtil	15.839	25.472	60,8
Cerâmica	34.770	27.365	-21,3
Alimento e Fumo	315.882	360.730	14,2
Transporte	43.949	49.651	13,0
Química e Gaseificação	662	4.709	611,3
Petroquímica	106.314	396.999	273,4
Outros	95.151	58.869	-38,1
TOTAL	4.845.049	5.370.847	10,9
<hr/>			
METALÚRGICO			
Nacional	1.028.240	1.062.192	3,3
Importado	4.143.555	5.076.878	22,5
TOTAL	5.171.795	6.139.070	18,7

- e) Unidades termoelétricas;
- f) Unidades de beneficiamento final do carvão;
- g) Uso secundário da pirita carbonosa (ácido sulfúrico e ácido fosfórico).

O aumento indiscriminado da utilização do carvão representa um sério problema à saúde humana e ao meio ambiente. Nos processos de combustão e conversão do carvão, estão incluídos como poluentes do ar: CO_2 , CO , SO_x , NO_x , O_3 , H_2S , cinzas volantes (fly ash), hidrocarbonetos e aromáticos polinucleares ⁵.

Um dos produtos da combustão do carvão que normalmente não é considerado um poluente é o dióxido de carbono. O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera é de certa importância devido ao chamado "efeito estufa fria" (green house effect). Este efeito resulta da permeabilidade do dióxido de carbono à luz visível e região próxima do espectro do ultravioleta, porém, absorvendo parte da radiação infravermelha emitida pela Terra (atuando como um corpo negro), de forma que a retenção de energia na atmosfera é maior que sua dissipação no espaço ^{6,7}. O físico-atmosférico James Hansen do Centro de Vôos Espaciais de Goddard (USA) ⁸, espera um aumento de vários décimos de um grau Celsius na temperatura média global durante a década de 1980, permitindo, ao final desse período, avaliar, com mais precisão, o "efeito estufa fria".

O aquecimento global projetado para o próximo século é de grandeza quase sem precedentes e tal aumento atingiria a temperatura do período Mesozóico, a época dos dinossauros ⁶.

Outro efeito negativo da combustão do carvão com alto teor de enxofre é a chamada "chuva ácida". Esta precipitação ácida, que também assume a forma de partículas secas, neve e neblina, é consequência dos óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x) produzidos pela oxidação. Estes óxidos sob ação da radiação solar e partículas na forma de "fly ash", interagem com a umidade do ar para formar soluções ácidas - ou "chuva ácida". Foi demonstrado por Cheng⁹ do Centro de Pesquisas Científicas da Atmosfera da Unidade Estadual de New York (USA), que traços de elementos contidos na "fly ash", bem como sua área superficial, catalisam a conversão do dióxido de enxofre a sulfatos. O problema tem sido estudado pelos Estados Unidos e Canadá durante os últimos 30 anos. A capacidade tamponante dos carbonatos-bicarbonatos é fraca e, como resultado, a água dos lagos e rios torna-se susceptível ao efeito do dióxido de carbono. Tais lagos e rios tem, frequentemente, um pH de 5,6 a 5,7, e eles são muito vulneráveis à mudança de pH¹⁰.

A "chuva ácida" que cai no Leste dos Estados Unidos e Sudeste do Canadá atinge pH de 3,0 a 4,0¹¹. Em Los Angeles, Califórnia, foi encontrada neblina com pH de 2,2 a 4,0¹². Comparativamente, esta chuva tem uma acidez entre o suco de tomate (pH 4,5) e vinagre (pH 2,7), mas chuvas com pH 1,5 já contecem. Esta acidez está entre o suco de limão e o ácido da bateria de automóvel. As consequências são desastrosas para a agricultura e para a ecologia em geral. Por exemplo, a maioria dos peixes morrem na faixa de pH 4,5 a 5,0¹¹.

Um tratado entre Estados Unidos e Canadá está em es

tudo para controlar as fontes poluidoras.

O enxofre, importante matéria-prima, constitui o insumo básico na indústria de fertilizantes, pigmentos inorgânicos, explosivos, detergentes, borracha, inseticida e outros produtos químicos. No Brasil não há ocorrências de enxofre e lementar, e em 1983 foram importados 971.000 toneladas ¹³. Tratando-se de matéria-prima intimamente relacionada com a segurança nacional, é de se desejar soluções que liberem o País da dependência de fornecedores externos. As maiores reservas brasileiras de enxofre estão contidas, principalmente, no xisto da formação Irati e nos rejeitos piritosos do carvão de Santa Catarina. Potencialmente, é o xisto de Irati a mais expressiva fonte de enxofre até agora conhecida no Brasil. Sua exploração industrial está a cargo da Petrobrás, que em suas pesquisas desenvolveu um processo especial de retortagem denominado Petrosix ¹⁴. Já se encontra em funcionamento em São Mateus do Sul (PR) a Usina protótipo de Irati ¹³, produzindo 3.202 toneladas de enxofre em 1983.

O carvão nacional é na realidade, depois do xisto, a mais importante reserva de enxofre de que o Brasil dispõe. Considerando-se apenas a região carbonífera de Santa Catarina, onde as ocorrências de carvão com cerca de 8% de enxofre ultrapassam a 1,2 bilhões de toneladas, pode-se estimar o potencial de enxofre associado a essa reserva em quase 100 milhões de toneladas. Aproximadamente, 50 milhões de toneladas desse enxofre poderão ser recuperados para atendimento das necessidades nacionais ¹⁴.

A industrialização da pirita carbonosa constitui o

principal objetivo da Indústria Carboquímica Catarinense S/A-I.C.C., implantada em Imbituba (SC), permitindo em 1983 uma produção total de ácido sulfúrico equivalente a 92.000 toneladas/ano de enxofre equivalente ¹³.

Existe ainda uma parcela de enxofre recuperada dos gases resultantes do processamento do petróleo (Processo Claus) nas instalações da Petrobrás e Petroquisa ¹⁴, correspondendo em 1983 a 65.462 toneladas ¹³.

O Brasil produziu 193.000 toneladas de enxofre em 1983, quantidade que engloba todas as formas de obtenção do bem mineral em apreço ¹³.

A Usina Termoelétrica Jorge Lacerda (Centrais Elétricas do Sul do Brasil S/A - ELETROSUL) em Tubarão (SC), com potência de 492 MW, consumiu em 1983 um total de 862.256,20 toneladas ¹⁵ de carvão vapor (CV - 40), com teor de enxofre ao redor de 2,6%. Isto representa um total de 22.418,70 toneladas de enxofre em 1983, ou 61,40 toneladas por dia. Se considerarmos como completa a combustão do carvão e, consequentemente, a do enxofre, teríamos 122,80 toneladas/dia de dióxido de enxofre (SO_2) emitidos no ar em 1983, acarretando sérios problemas ambientais, além da perda de uma parcela importante de enxofre.

Tudo isto leva a concluir que a diminuição do teor de enxofre em qualquer etapa da mineração e usos do carvão é um imperativo. Esta diminuição pode ser feita com aproveitamento econômico do enxofre.

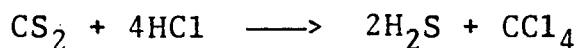
A literatura mostra que se forma dissulfeto de carbono (CS_2) quando dióxido de enxofre reage com uma fonte de

carbono aquecida ao rubro ¹⁶.

O dissulfeto de carbono também conhecido como sulfeto de carbono, anidrido tiocarbônico, CS₂, peso molecular 76,13, é um líquido incolor extremamente volátil e inflamável. O composto foi descoberto em 1796 por W. A. Lampadius, que obteve um produto líquido quando uma mistura de carvão vegetal e pirita foi aquecida a alta temperatura. Em 1802, Clément e Desornes obtiveram dissulfeto de carbono pelo aquecimento de carvão vegetal e enxofre elementar. A composição química foi estabelecida por Vauquelin e confirmada por Berzelius ¹⁶.

O dissulfeto de carbono é muito representativo comercialmente devido a sua larga área de atuação na indústria química como ¹⁷:

- Na manufatura de xantatos que são intermediários de produtos celulósicos, como por exemplo, viscose rayon, celofane, esponja de celulose e similares;
- Os xantatos e seus correspondentes dissulfetos são usados como agentes de flotação para minérios;
- Usado na vulcanização de borracha à frio e na fabricação de aceleradores de borrachas e resinas;
- É importante na manufatura do tetracloreto de carbono, através da reação:



- É excelente solvente de óleos, gorduras, graxas, resinas, borrachas, enxofre, iodo, etc.

- Pode ser usado como matéria-prima na preparação de outras matérias, tais como: tiocarbamatos, sais de ácido tiocarbônico, tiouréia, tiocianato de amônia, compostos orgânicos de enxofre, tiofenos e sulfetos de metais de alta pureza;
- Na agricultura, misturas de dissulfeto de carbono, fazem excelentes fumigantes granulados, herbicidas, raticidas e inseticidas.

Tendo em vista a produção interna de dissulfeto de carbono, sua importação foi de 366 Kg em 1982, sendo esta quantidade destinada à grupos de pesquisa que utilizam dissulfeto de carbono P.A. (para análise) ¹⁸.

O dissulfeto de carbono comercial possui um forte odor fétido devido a presença de traços de compostos orgânicos sulfurados de forte odor. O produto puro tem um odor etéreo agradável. O dissulfeto de carbono é altamente inflamável, tendo uma faixa de explosão (porcentagem por volume no ar) de 1 a 50; a autoignição ocorre a 100°C ou mesmo em menor temperatura sob certas condições. Sua solubilidade em água é de 0,22 g/100 ml a 22°C; é solúvel em benzeno, álcool e éter. A Tabela IV mostra algumas de suas propriedades físicas importantes.

T A B E L A I V

Propriedades físicas do dissulfeto de carbono ¹⁹.

Peso molecular	76,14
Ponto de ebulição	46,25°C
Densidade d_4^{20}	1,263 g/ml
Densidade de vapor	2,67 (ar = 1)
Índice de refração	1,62950

As pressões de vapor do dissulfeto de carbono a várias temperaturas são dadas na Tabela V.

T A B E L A V

Pressões de vapor do dissulfeto de carbono ¹⁶.

TEMP. °C	PRESSÃO mmHg	TEMP. °C	PRESSÃO ATM.
- 60	3,50	46,25	1,00
- 40	14,00	60	1,54
- 20	46,50	80	2,69
- 10	78,80	100	4,42
0	127,30	150	12,40
10	198,10	200	28,30
20	297,50	250	56,50
40	616,70	273 (crit.)	75,00

A capacidade calorífica ¹⁶, Cp, na faixa de temperatura entre 289 e 1800°K, pode ser representada, com desvio de 1,2%, como:

$$13,75 + 0,49 \times 10^{-3}T - 3,38 \times 10^{-5}T^{-2}$$

O calor latente de vaporização calculado por Kelley é de 6.680 cal por mol, a 298°K. O calor de formação do gás é de 27.580 cal e do líquido 20.900 cal por mol, a 298°K. O dissulfeto de carbono é um composto estável termicamente, o que é deduzido a partir de suas propriedades termodinâmicas.

Em geral, os processos atualmente em uso para a pro

dução de dissulfeto de carbono utilizam enxofre e carvão vegetal ou carvão mineral de baixo conteúdo de cinzas. Um estudo bibliográfico mostra que existem poucos dados sobre a obtenção deste composto a partir do dióxido de enxofre utilizando carvões do tipo catarinense, com alto conteúdo de enxofre e cinzas.

Um método para a produção de dissulfeto de carbono a partir do dióxido de enxofre viria amenizar os problemas de poluição da área carbonífera se empregado, por exemplo, o dióxido de enxofre que a Usina Termoelétrica Jorge Lacerda joga presentemente na atmosfera.

1.2 - ESTUDOS ANTERIORES

Um processo para produção de dissulfeto de carbono passando uma mistura de ar ou oxigênio e dióxido de enxofre sobre coque aquecido, foi patenteado em 1920. O processo não foi comercializado devido à baixa reatividade do coque e consequente baixa produção de dissulfeto de carbono ²⁰.

Na reação do dióxido de enxofre com materiais carbonáceos aquecidos ao rubro, aparecem nos produtos, enxofre, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), gases sulfurados como dissulfeto de carbono (CS₂), sulfeto de carbonila (COS), sulfeto de hidrogênio (H₂S), em várias proporções, dependendo das condições da reação ²¹.

Rassow et al. ²² reagiram carvão vegetal purificado com dióxido de enxofre isento de umidade na faixa de 700 a

1000°C. Obtiveram um máximo de 35 % de dissulfeto de carbono na faixa de temperatura de 850 a 900°C.

Lepsoe ²³ publicou estudos sobre a redução de dióxido de enxofre com coque metalúrgico. Embora, inicialmente, a faixa de temperatura tenha sido de 850 a 1220°C e tenha havido um período suficiente de contato, nenhum dissulfeto de carbono apareceu nos produtos. Em estudos subsequentes conduzidos sob condições similares, altos índices de dissulfeto de carbono foram obtidos. Assim, a não detecção de dissulfeto de carbono é surpreendente a não ser que seja explicada por uma baixa reatividade de coque.

Siller ²⁴ realizou trabalhos experimentais sobre a conversão do dióxido de enxofre para a produção do dissulfeto de carbono. Quando substituiu coque metalúrgico por carvão antracitoso, muito dissulfeto de carbono foi produzido.

Macák et al. ²⁵, através de análise termodinâmica na faixa de temperatura de 800 a 1550°K, mostraram que o SO₂ também pode reagir em concentrações bastante baixas (0,01 % em volume) com uma conversão de praticamente 100 %. Pelo método da reação de cromatografia de pulsação puderam avaliar o processo e reatividade da fase sólida em função do conteúdo de cinza no carbono. Isto foi possível pela síntese de cinco modelos de substâncias do sistema C-Me_xO_y (sempre com teor em torno de 15 % em peso do Me_xO_y). SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO e Fe₂O₃, foram usados como Me_xO_y.

Macák et al. ²⁵ determinaram a energia de ativação aparente para os diferentes sistemas de reação, tendo sido obtidos os seguintes valores mostrados na Tabela VI.

T A B E L A V I

Energia de ativação aparente para os sistemas de reação C-Me_xO_y²⁵.

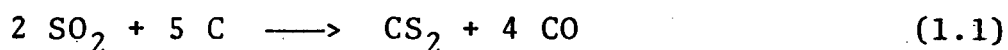
SISTEMAS DE REAÇÃO	E ⁺ Kcal/mol
SO ₂ + Fe ₂ O ₃ -C	40,9
SO ₂ + CaO-C	58,2
SO ₂ + Coque Metalúrgico	60,5
SO ₂ + MgO-C	71,6

Foi comprovado que a quantidade e a composição das cinzas das amostras analisadas e também aquelas da cinza de coque, exercem importante papel na capacidade de reação do SO₂.

Biswas et al.²⁰ estudaram a redução do dióxido de enxofre variando a fonte de carbono utilizada. O carvão vegetal deu maior produção de CS₂ em comparação com coque, para o mesmo período de reação e temperatura de 890°C. No caso do carvão vegetal a conversão do SO₂ à CS₂ foi de 11% a 80% ao final de três horas. Mas usando coque como fonte de carbono, sob condições similares, não foi detectado CS₂. Quando coque metalúrgico foi usado, muito pouco CS₂ foi detectado. Em experimentos realizados a 920°C com coque impregnado com diferentes quantidades de carbonato de sódio, foi detectado efeito positivo na redução do SO₂ e formação do CS₂. A fonte de carbono tem um importante papel na redução do SO₂ e as diferenças na porosidade e atividade das fontes de carbono podem ser

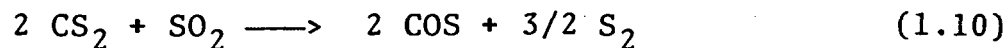
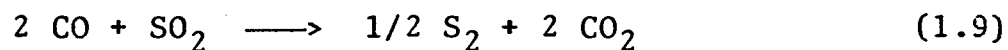
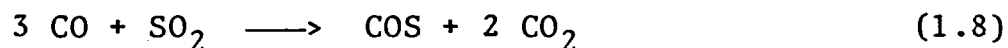
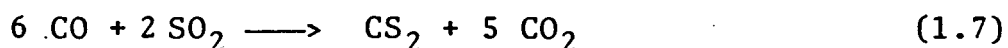
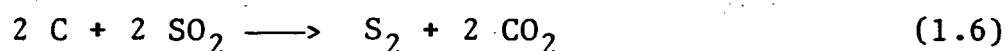
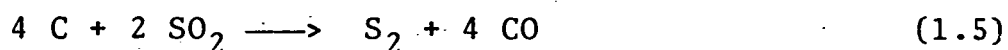
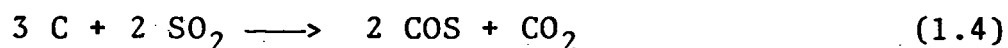
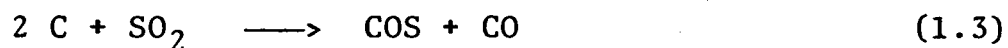
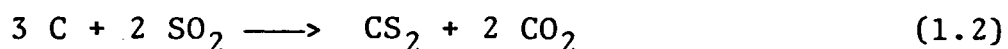
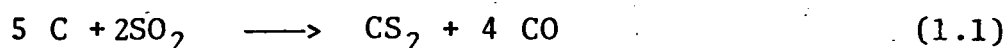
a causa para a variação na produção de CS_2 .

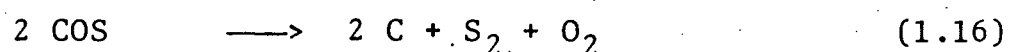
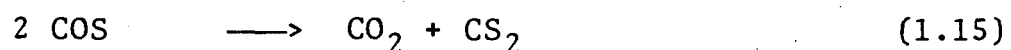
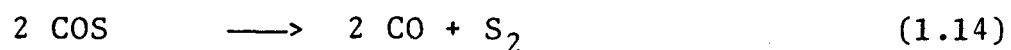
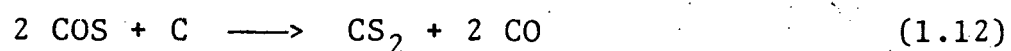
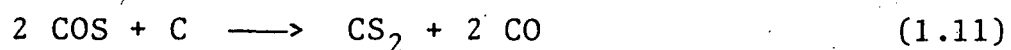
Lepsoe ^{23,26} e Siller ²⁴ determinaram diferentes parâmetros termodinâmicos como variação da energia livre padrão, constante de equilíbrio, pressão parcial e composição de equilíbrio, e puderam estimar a possibilidade da redução do SO_2 sobre a superfície de carvão aquecido. Verificaram, que para a reação:



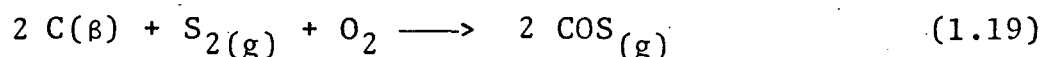
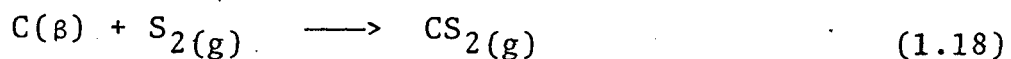
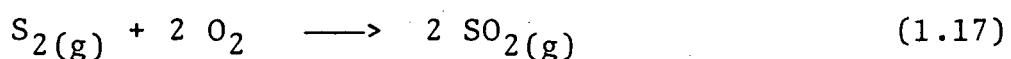
a variação de energia livre diminui entre 600 e 1200°C, aumentando, entretanto, a constante de equilíbrio da reação.

Siller ²⁴ relacionou as possíveis reações para redução do dióxido de enxofre com antracito:





É necessário, entretanto, determinar se as reações procedem espontaneamente. Esta informação foi obtida pelo cálculo da variação de energia livre a partir da energia livre de formação dos vários compostos que aparecem nas equações:



A partir do cálculo da variação da energia livre, ficou evidente que a mesma para as reações (1.7) a (1.11), inclusive, é negativa em todas as temperaturas entre 600 e 1200°C. Isto indica que, sob o ponto de vista termodinâmico, as reações podem ser esperadas ocorrer espontaneamente. Entretanto, para estas reações complexas em fase gasosa, acredita-se terem baixa velocidade comparadas às reações menos complexas que ocorrem na superfície do carbono. Por esta razão é provável

que praticamente todo o dióxido de enxofre reagirá com a superfície do carbono sólido como expresso pelas equações (1.1) a (1.6), inclusive, que possuem uma variação da energia livre negativa.

A variação da energia livre padrão para a reação (1.15) é positiva e aumenta com o aumento da temperatura, sendo de pouco interesse no presente sistema. As reações mais importantes são as reações (1.1) a (1.6) e (1.12) a (1.14).

Siller ²⁴ postulou um processo químico global para produção de CS₂ a partir da reação do dióxido de enxofre e carvão antracitoso. O mecanismo do processo foi apresentado em etapas.

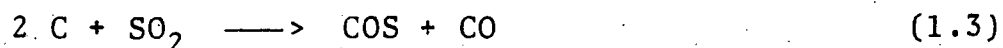
Etapa I: O produto principal da reação, na parte inferior do forno, foi o COS. Devido ao alto fluxo de dióxido de enxofre ficou evidente que a reação (1.4) é rápida.



Passando pela zona mais quente do leito de carvão, o CO₂ é reduzido à CO (Reação de Boudouard). A soma das equações (1.20) invertida e (1.21), multiplicada por 2, fornece a reação de Boudouard.



Somando-se as equações (1.4) e (1.22) tem-se:



Etapa II: Ao passar pela zona mais quente do leito de carvão o COS dissocia-se, como segue:

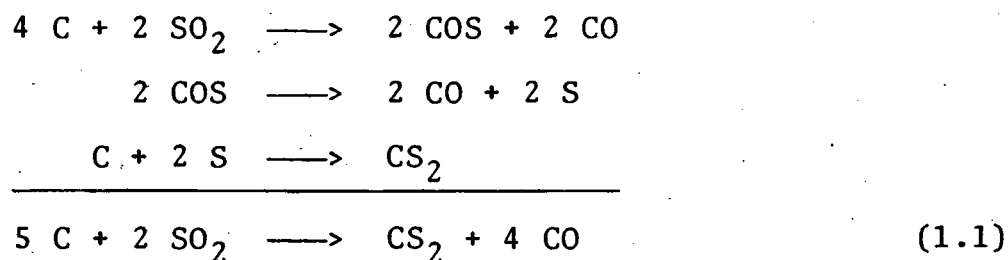


Foi observado que a produção de CS_2 aumentou pelo aumento da temperatura no meio do reator.

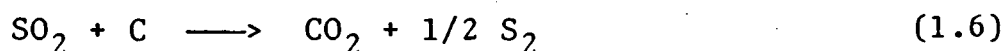
Etapa III: O enxofre atômico formado na etapa II reage com o carvão formando CS_2 , como segue:



A equação global pode ser expressa da seguinte forma:



Segundo Lepsoë ²³, a redução do dióxido de enxofre por carbono é expressa satisfatoriamente pelas reações consecutivas:



Owen et al. ²⁷ discordaram do fato de que, segundo afirmação de Siller ²⁴, a máxima produção de CS_2 é limitada

pela reação:



na faixa de temperatura considerada. A discrepância está no fato de que não foi considerado o efeito das reações:



e



Estes pesquisadores não consideraram a presença de hidrogênio na fonte de carbono usada, que normalmente se transforma em H_2S , influenciando na distribuição dos produtos ²⁶.

Segundo Owen et al. ²⁷, para a conversão do SO_2 a CS_2 , utilizando-se carbono sólido como redutor, o calor absorvido (ΔH) por mol de CS_2 formado no equilíbrio varia de 53 Kcal a $1100^\circ K$ para 72 Kcal a $1400^\circ K$.

Tendo em vista que a redução do dióxido de enxofre com carbono é um processo endotérmico, devemos considerar a forte influência da temperatura nesta reação. Os estudos realizados por Owen et al. ²⁷ mostram que nesta reação a produção de CS_2 é 37,1% a $1000^\circ K$ e 82,2% a $1400^\circ K$. Segundo eles não parece haver fundamento sob o ponto de vista termodinâmico de que, na redução do SO_2 sobre carbono, pouca quantidade de CS_2 é obtida, a menos que a temperatura no meio do reator deva ser $200^\circ C$ maior que na parte superior do mesmo, conforme concluído por Siller ²⁴.

Siller ²⁴ também realizou uma série de medidas cinéticas, as quais são de interesse, comparadas com os cálculos teóricos de Owen et al. ²⁷. A Tabela VII ilustra uma seleção representativa dessas medidas para a reação de SO₂ com antracito.

T A B E L A V I I

Conversão do SO₂ a CS₂ em função da temperatura ²⁴.

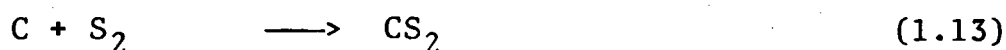
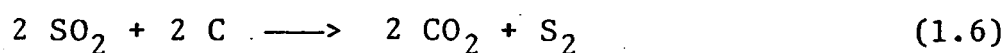
TEMPERATURA °C	% SO ₂ CONVERTIDO A CS ₂	
	OBSERVADO	EQUILÍBRIO
1020	39	77
1080	48	80
1170	67	82

Segundo Owen et al. ²⁷, se a observação de que o equilíbrio da conversão do SO₂ a CS₂ poderá ser realizado somente com uma distribuição desigual da temperatura, nota-se que o trabalho de Lepsoe ²³ defende isto, a explicação deve, indiscutivelmente, ser cinética.

Siller ²⁴ também estudou a influência do fluxo de SO₂ na reação do dióxido de enxofre com carvão antracitoso. Para um fluxo de 2000 cc por minuto, a conversão do dióxido de enxofre foi superior a 85% e para um fluxo de 4000 cc, a conversão diminuiu até 45%. Neste fluxo, embora todo o SO₂ tenha reagido, o enxofre foi perdido como COS e não como enxofre elementar. Segundo Siller ²⁴, o excesso de COS observado indica que este gás é um intermediário na reação global.

Os sistemas de reação utilizados por Rassow ²², Lepsoe ²⁶, Siller ²⁴ e Biswas ²⁰, constavam, basicamente, de um reator tubular de material refratário aquecido por um forno. Dentro do reator foi colocada a fonte de carbono, fazendo-se passar através da mesma, um fluxo contínuo de dióxido de enxofre. A análise dos produtos gasosos foi feita pelo método tradicional de via úmida.

Macák et al. ²⁵ utilizaram um reator (tubo de quartzo) de trabalho de pulsação e uma termobalança. Um mecanismo permitia a injeção de quantidade suficiente de SO₂. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa. A coluna cromatográfica era constituída de vidro finamente dividido. Colocaram, como hipótese, o processo global de redução do SO₂ com carbono sólido, através das seguintes reações:



Os estudos realizados por Macák et al. ²⁵ mostram que o COS não é intermediário na reação de redução do SO₂ com carbono e o CS₂ é formado somente pela reação (1.13).

1.3 - OBJETIVOS DA TESE

O presente trabalho tem por objetivo estudar a reação de redução do dióxido de enxofre para obter dissulfeto de carbono; usando coques catarinenses, na faixa da temperatura de 950 a 1200°C.

São estudados diferentes parâmetros no rendimento da reação, tais como:

- a) tempo de reação;
- b) temperatura;
- c) tipo de coque utilizado;
- d) granulometria do coque utilizado;
- e) fluxo de SO₂;
- f) altura do leito de coque.

Também é utilizado um método de análise qualitativa e quantitativa dos produtos da reação para verificar-se a influência dos diferentes parâmetros na reação.

II - P A R T E E X P E R I M E N T A L

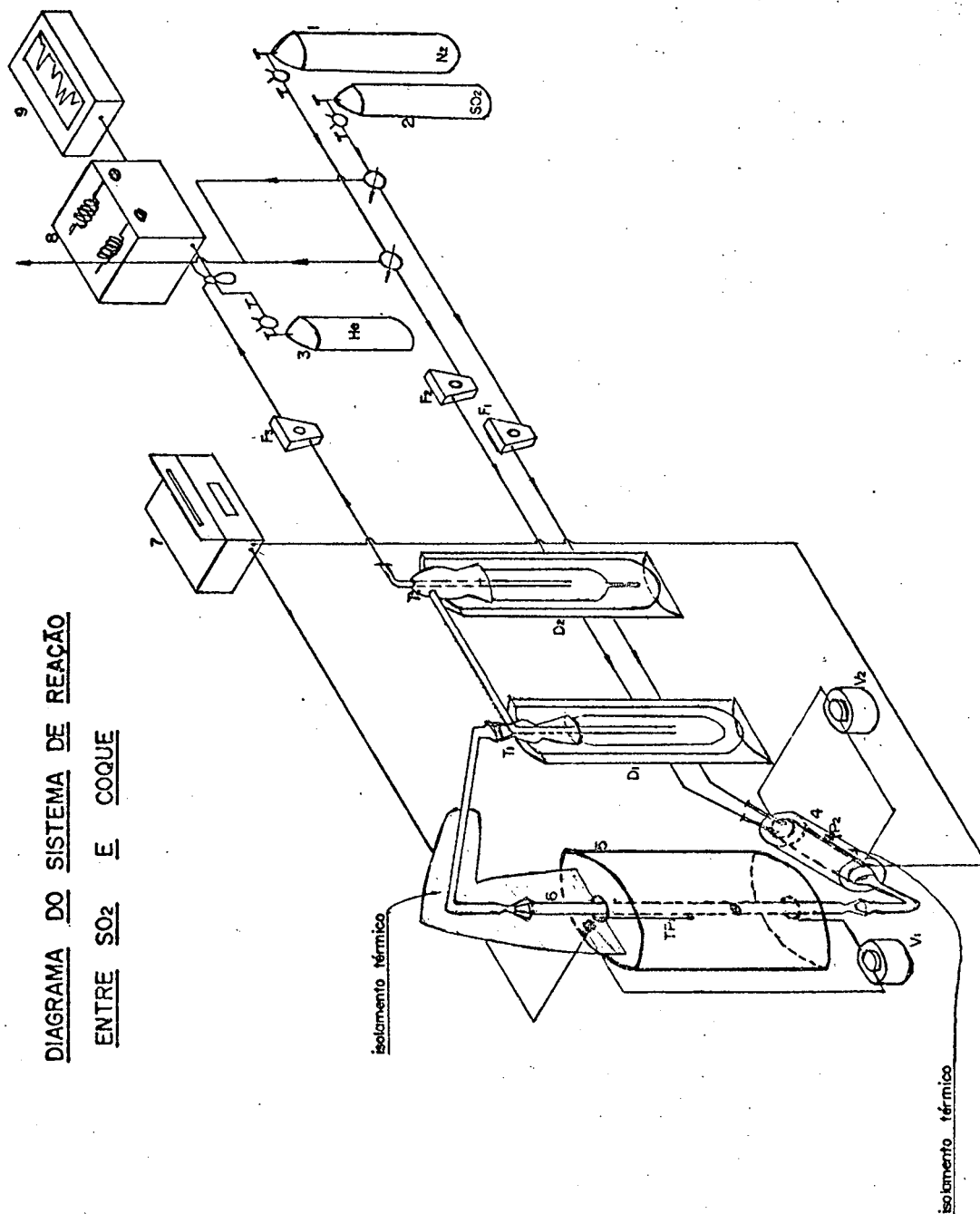
2.1 - APARELHAGEM

Para o estudo da reação do dióxido de enxofre com uma série de coques catarinenses e carvão vegetal, na faixa de temperatura de 950 a 1200°C e pressão atmosférica, construiu-se um sistema de reação que é mostrado na Figura 1. Este sistema consiste, basicamente, de um reator de quartzo (6) aquecido por um forno de resistência elétrica (5), de dois cilindros de gases (N_2 e SO_2) e dois rotâmetros (F_1 e F_2) para medida dos respectivos fluxos, e de um pré-aquecedor/misturador (4). Dois Varivolts (V_1 e V_2) controlam a temperatura, medida em um pirômetro digital (7) através de dois termopares (Tp_1 e Tp_2). O sistema de separação e análise dos produtos gasosos consistia em dois fracionadores (T_1 e T_2) e de um cromatôgrafo de condutividade térmica (8) acoplado a um registrador potenciométrico (9).

2.1.1 - O Reator

Um microreator vertical de quartzo (comprimento: 300 mm, diâmetro interno: 20 mm) foi utilizado para estudar a reação (Figura 2). Este reator possuía, internamente, uma placa porosa de quartzo para suportar o leito de coque. Na extremidade superior possuía uma junta esmerilhada macho, 14/20, conectada a um tubo de vidro Pyrex, que conduzia os produtos da

DIAGRAMA DO SISTEMA DE REAÇÃO
ENTRE SO₂ E COQUE

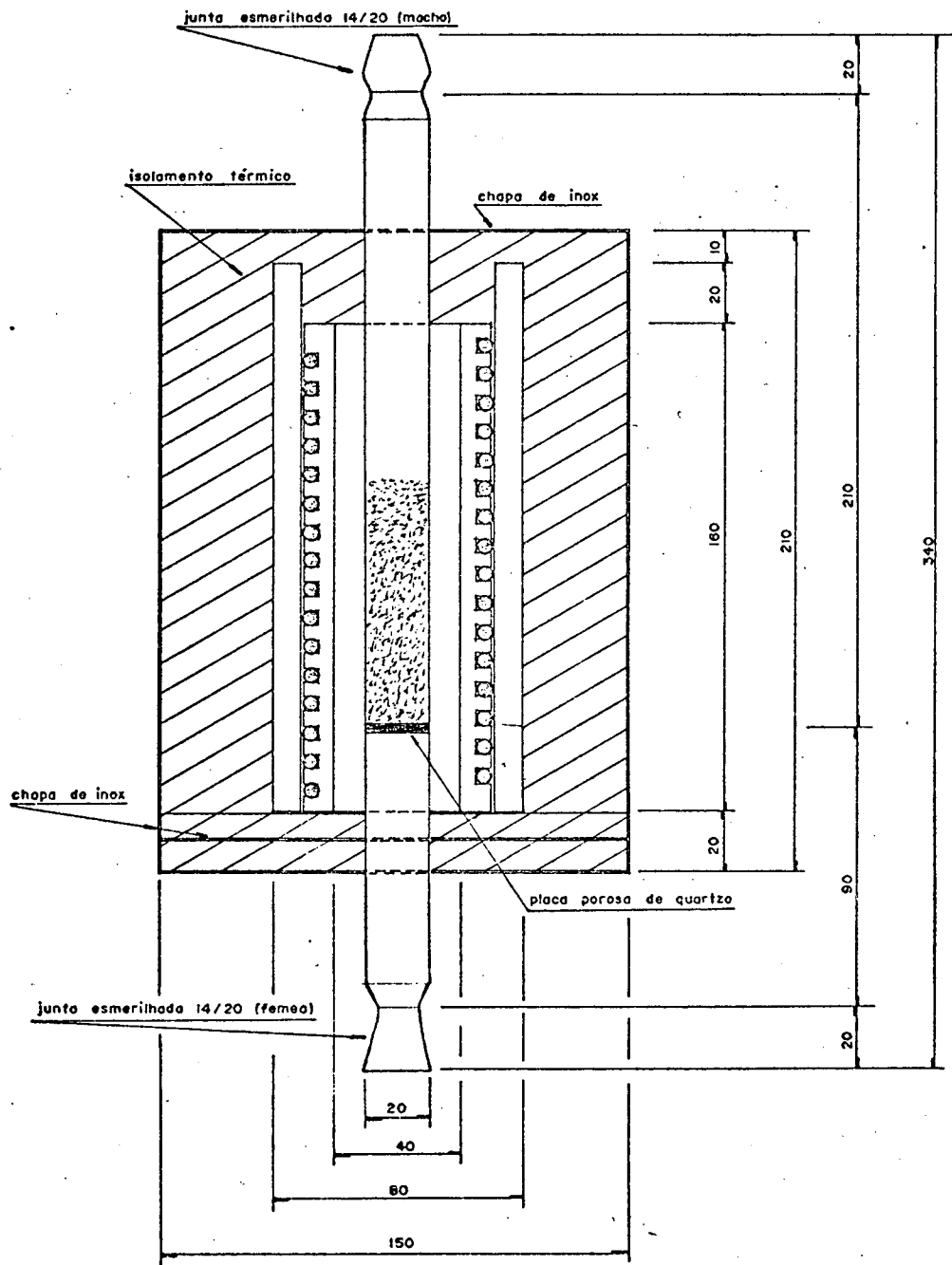


CONVENÇÕES:

- 1 NITROGÊNIO SUPER SECO
- 2 DIÓXIDO DE ENXÓFRE
- 3 HÉLIO (GÁS DE ARRASTE)
- 4 PRÉ-AQUECEDOR/MISTURADOR
- 5 FORNO DE AQUECIMENTO DO REATOR
- 6 REATOR DE QUARTZO
- 7 PIRÔMETRO DIGITAL
- 8 CROMATÓGRAFO
- 9 REGISTRADOR
- F₁, F₂ FLUXÍMETROS (ROTÂMETROS)
- TP₁, TP₂ TERMOPARES CROMEL/ALUMEL
- T₁, T₂ FRACIONADORES (TRAPS)
- D₁ FRASCO DEWAR COM GÊLO MOIDO
- D₂ FRASCO DEWAR COM NITROGÊNIO LÍQUIDO E CLOROFÓRMO
- V₁, V₂ VARIVOLTS
- Ø VÁLVULA DE AMOSTRAGEM
- ⊗ VÁLVULA DE DUAS VIAS
- T VÁLVULA DE AGULHA
- C CONTROLE DE PRESSÃO PRIMÁRIO

FIGURA 1

CORTE ESQUEMÁTICO DO FORNO E REATOR



COTAS EM MILIMETROS

FIGURA 2

reação. Na extremidade inferior possuía uma junta esmerilhada fêmea, 14/20, conectada ao pré-aquecedor/misturador.

2.1.2 - O Forno

O forno de aquecimento do microreator (Figura 2) consistia num tubo de cerâmica refratária (comprimento: 200 mm, diâmetro interno: 50 mm) ao qual foi enrolada uma resistência elétrica na forma de espiral e para proteção da mesma, foram utilizadas duas calhas também de cerâmica refratária. O isolamento térmico do forno era feito com manta KAOWOOL 1400, constituída de fibras cerâmicas, produzido pela BABCOCK & WILCOX Fibras Cerâmicas Ltda., a partir de alumina e sílica. O isolamento térmico foi protegido por um cilindro de aço inox que também suportava o material refratário.

As potências elétricas necessárias para o cálculo das resistências elétricas dos fornos, em função das temperaturas desejadas são mostradas na Tabela VIII. Estes valores são empíricos e dependem do isolamento térmico do forno ²⁸.

T A B E L A V I I I

Potência elétrica necessária em função da temperatura desejada do forno ²⁸.

TEMPERATURA(°C)	POTÊNCIA (Watt)
300	150 - 200
500	150 - 400
750	500 - 600
1000	800 - 1000
1250	1000 - 1500

A Tabela IX mostra as características do fio Alcrofer-I utilizado para confecção do elemento de resistência (fabricado pela AÇOS CITRAL Ltda.) do forno.

T A B E L A I X

Características do fio elétrico Alcrofer-I ²⁹.

FIO ALCROFER-I (AÇOS CITRAL)	
Composição Química: %	Cr-22,0; Fe-71,9; Al-5,5
Ø mm	1,024
Resistência Métrica: Ohm/m	1,794
Resistividade Específica: 20°C Ohm.mm ² /m	1,45
Condutividade Térmica: Cal/cm/s/°C/20°C	0,045
Calor Específico: g.Cal/°C	0,11
Limite de Alongamento: Fio(0,81 mm)Kg/mm ²	84
Ponto de Fusão Aproximado: °C	1520
Serviço Máximo Contínuo	
Temperatura de Elemento: °C	1350
Temperatura de Operação: °C	1290

O comprimento do fio (L) do elemento de resistência do forno foi calculado ³⁰ considerando-se que a temperatura do forno desejada seria de 1200°C, assumindo uma potência elétrica necessária de 1200 Watts para uma tensão máxima de 220 Volts.

A intensidade da corrente do elemento foi calculada segundo a relação:

$$i = \frac{P \text{ (w)}}{V \text{ (v)}} = \frac{1.200}{220} = 5,45 \text{ Amperes}$$

depois calculou-se a resistência ohmica do elemento quando este tem a temperatura de serviço, a qual é sempre mais elevada que a temperatura do forno ou na superfície do aparelho (Lei de Ohm).

$$R = \frac{V \text{ (v)}}{i \text{ (A)}} = \frac{220}{5,45} = 40,36 \text{ Ohms}$$

Considerando-se os valores tabelados ²⁹ do fator de temperatura (C) e da resistência métrica (R_{200}) para o fio Al crofer-I escolhido, calculou-se o comprimento (L) do elemento de resistência elétrica do forno.

$$L = \frac{R \text{ (}\Omega\text{)}}{R_{200} \text{ (}\Omega\text{/m)} \times C} = \frac{40,36}{1,794 \times 1,04} = 21,63 \text{ m}$$

$$L = 21,63 \text{ m}$$

2.1.3 - Controle da Temperatura

Para as medidas das temperaturas do sistema, utilizaram-se termopares tipo K, de Cromel/Alumel, fabricados pela Instrumentos Elétricos ENGRO. As temperaturas eram lidas em um pirômetro digital acoplado a uma chave seletora CT-10, am bos fabricados pela ALFA Instrumentos.

Para a medida da temperatura do reator, o termopar

era colocado na parede externa do mesmo (dentro do forno) , pois durante o ensaio não era possível colocá-lo dentro do reator. Realizou-se, então, a calibração da temperatura em função da diferença de potencial aplicada, colocando-se um termopar na parede externa do reator (dentro do forno) e outro dentro do reator, aberto, com 15,0 g de coque, passando-se através do leito nitrogênio com fluxo constante. Conforme é mostrado na Figura 3, verificou-se que a diferença entre as temperaturas do termopar externo (dentro do forno) e do termo par interno (dentro do reator) era desprezível considerando-se a faixa de temperatura em que foi operado o sistema.

2.2 - MATERIAIS

2.2.1 - Coque

Três tipos de coque, com diferentes granulometrias, foram empregados no estudo da redução do dióxido de enxofre. Todos os três tipos foram produzidos em Lauro Müller (SC), pela Indústria Brasileira de Coque S/A - IBRACOQUE, a partir de finos de carvão da camada Barro Branco. As análises imediatas, fornecidas pela IBRACOQUE, segundo o MB-15 da ABNT, são mostrados na Tabela X.

Utilizando-se uma microsonda eletrônica (marca EG & ORTEC) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (marca I S I) , obtiveram-se as concentrações relativas dos elementos que constituem os minerais mais comuns existen-

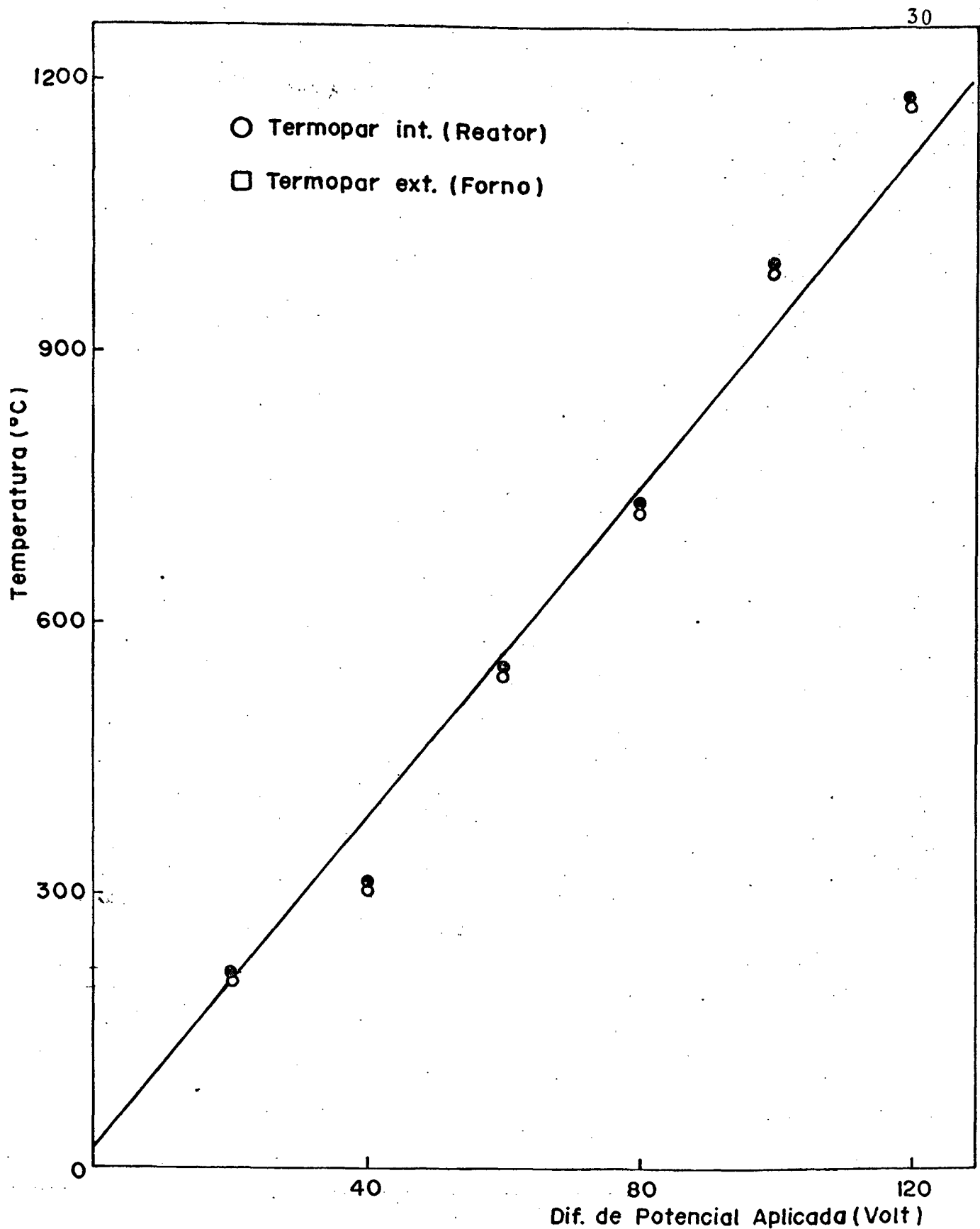


FIGURA 3 - Calibração da temperatura do sistema (Forno e Reator) em função da diferença de potencial elétrico (V) aplicada. A massa de coque foi de 15,0 g, passando-se um fluxo de gás de arraste (N_2) de 15 ml/min.

tes nas amostras de coque analisadas, com granulometrias de -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm). Embora esta análise não seja representativa para toda a amostra, pois foi realizada apenas em um ponto da mesma e o coque apresenta uma composição bastante heterogênea, torna-se válido com relação aos tipos de elementos que compõem a matéria mineral do coque.

T A B E L A X

Análise imediata dos coques.

CARACTERÍSTICAS	TIPOS DE COQUE		
	CF-11	CF-14	CF-17
Cinzas, b.s., %	10,95	12,78	17,29
Matéria Volátil, b.s., %	3,24	4,12	4,04
Enxofre, (s), %	1,19	1,11	1,16
Densidade Verdadeira 2"	0,660	1,01	1,03
Densidade Aparente 2"	1,16	0,628	0,657
Porosidade, %	43,10	37,82	36,17

A Tabela XI mostra a composição percentual em peso dos principais elementos que constituem os minerais dos coques.

Para melhor avaliação da reação, trabalhou-se também com carvão vegetal, cuja análise imediata é mostrada na Tabela XII.

T A B E L A X I

Microanálise dos minerais dos coques.

ELEMENTOS	TIPOS DE COQUE		
	CF-11	CF-14	CF-17
Al	22,83	19,22	20,62
Si	53,01	45,76	43,65
K	6,72	4,66	7,82
Ca	4,03	5,69	4,27
Ti	5,89	11,87	7,44
Cr	0,00	0,00	1,29
Fe	7,52	12,81	14,91

T A B E L A X I I

Análise imediata do carvão vegetal.

Umidade	9,40 %
Matéria Volátil, b.s.	11,55 %
Carbono Fixo, b.s.	84,50 %
Cinzas, b.s.	3,95 %

2.2.2 - Dióxido de Enxofre

O dióxido de enxofre utilizado, qualidade SS (pureza mínima 99,9 %), foi fornecido pela S/A WHITE MARTINS. O dióxido de enxofre, também conhecido como anidrido sulfuroso,

SO₂, é um gás incolor, altamente tóxico. Não é inflamável e possui um odor acre irritante. Algumas das propriedades físicas do SO₂ são mostrados na Tabela XIII.

T A B E L A X I I I

Propriedades físicas do SO₂¹⁹.

Peso Molecular	64,06
Densidade do gás a 20°C	2,927 g/l
Densidade Relativa	2,265 (ar = 1) a 21°C
Temperatura Crítica	157,5°C
Pressão Crítica	80,40 Kg/cm ²
Volume Específico	0,37 m ³ /Kg

2.3 - ANÁLISE DOS PRODUTOS

Deixando-se o segundo fracionador (trap) aquecer à temperatura ambiente, media-se o volume de dissulfeto de carbono coletado durante a reação. O dissulfeto de carbono era, então, solubilizado em etanol e identificado por espectrofotometria UV, cujo espectro apresenta um dublete na banda de absorção em 317 nm, característico do CS₂ (Figura 4).

Os demais produtos gasosos foram coletados de tempo em tempo, utilizando-se uma seringa de gás ("gás tight") e analisados por cromatografia em fase gasosa. Foi utilizado para isto, um cromatógrafo modelo CG 35 com um detector de condutividade térmica, fabricado pela Instrumentos Científicos

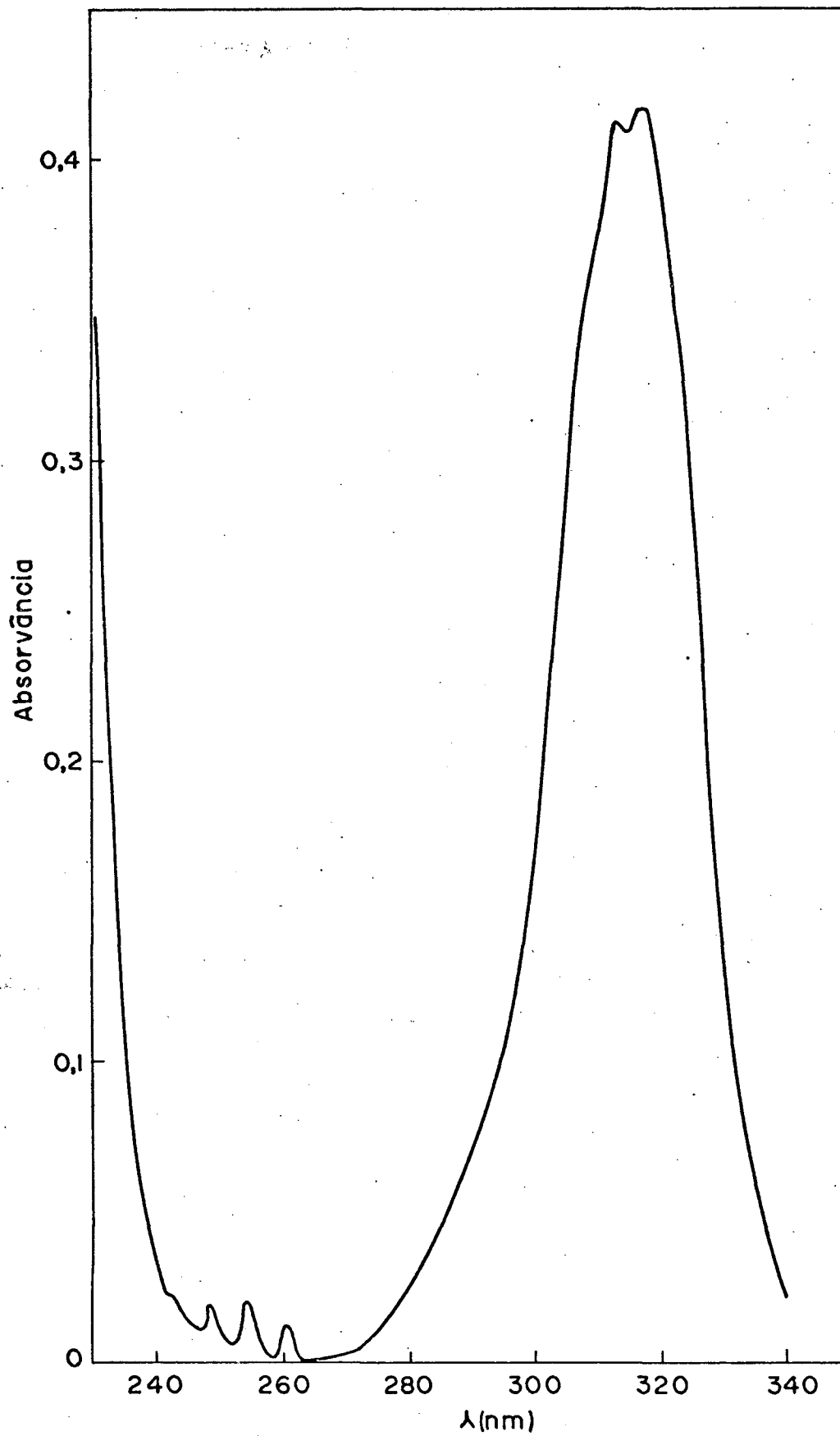


FIGURA 4 - Espectro UV do dissulfeto de carbono, CS₂, solubilizado em etanol.

CG Ltda.

Foram usadas coluna Porapak Q em paralelo com uma coluna de peneiras moleculares, como fases estacionárias para separar os gases formados durante a reação ³¹⁻³³. Utilizou-se a coluna Porapak Q (\emptyset 1/8" x 6 pés, de aço inox) para separar CO_2 , H_2S , COS e SO_2 , e a coluna de peneiras moleculares de 5Å (\emptyset 3/16" x 6 pés, de aço inox) para separar N_2 , O_2 e CO .

Inicialmente, injetava-se a amostra de gás na colu na Porapak Q, operada a uma vazão de gás de arraste (Hélio) de 28 ml/min e em seguida na coluna de peneiras moleculares, operada a uma vazão de gás de arraste de 38 ml/min. As colunas eram operadas a uma temperatura de 68°C, o vaporizador a 66°C e o detector de condutividade térmica aquecido a 88°C e uma corrente de 236 mA.

Nas condições acima citadas, foram injetados, isola damente, padrões puros dos gases a serem analisados. Desta for ma, utilizando-se o método do padrão externo ³⁴, determinava-se, então, o tempo de retenção dos gases eluidos, bem como a quan tidade de cada um existente na amostra. A Figura 5 mostra os cromatogramas dos gases padrões na ordem de eluição em cada coluna.

Os tempos de retenção dos gases eluidos, foram os seguintes:

Coluna Porapak Q	←	CO_2 - 0 min e 45 s
		H_2S - 2 min e 42 s
		COS - 3 min e 55 s
		SO_2 - 5 min e 45 s

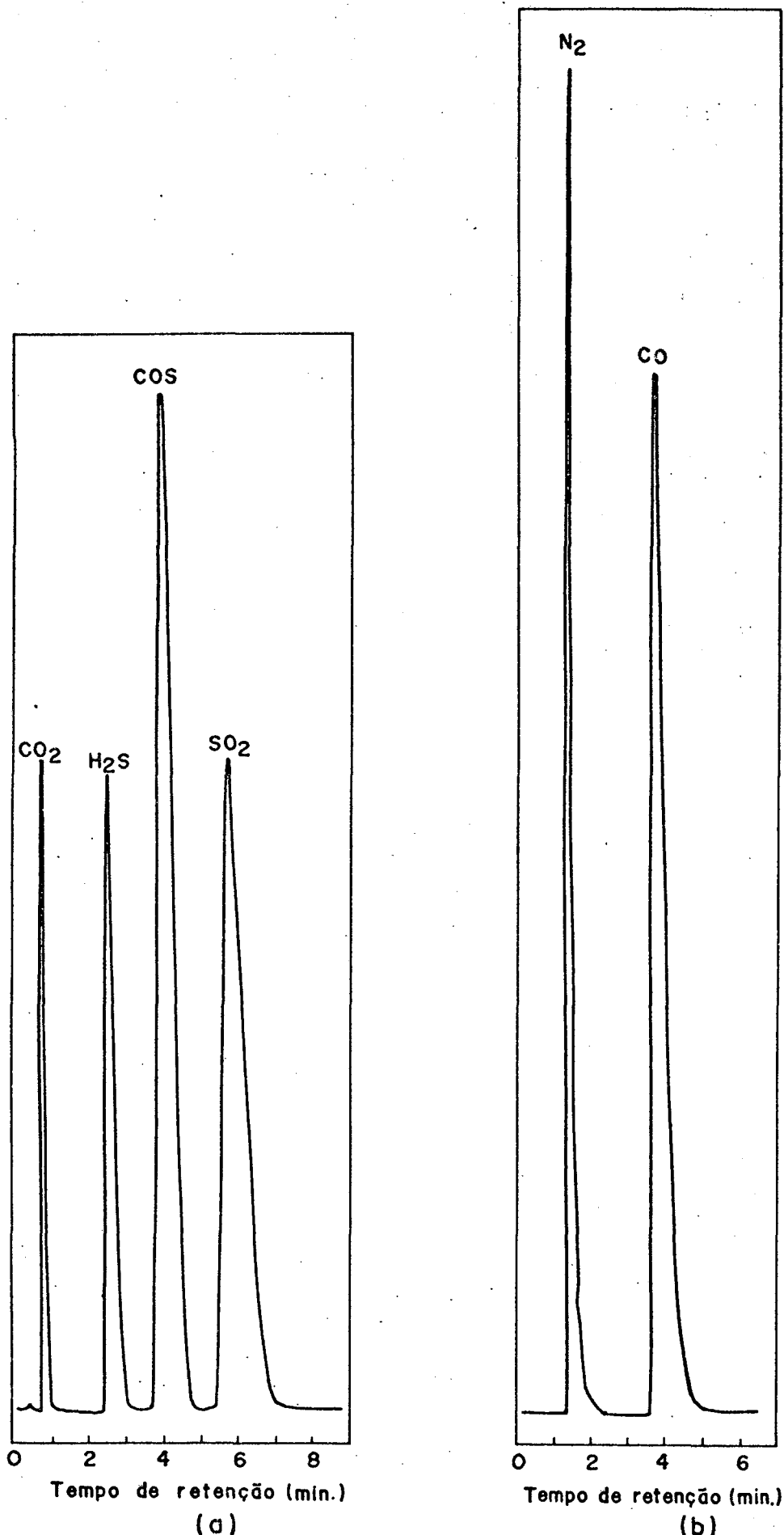


FIGURA 5 - Cromatogramas dos gases nas colunas PORAPAK Q (a) e PENEIRAS MOLECULARES 5 Å (b). Temperatura das colunas: 68°C; Temperatura do vaporizador: 66°C; Temperatura do detector: 88°C; Corrente do detector: 236 mA; Gás de arraste: Hélio, 28 ml/min (a) e 38 ml/min (b).

Coluna de Peneiras Moleculares 5 Å	{	N ₂ - 1 min e 35 s
	{	CO - 3 min e 42 s

Relacionando-se as áreas dos picos dos padrões com as áreas dos picos da amostra, determinou-se a composição molar dos gases. O nitrogênio era descontado e a composição volumétrica percentual, corrigida.

Como o volume dos gases de interesse devem estar dentro da faixa de linearidade do detector, construiu-se um gráfico área versus volume do padrão injetado, conforme mostra a Figura 6.

2.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A amostra de coque com granulometria definida, depois de seca em estufa a 110°C durante 2 horas e pesada, foi colocada no microreator vertical de quartzo, aquecido pelo forno tubular de resistência elétrica.

O dióxido de enxofre, diluído em fluxo de nitrogênio e previamente aquecido a 500°C no pré-aquecedor/misturador passava ao reator. Dois rotâmetros de baixa vazão (ml/min) antecederiam o misturador, permitindo em cada ensaio a medida de um fluxo definido de cada gás.

O aquecimento do leito de coque era feito em atmosfera de nitrogênio com vazão de 9 ml/min. Atingida a temperatura desejada, deixava-se a mesma estabilizar durante um período de 1 hora, iniciando-se, então, a reação com um fluxo

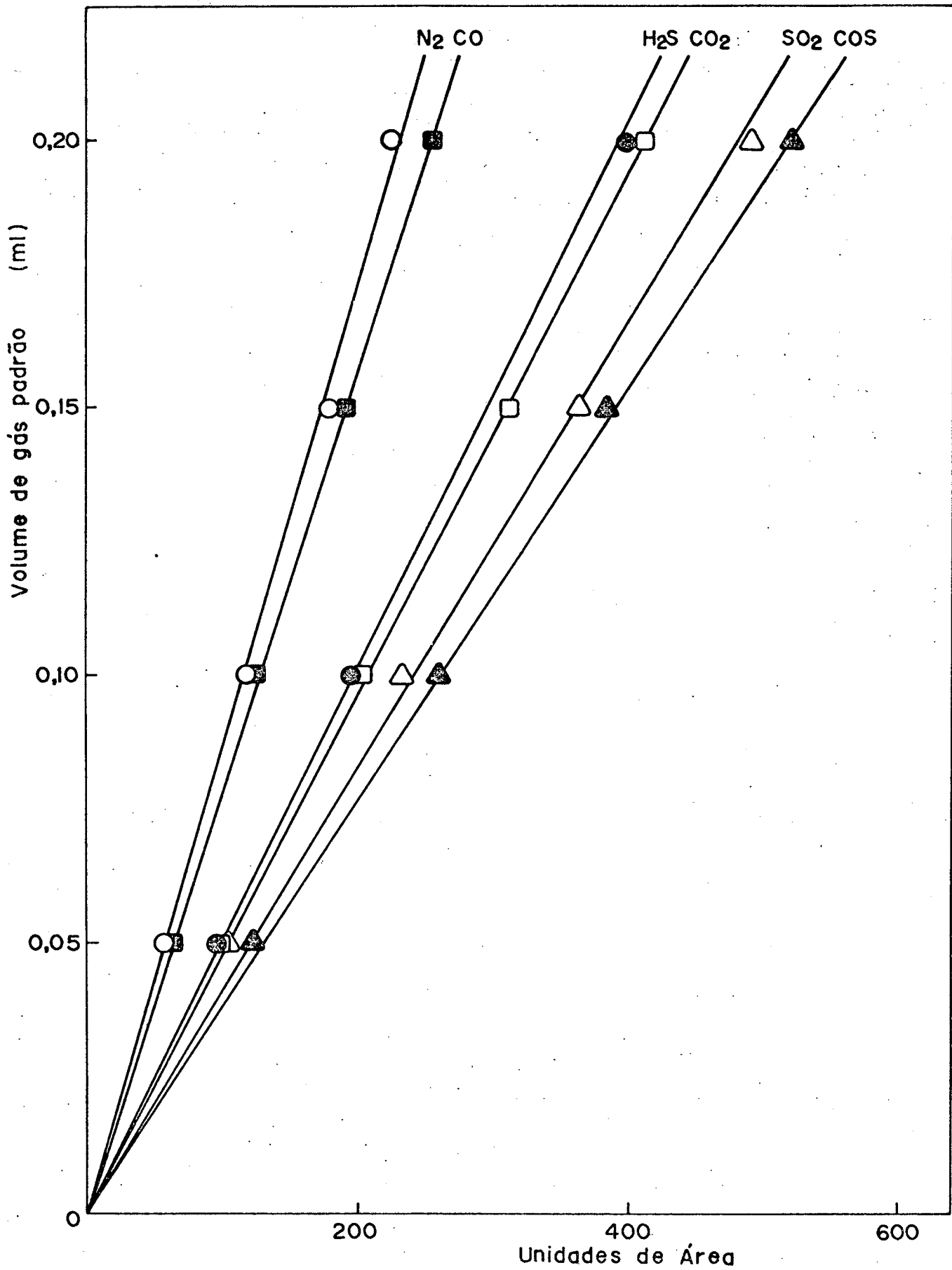


FIGURA 6 - Gráfico da área versus volume de gás padrão. Cada ponto representa a média de três injeções.

de 7 ml/min de dióxido de enxofre mantendo-se o fluxo de nitrogênio em 9 ml/min.

Os produtos da reação após saírem do reator, passavam, inicialmente, por dois fracionadores (traps). O primeiro, mantido a uma temperatura de aproximadamente -5°C , por uma mistura frigorífica de gelo moído e pequena quantidade de cloreto de sódio, retinha o enxofre. O segundo, mantido a uma temperatura de aproximadamente -50°C , por uma mistura frigorífica de nitrogênio líquido e clorofórmio, retinha o dissulfeto de carbono. Este segundo fracionador sendo graduado, permitia medir o volume de dissulfeto de carbono coletado. Os demais produtos gasosos, constituídos de CO_2 , CO , H_2S e COS , eram injetados no cromatógrafo para análise.

III - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 - PRODUTOS DA REAÇÃO

A reação entre dióxido de enxofre e coque contendo pequena quantidade de matéria volátil, na faixa de 950 a 1200°C, resulta na formação de CO₂, H₂S, CO, COS, CS₂ e S₂. O enxofre formado em quantidades não apreciáveis, não foi determinado quantitativamente. Nas condições em que foram realizados os ensaios, a conversão do dióxido de enxofre a produtos foi de 100 % para todas as variáveis estudadas da reação, não sendo computado, portanto, na composição dos gases. O dissulfeto de carbono, principal produto desejado, foi determinado volumetricamente e a partir do valor de sua densidade a 20°C, $d = 1,263$ g/ml, determinou-se sua massa correspondente. Conhecendo-se o valor da densidade do dióxido de enxofre a 20°C, $d=2,927$ g/l, e seu volume alimentado no reator, determinou-se a sua massa correspondente.

Na avaliação do rendimento da redução do dióxido de enxofre sobre coque em função do dissulfeto de carbono produzido, considerou-se a seguinte relação:



O rendimento (R) num dado instante foi determinado pela razão entre o número de moles de dióxido de enxofre trans

formado em dissulfeto de carbono (n_i) e o número de moles de dióxido de enxofre que reagiu (n_o). Logo, o rendimento foi calculado pela equação ³⁵:

$$R = \frac{n_i}{n_o}$$

A perda de massa de coque foi calculada conhecendo-se a massa inicial de coque (M_o) e a massa num dado instante (M_i) (ao final da reação). A conversão de carbono foi determinada pela razão entre a quantidade de carbono transformado em produtos e a quantidade de carbono inicial. Logo, a conversão (X) foi calculada pela seguinte equação ³⁶:

$$X = \frac{M_o (1-V) - M_i}{M_o (1 - V - C_z)}$$

onde, V é a fração em peso de matéria volátil na amostra de coque e C_z é a fração em peso de cinzas na amostra de coque.

3.2 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO

Para avaliar a influência do tempo de reação na redução do dióxido de enxofre sobre coque, foi realizado um ensaio a 1110°C, escolhendo-se como redutor o coque CF-17 (Tabela X) com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e massa inicial (M_o) igual a 11,92 g. Mantiveram-se constantes os fluxos de gás de arraste, 9,0 ml/min, e do dióxido de enxofre,

7,0 ml/min, por um período de 12 horas de reação. A cada duas horas, o volume de dissulfeto de carbono produzido foi medido, e os demais produtos gasosos analisados por cromatografia gasosa. Ao final do ensaio mediu-se a massa de coque restante no reator, 4,50 g, determinando-se a conversão total do carbono (X) a produtos, igual a 0,74. O rendimento da reação foi determinado a cada duas horas, em função da conversão do dióxido de enxofre a dissulfeto de carbono. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas XIV e XV. A Figura 7 mostra um gráfico da produção de dissulfeto de carbono versus tempo, e a Figura 8 um gráfico de rendimento da reação versus tempo de reação. Um gráfico da composição dos gases versus tempo de reação, após a condensação do enxofre e dissulfeto de carbono, é mostrado na Figura 9.

Para as reações heterogêneas, e particularmente a redução do dióxido de enxofre sobre coque, o tempo de reação é uma importante variável no processo. A medida que a reação se processa, as partículas de carbono vão sendo consumidas, deixando atrás de si uma camada de cinza, ocasionando mudanças no mecanismo da reação.

Após duas horas de reação, verificou-se que o teor de CO atingiu um valor máximo, decrescendo em seguida (Figura 9). Por outro lado, os teores de CO₂ e COS, aumentaram com o tempo. Verificou-se, também que o volume de CS₂ produzido, aumentou com o tempo até dez horas de reação, permanecendo constante até o final do ensaio (Figura 7). Entretanto, o rendimento da reação aumentou com o tempo até quatro horas de reação, decrescendo em seguida (Figura 8) devido, provavelmente, à maior transformação do SO₂ em COS (Figura 9) após este período.

T A B E L A X I V

Produção de dissulfeto de carbono e rendimento em função do tempo de reação a 1110°C, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm), e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TEMPO (Horas)	VOLUME DE CS ₂ (ml)	RENDIMENTO (R)
2	0,65	0,56
4	1,40	0,61
6	1,80	0,52
8	2,30	0,50
10	2,60	0,45
12	2,60	0,38

T A B E L A X V

Composição dos gases em função do tempo de reação a 1110°C, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TEMPO (Horas)	GASES (% Molar)			
	CO ₂	H ₂ S	COS	CO
2	0,8	2,7	12,3	84,2
4	1,1	2,5	15,6	80,8
6	1,8	2,2	21,8	74,2
8	3,0	2,3	24,6	70,1
10	9,0	2,5	22,5	65,1
12	22,6	2,8	28,7	45,9

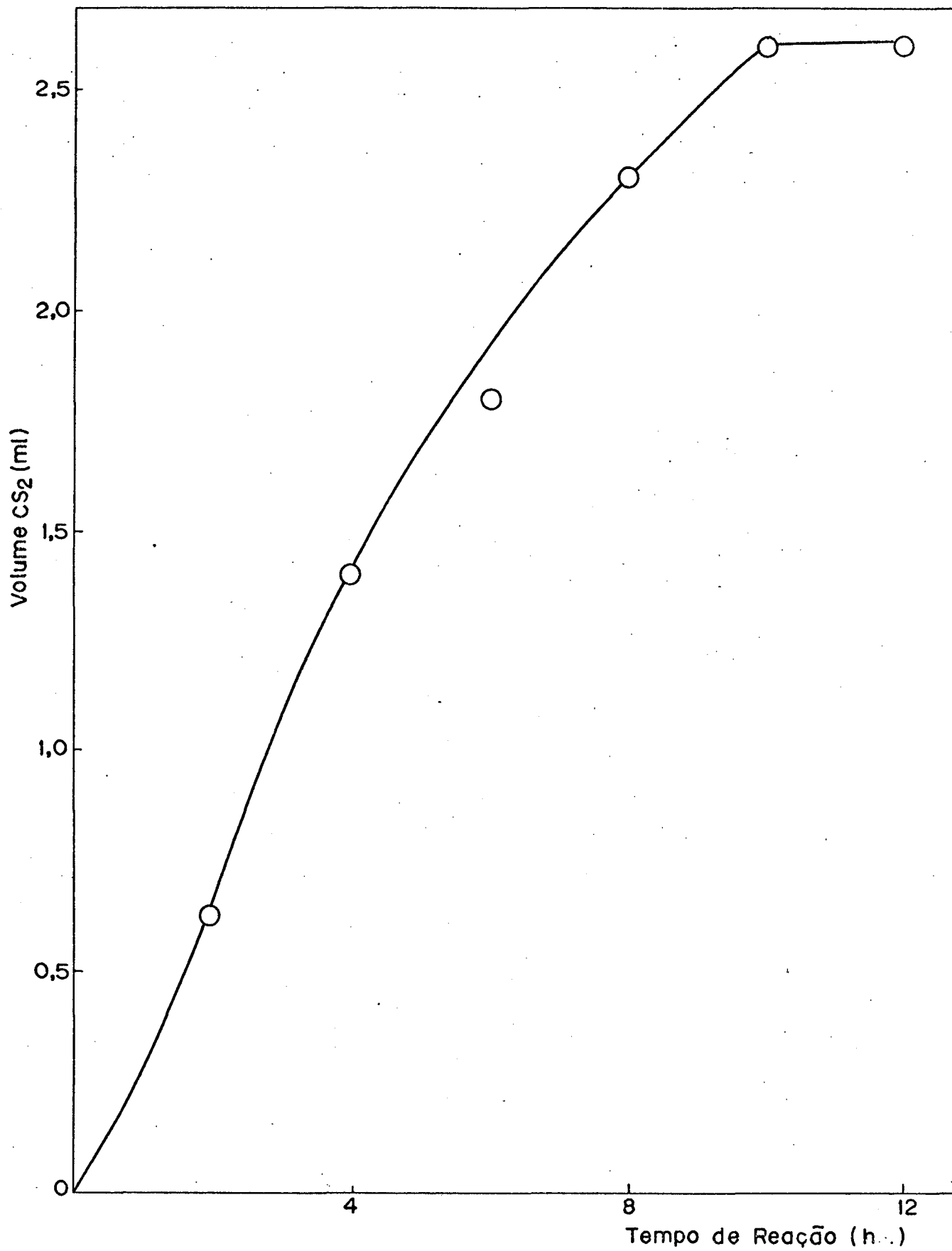


FIGURA 7 - Produção de CS_2 versus tempo de reação a 1110°C , para o coque CF-17.

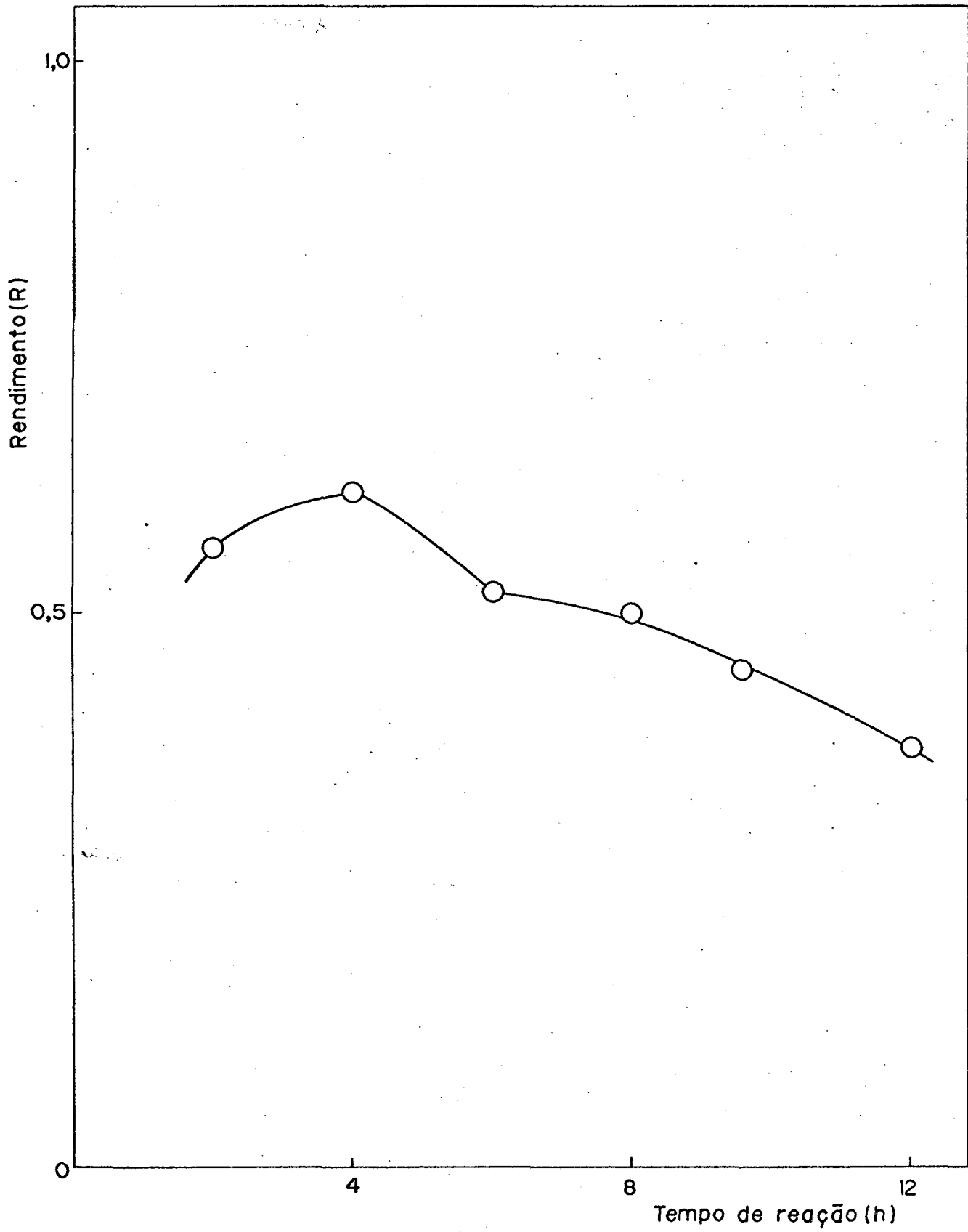


FIGURA 8 - Rendimento da reação do SO_2 sobre coque CF-17 versus tempo a 1110°C .

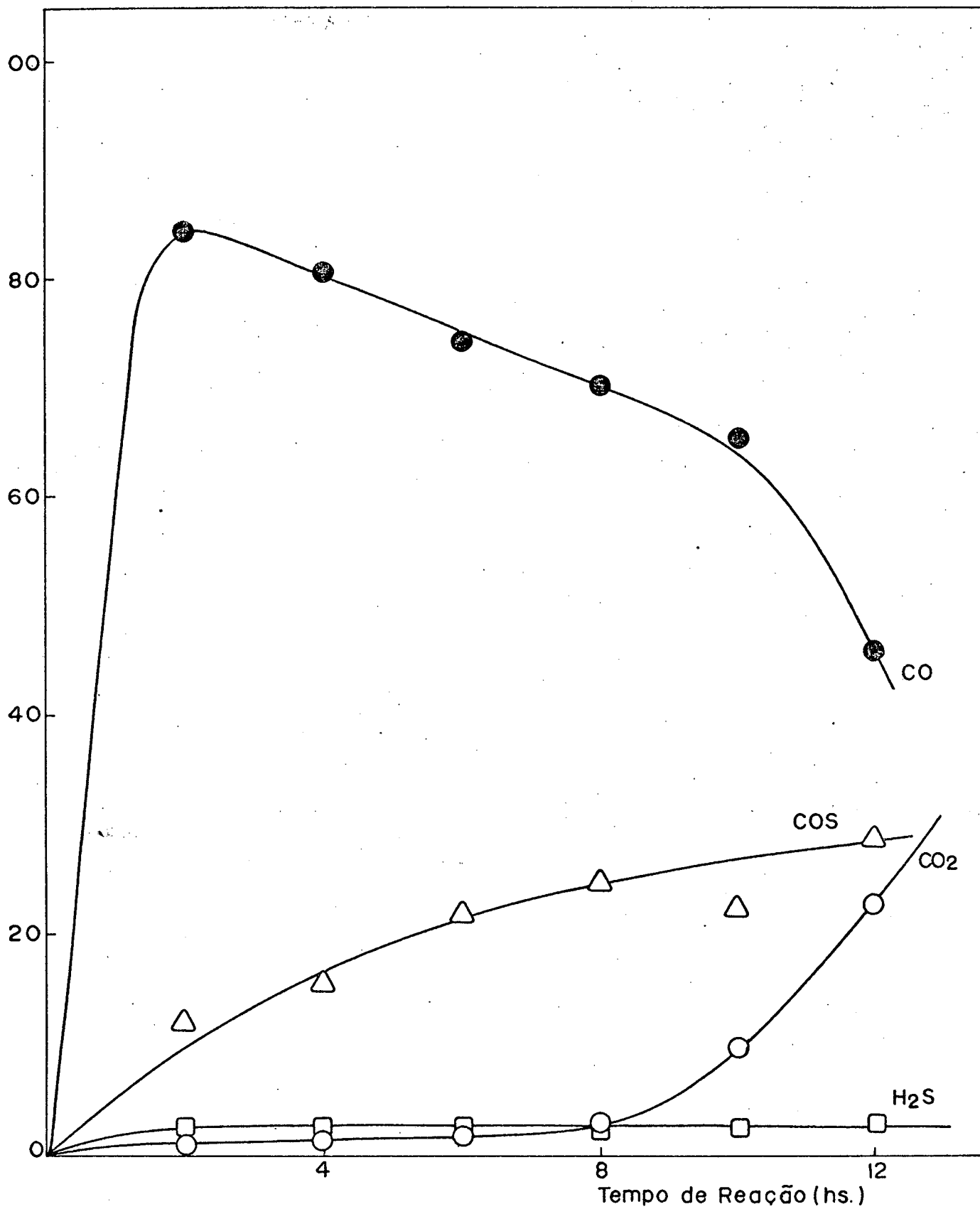
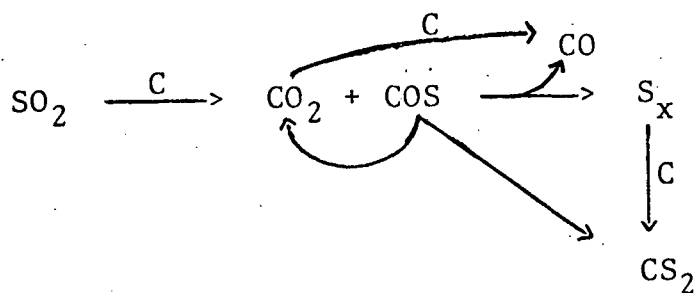


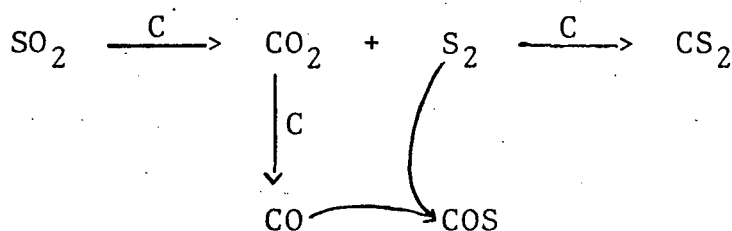
FIGURA 9 - Composição dos produtos gasosos versus tempo de reação do SO_2 sobre coque CF-17, a 1110°C .

do.

Segundo investigações realizadas por Siller ²⁴, a reação do SO_2 com uma fonte de carbono pode ser considerada com o seguinte mecanismo, já incluindo-se a modificação proposta por Owen ²⁷ de "desproporcionação" do COS a CS_2 e CO_2 :



Entretanto, Macák et al. ²⁵, em seus estudos propuseram que o SO_2 reage com uma fonte de carbono de acordo com o seguinte mecanismo:



A principal diferença entre os dois mecanismos é que, segundo Macák et al. ²⁵, o COS não é intermediário da reação e, portanto, o CS_2 seria formado somente pela reação de seus elementos:



Os resultados obtidos no presente estudo estão mais de acordo

com este mecanismo.

Os resultados obtidos sugerem que o CO_2 é um produto primário na redução do SO_2 com coque, e que o CO é formado através da reação de Boudouard:



Verifica-se pela Figura 9, que a diminuição do teor de CO com o tempo pode ser atribuída não só ao aumento do CO_2 pela diminuição da reação de Boudouard, mas também pela transformação do CO em COS pela reação com enxofre:



A medida que a reação entre o SO_2 e o coque se processa, tem-se uma frente móvel de reação que deixa atrás de si material convertido (cinza) em função do consumo de carbono do coque com o tempo. Por outro lado o fluxo de SO_2 durante o ensaio é constante.

Como consequência desses dois fatores, tem-se, com o tempo, uma diminuição da concentração de carbono com relação a concentração de enxofre, desfavorecendo principalmente a reação de formação do CS_2 (reação (3.1)). Em função disto, tem-se maior quantidade de enxofre para reagir com CO favorecendo a reação (3.4), o que, provavelmente, explicaria o aumento do teor de COS com o tempo (Figura 9).

A diminuição da reação de Boudouard com o tempo (Figura 9), também pode ser atribuída a diminuição da quantidade

de carbono no coque em função do seu consumo.

O hidrogênio presente no coque, em função da pequena quantidade de matéria volátil existente no mesmo, reage também com o enxofre para formar H_2S . A quantidade de H_2S formada é pequena, e permanece praticamente constante até o final do ensaio.

3.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REAÇÃO

A influência da temperatura na redução do dióxido de enxofre sobre coque, foi avaliada realizando-se ensaios a 950, 1110 e 1215°C. Escolheu-se como redutor o coque CF-17 (Tabela X) com granulometria -10 +16 mes-Tyler (1,68 a 1,00 mm). Mantiveram-se constantes os fluxos do gás de arraste, 9,0 ml/min, e do dióxido de enxofre, 7,0 ml/min, por um período de quatro horas de reação. Os resultados obtidos após este período são mostrados nas Tabelas XVI, XVII e XVIII. Um gráfico da produção de dissulfeto de carbono versus temperatura de reação é mostrado na Figura 10. A Figura 11 mostra um gráfico da composição dos gases versus temperatura de reação, após a condensação do enxofre e dissulfeto de carbono.

Para o estudo da influência da temperatura na redução do dióxido de enxofre sobre coque, foram considerados os resultados obtidos para cada ensaio após quatro horas de reação, onde o rendimento da mesma atingiu seu valor máximo.

Segundo investigações realizadas por Macák et al.²⁵, a redução do SO_2 ocorre na superfície do coque, e é provável

que esta superfície seja bloqueada por complexos de enxofre de superfície estáveis ao calor.

T A B E L A X V I

Produção de dissulfeto de carbono e rendimento da reação, em função da temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17 com granulometria -10 + 16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TEMPERATURA (°C)	VOLUME DE CS ₂ (ml)	RENDIMENTO (R)
950	0,40	0,17
1110	1,40	0,61
1215	1,40	0,61

T A B E L A X V I I

Conversão do carbono em função da temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TEMPERATURA (°C)	MASSA DE COQUE (g)		CONVERSÃO (X)
	(M ₀)	(M _i)	
950	11,84	10,08	0,14
1110	11,32	8,32	0,29
1215	11,96	9,25	0,24

T A B E L A X V I I I

Composição dos gases em função da temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17 com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TEMPERATURA (°C)	GASES (% Molar)			
	CO ₂	H ₂ S	COS	CO
950	19,1	4,5	35,8	40,5
1110	1,6	3,6	16,5	78,3
1215	0,5	2,2	8,5	88,8

Visto que o processo global de redução do SO₂ sobre coque é endotérmico ^{20,27}, a temperatura exerce forte influência nesta reação, pois a variação da energia livre padrão desta reação também diminui com o aumento da temperatura ²⁴.

Na Figura 11 verifica-se que com o aumento da temperatura, há uma sensível diminuição do teor de CO₂ e aumento do CO. Este fato foi observado por Macák et al. ²⁵. Estudos realizados por Rao et al. ³⁷, também mostram que o aumento da temperatura aumenta a velocidade da reação de Boudouard:



Verifica-se, na Figura 11, que a quantidade de COS que pode estar em equilíbrio com o CO e enxofre, diminui sensivelmente de 950 a 1215°C. Este fato contribui para um aumento do teor de CO nos produtos, e tem-se também mais enxofre disponível para reagir com o coque e formar CS₂.

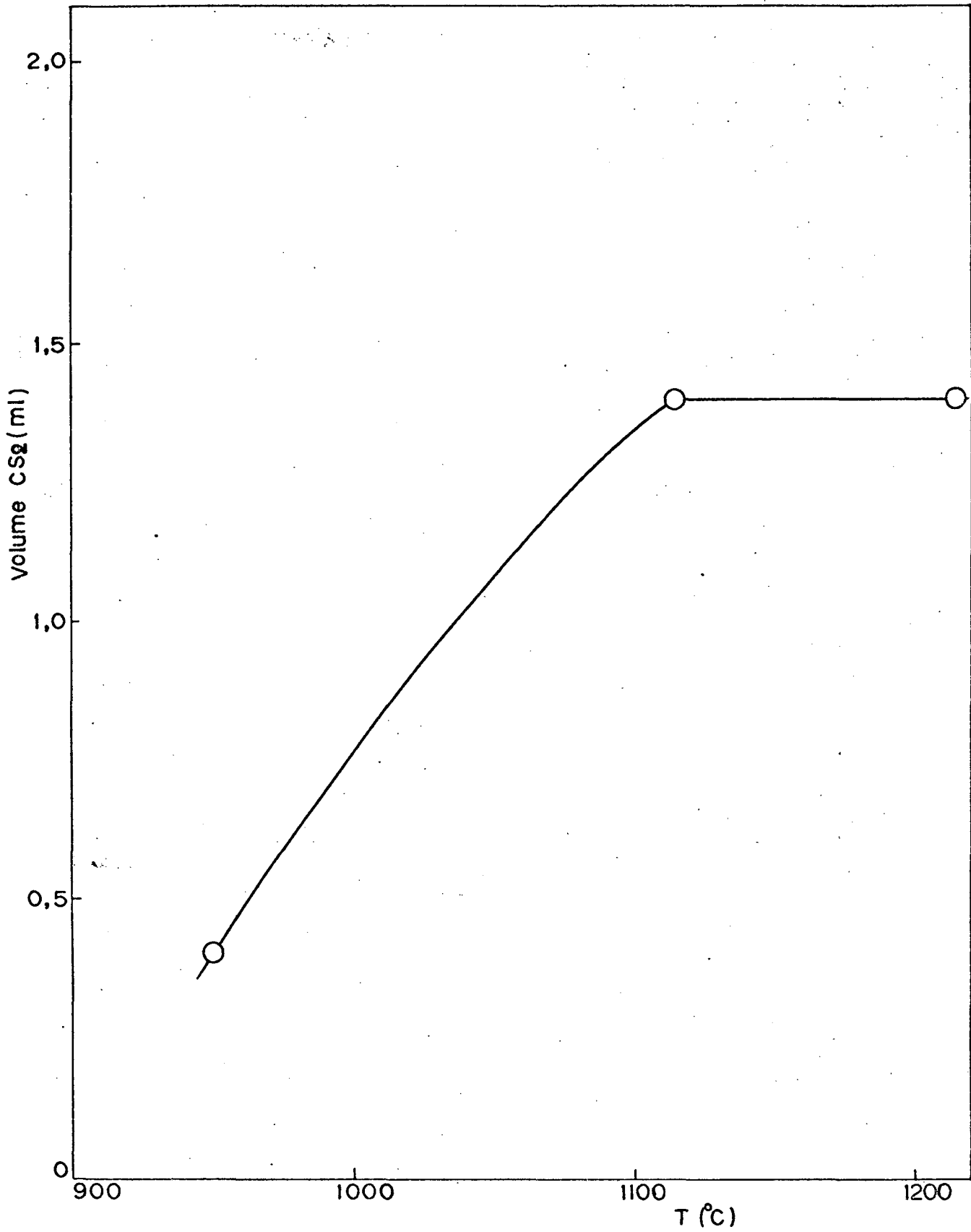


FIGURA 10 - Produção de dissulfeto de carbono versus temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17.

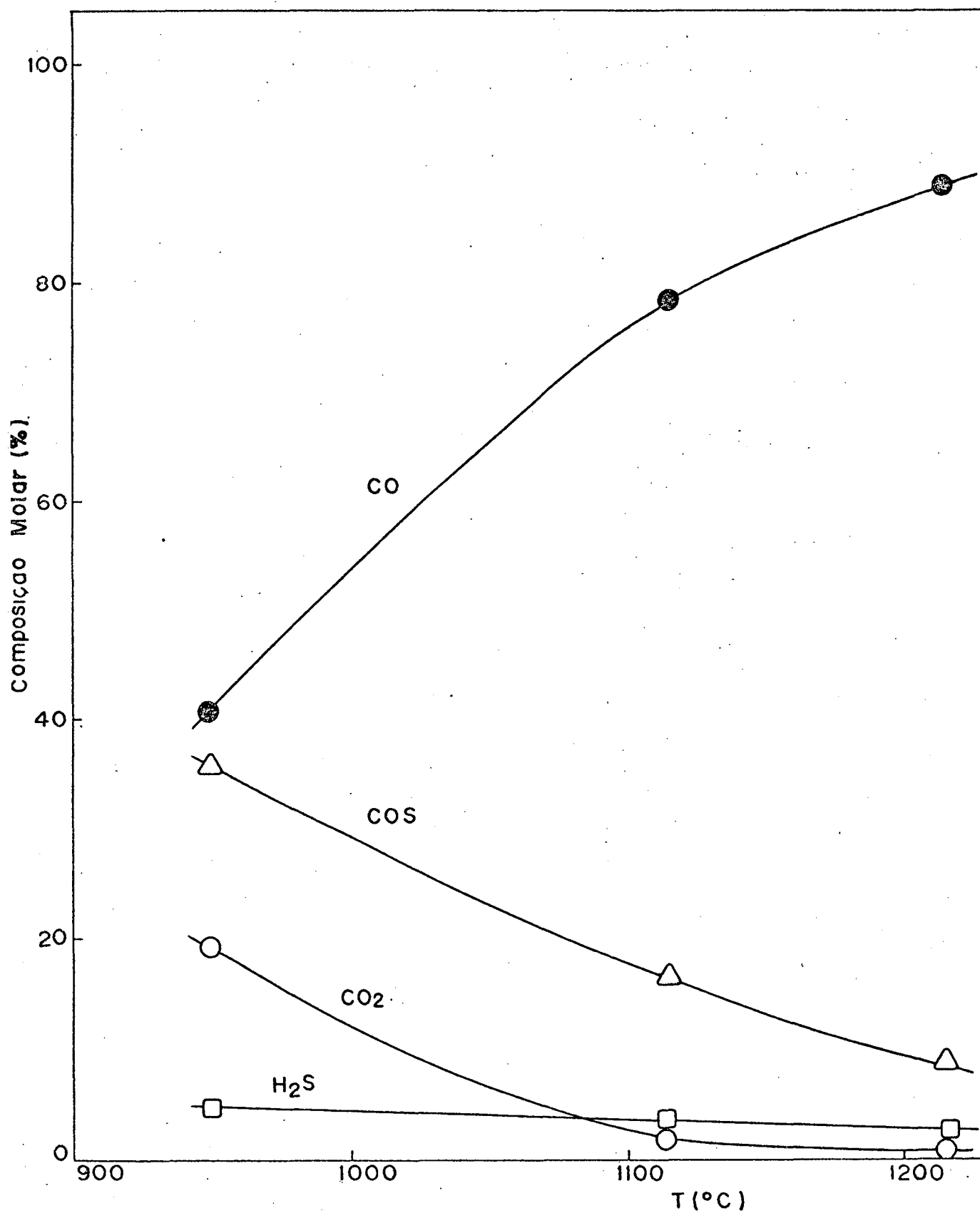


FIGURA 11 - Composição dos produtos gasosos versus temperatura, após quatro horas de reação, para o coque CF-17.

A Tabela XIX mostra os cálculos realizados por Lepsoe ²⁶, para a constante de equilíbrio e a composição de equilíbrio da reação:



Segundo Lepsoe ²³, a quantidade de COS presente nos produtos, é resultante da extrema rapidez da reação(3.4), a qual é exotérmica e tem lugar durante o resfriamento dos gases. Os resultados obtidos (Figura 11) parecem estar de acordo com a afirmação de Lepsoe, pois verificou-se uma diminuição do teor de COS com o aumento da temperatura.

T A B E L A X I X

Equilíbrio da reação (3.4) em função da temperatura ²⁶.

TEMPERATURA (°C)	K	CO	S ₂	COS
350	1905	0,020	0,0004	0,980
500	58,0	0,096	0,028	0,865
600	11,0	0,190	0,088	0,720
700	2,90	0,370	0,178	0,450
800	1,00	0,504	0,248	0,248
1000	0,16	0,605	0,305	0,0527
1200	0,04	0,664	0,310	0,0134

De acordo com os dados da Tabela XVI, verifica-se que o rendimento da reação entre o SO_2 e coque, aumentou com a temperatura até 1110°C , porém, obteve-se o mesmo valor a 1215°C . A conversão do carbono também aumentou com a temperatura até 1110°C , diminuindo a 1215°C (Tabela XVII).

Cálculos realizados por Siller²⁴ (Tabela XX) mostram que tanto a constante de equilíbrio (K_p) como a composição de equilíbrio na reação:



diminuem com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, a estabilidade térmica do CS_2 .

T A B E L A X X

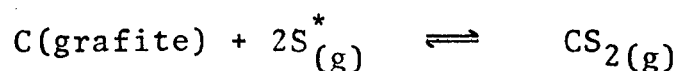
Estabilidade térmica do CS_2 ²⁴.

TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	K_p	$100\% \text{CS}_2$ S_2	(inicial) CS_2
600	14,339	6,5	93,5
700	11,995	7,7	92,3
800	10,370	8,8	91,2
900	9,2043	9,8	90,2
1000	8,3052	10,7	89,3
1110	7,5901	11,6	88,4
1200	7,0102	12,5	87,5

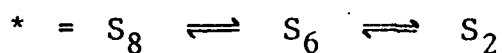
Em função da pequena variação destes parâmetros, Siller²⁴ concluiu que o CS₂ é termicamente estável nesta faixa de temperatura. Os cálculos teóricos realizados por Stull³⁸ para o equilíbrio da mesma reação (3.2), mostram que o logaritmo da constante de equilíbrio (log₁₀ K) como a variação da energia livre (ΔG_R^0), aumentam com a temperatura até 727°C decrescendo em seguida. Segundo Stull³⁸, a formação de CS₂ a partir desta reação atinge um máximo na faixa de 750°C, decrescendo lentamente com o aumento da temperatura. A Tabela XXI mostra os dados obtidos por Stull.

T A B E L A X X I

Dados do equilíbrio para a reação:



TEMPERATURA (°C)	ΔG_R^0 cal/Gfw	log ₁₀ K	S* atm.	CS ₂ atm.
127	+11.561	-6,3171	1,000	0,000
327	+ 4.442	-1,6181	0,976	0,024
527	- 2.079	0,5680	0,213	0,787
727	- 4.074	1,0216	0,087	0,913
927	- 5.197	0,9465	0,102	0,898
1127	- 5.594	0,8733	0,118	0,882
1227	- 5.774	0,8413	0,126	0,874



Embora tenha-se trabalhado em condições diferentes e obtido resultados também diferentes (Figuras 10 e 11) de Siller²⁴ e Stull³⁸, verifica-se que entre 1110 e 1215°C o equilíbrio da reação (3.2) pouco se altera considerando-se que se obteve, praticamente, a mesma quantidade de CS₂ nestas duas temperaturas. Este fato, provavelmente, acarretaria um aumento na produção de enxofre, já que a conversão do SO₂ a produtos também foi de 100 % para as três faixas de temperatura estudadas e houve uma diminuição na formação de gases sulfurosos (Tabela XIV). Este enxofre em pequena quantidade, possivelmente estaria retido nas paredes mais frias da linha de reação e no primeiro fracionador (trap), não sendo possível determiná-lo quantitativamente. Observou-se apenas, que o CS₂ produzido a 1215°C, apresentava uma coloração amarelada devido a solubilização do enxofre no CS₂. Esta contaminação pode ser atribuída a um problema de retenção do enxofre no primeiro fracionador (trap). O CS₂ produzido a 1110°C, apresentava-se bastante límpido. O pequeno teor de H₂S produzido permaneceu praticamente constante com o aumento da temperatura (Figura 11).

3.4 - INFLUÊNCIA DA FONTE DE CARBONO UTILIZADA NA REAÇÃO

Comparou-se, inicialmente, a influência dos coques CF-11, CF-14 e CF-17 (Tabela X), com granulometrias de -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm), na redução do dióxido de enxofre a temperatura de 1110°C. Mantiveram-se constante, nos três ensaios, os fluxos de gás de arraste, 9,0 ml/min, e do dióxido

de enxofre, 7,0 ml/min, por um período de quatro horas de reação. Os resultados obtidos após este período são mostrados nas Tabelas XXII, XXIII e XXIV. Um gráfico da produção de dissulfeto de carbono versus tipo de coque é mostrado na Figura 12. A Figura 13 mostra um gráfico da composição dos gases versus tipo de coque, após a condensação do enxofre e dissulfeto de carbono.

T A B E L A X X I I

Produção de dissulfeto de carbono e rendimento da reação a 1110°C, em função do tipo de coque utilizado, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm), após quatro horas de reação e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TIPO DE COQUE	VOLUME DE CS ₂ (ml)	RENDIMENTO (R)
CF-11	1,0	0,43
CF-14	1,0	0,43
CF-17	1,4	0,61

T A B E L A X X I I I

Conversão do carbono a 1110°C, para os três tipos de coque, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm), após quatro horas de reação e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TIPO DE COQUE	MASSA DE COQUE (g)		CONVERSÃO (X)
	(M ₀)	(M ₁)	
CF-11	11,94	9,30	0,22
CF-14	11,99	9,20	0,23
CF-17	11,32	8,32	0,29

T A B E L A X X I V

Composição dos gases em função do tipo de coque utilizado com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) , a 1110°C, após quatro horas de reação e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

TIPO DE COQUE	GASES (% Molar)			
	CO ₂	H ₂ S	COS	CO
CF-11	2,0	3,4	18,4	76,2
CF-14	2,5	2,2	20,8	74,5
CF-17	1,6	3,6	16,5	78,3

A partir dos dados obtidos, não foi possível verificar a reatividade dos três tipos de coque, em função de suas características físicas e químicas. Entretanto, foi possível avaliar a influência dos mesmos no rendimento da reação. Segundo Lepsoe ²³, a quantidade e a composição da matéria mineral do coque, exercem forte influência na sua reatividade.

Peralba et al. ³⁹ verificaram uma tendência de aumento da reatividade de um carvão com o aumento do teor de cinzas.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que para o pequeno aumento do teor de cinzas entre os coques CF-11 e CF-14, aproximadamente 2,0 % não houve variação no rendimento da reação (Tabela XXII). Observou-se apenas um aumento de 1,0 % na conversão do carbono entre os coques CF-11 e CF-14 (Tabela XXIII), significando maior consumo de coque para um mesmo rendimento. Com isso verificou-se uma pequena variação na composição dos gases resultantes (Tabela XXIV) ,

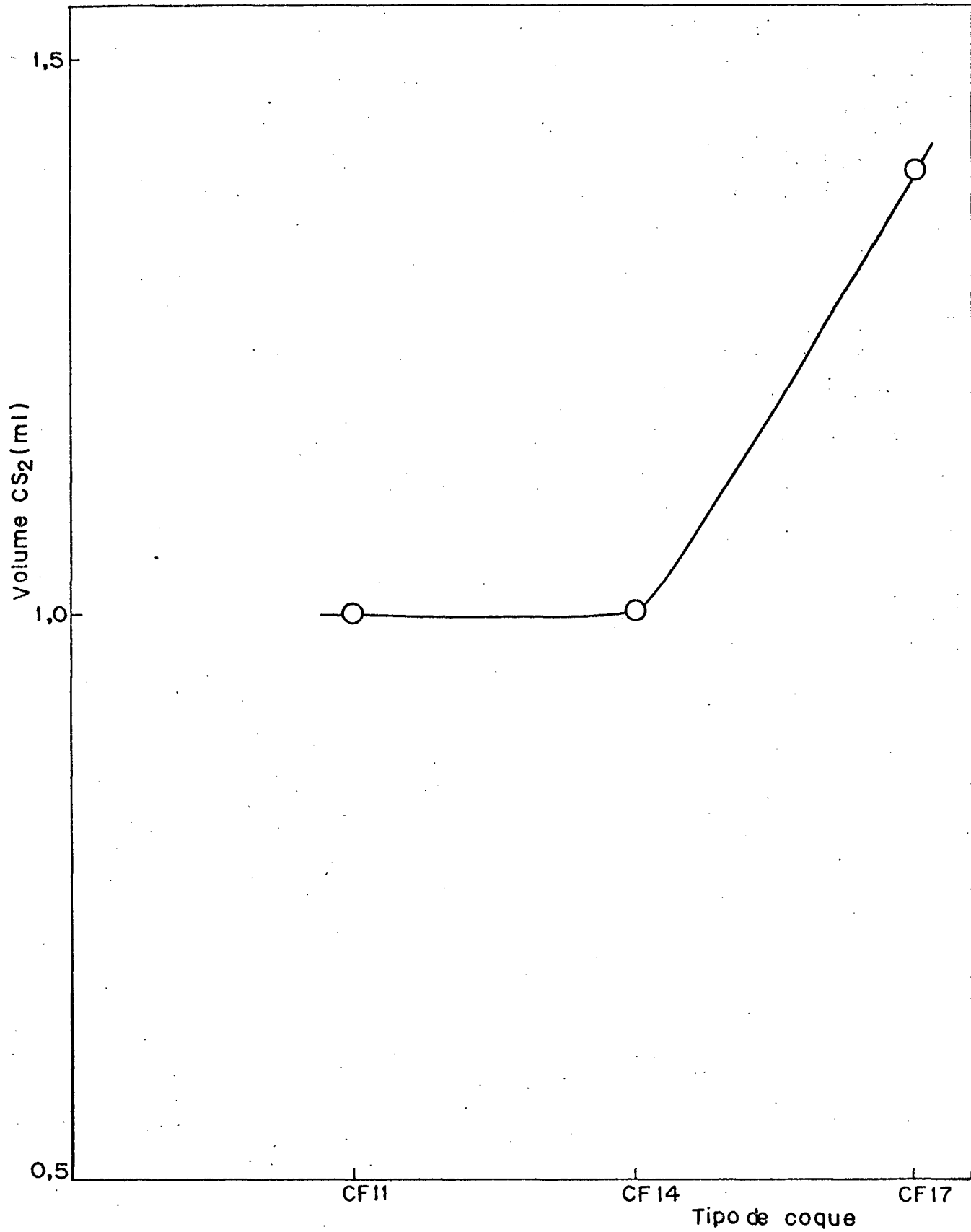


FIGURA 12 - Produção de dissulfeto de carbono versus tipo de coque utilizado, após quatro horas de reação a 1110°C.

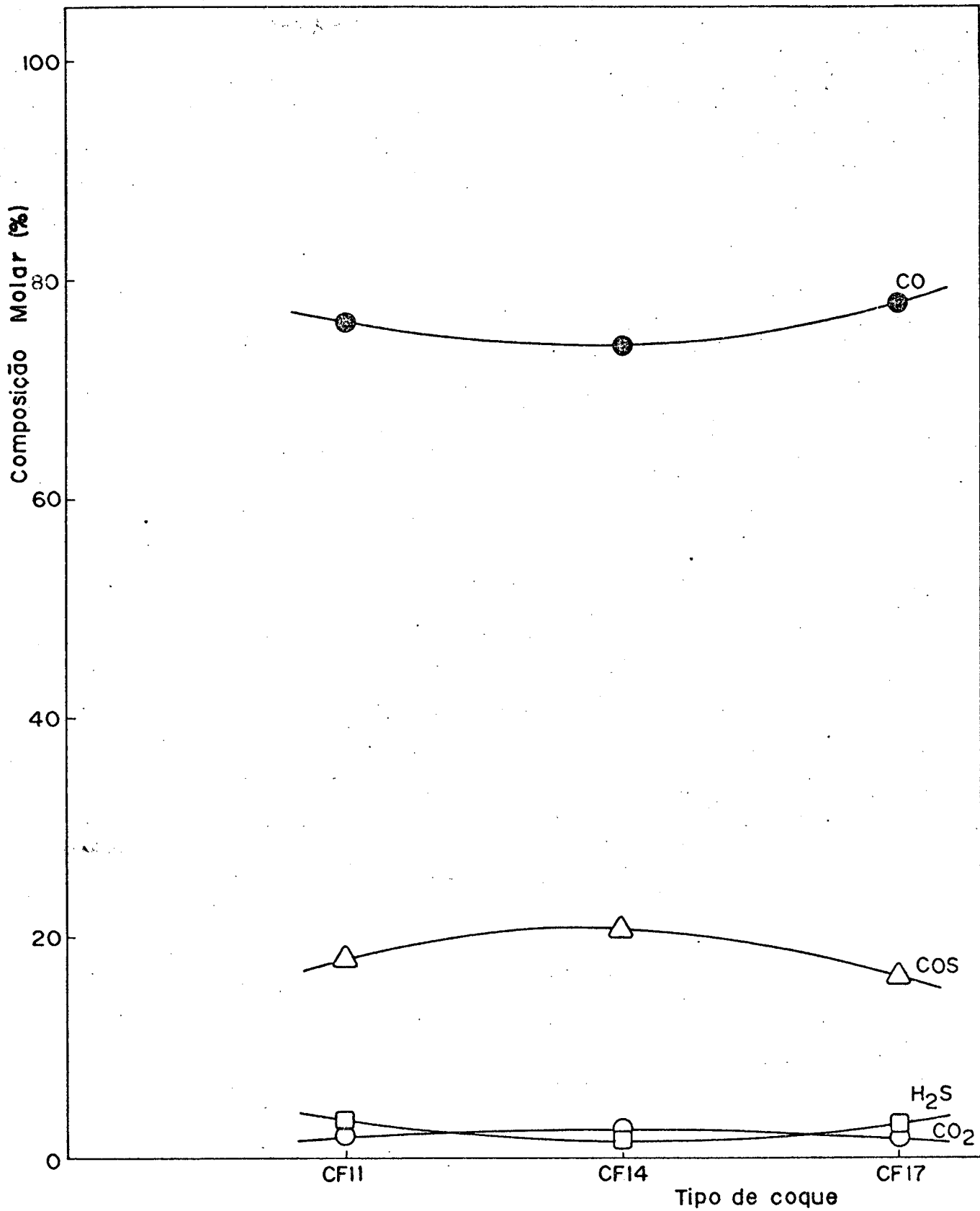


FIGURA 13 - Composição dos produtos gasosos versus tipo de coque, após quatro horas de reação a 1110°C.

aumentando os teores de COS e CO₂ com diminuição dos teores de CO e H₂S (Figura 13). O coque CF-17 possui 4,5 % de cinzas a mais que o coque CF-14. Entretanto, houve um aumento de 17 % no rendimento da reação, 40 % no volume de CS₂ produzido (Tabela XXII) e um aumento de apenas 6,0 % na conversão do carbono (Tabela XXIII). Verificou-se também uma pequena variação na composição dos gases resultantes, conforme Figura 13. Segundo Macák et al.²⁵, a redução do SO₂ com coque, ocorre inicialmente, na superfície do carbono e também na superfície externa do mineral. Neste processo, as substâncias como Fe₂O₃, CaO, que compõem a matéria mineral do coque, são transportadas de oxigênio, influenciando na redução do SO₂.

Os resultados sugerem que não só a quantidade, mas também a composição da matéria mineral existente no coque, exercem influência no rendimento da reação, bem como no mecanismo da mesma, favorecendo a reação:



Desta forma, verifica-se que, como redutor, o coque CF-17 apresenta melhor seletividade para produção de dissulfeto de carbono na redução do SO₂. Além do melhor rendimento da reação, obteve-se os menores teores de COS e CO₂, um desejável aumento de CO, que é um gás combustível, e um pequeno acréscimo do teor de H₂S (Tabela XXIV).

Posteriormente, realizou-se um ensaio nas mesmas condições, usando carvão vegetal com granulometria de -16 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm). Devido à baixa densidade do car

vão vegetal em relação ao coque, o reator foi carregado com uma massa inicial (M_0) de 3,01 g. A massa final (M_1) de carvão vegetal, após quatro horas de reação, foi de 1,42 g, determinando-se, então, a conversão do carbono, $X = 0,49$. Foi produzido 1,35 ml de CS_2 , obtendo-se um rendimento de reação, $R = 0,59$. Comparando-se com coque CF-17, o rendimento com carvão vegetal foi pouco menor, porém sua conversão foi 20,0% maior. A Tabela XXV mostra a composição dos gases em função do tempo de reação, e a Figura 14, o gráfico correspondente.

T A B E L A X X V

Composição dos gases em função do tempo de reação a $1110^\circ C$ para o carvão vegetal, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm) e fluxo de SO_2 de 7,0 ml/min.

TEMPO DE REAÇÃO (Horas)	GASES (% Molar)			
	CO_2	H_2S	COS	CO
1	0,4	1,3	6,9	91,4
2	0,5	0,9	7,1	91,5
3	0,5	0,9	7,7	90,9
4	0,4	0,8	8,1	90,7

Com relação a composição dos gases após quatro horas de reação para o carvão vegetal (Tabela XXV), verifica-se um teor maior de CO , e praticamente a metade dos teores de CO_2 , H_2S e COS , em relação aos três tipos de coque (CF-11, CF-14 e CF-17). Durante todo o ensaio não detectou-se SO_2 nos produtos.

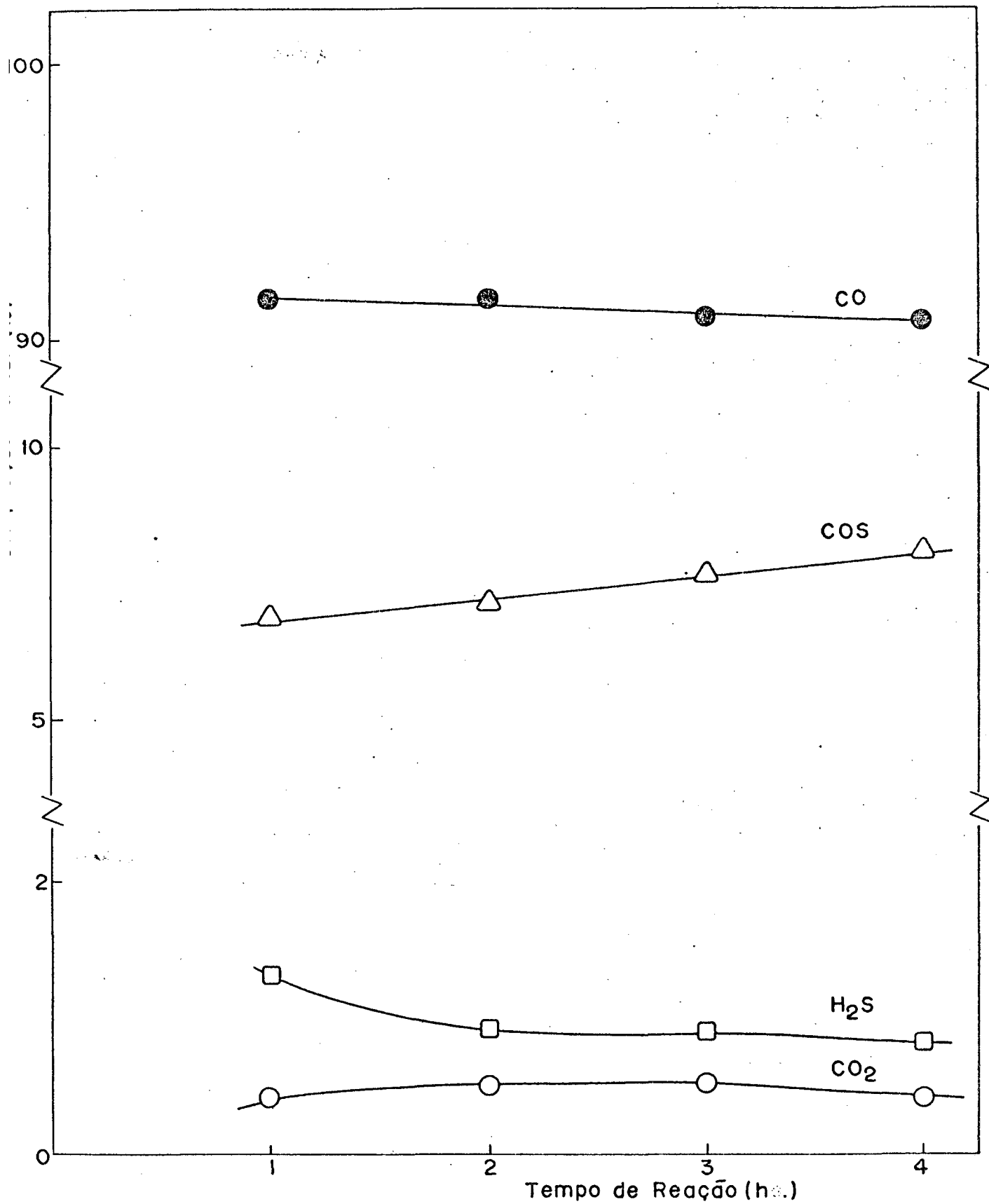


FIGURA 14 - Composição dos produtos gasosos versus tempo de reação a 1110°C, para o carvão vegetal.

A partir dos diferentes resultados obtidos, é possível verificar-se que a fonte de carbono tem um importante papel na redução do SO_2 , e a diferença na sua estrutura e composição química, influem na produção de CS_2 e na composição dos demais produtos gasosos.

3.5 - INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO COQUE NA REAÇÃO

Para avaliação da influência da granulometria do coque na redução do dióxido de enxofre, uma amostra de coque CF-17 (Tabela X), foi britada em um britador de mandíbula. Posteriormente, a amostra britada foi passada através de peneiras com malhas de diferentes tamanhos. Dentre as frações separadas escolheram-se três, cada uma dentro de uma faixa granulométrica, as quais são mostradas na Tabela XXVI. Os três ensaios foram realizados a 1110°C , mantendo-se constante os fluxos de gás de arraste, 9,0 ml/min, e do dióxido de enxofre, 7,0 ml/min, por um período de quatro horas de reação. Os resultados obtidos após quatro horas de reação são mostrados nas Tabelas XXVI, XXVII e XXVIII. A Figura 15 mostra um gráfico da produção de dissulfeto de carbono versus granulometria do coque. Um gráfico da composição dos gases versus granulometria, após a condensação do enxofre e do dissulfeto de carbono, é mostrado na Figura 16.

Deve-se considerar, inicialmente, o fato de que a distribuição da matéria mineral no coque não é homogênea. Portanto, existem frações do coque que são mais friáveis que as outras. Após a britagem do coque, tem-se as frações de maior

T A B E L A X X V I

Produção de dissulfeto de carbono e rendimento, em função da granulometria do coque CF-17, a 1110°C, com fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

GRANULOMETRIA (mm)	(mesh)	VOLUME DE CS ₂ (ml)	RENDIMENTO (R)
0,84 a 0,05	-20 +32	0,9	0,39
1,00 a 0,84	-16 +20	1,0	0,43
1,68 a 1,00	-10 +16	1,4	0,61

T A B E L A X X V I I

Conversão do carbono a produtos em função da granulometria para o coque CF-17, após quatro horas de reação, a 1110°C, com fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

GRANULOMETRIA (mm)	(mesh)	MASSA DE COQUE (g)		CONVERSÃO (X)
		(M ₀)	(M ₁)	
0,84 a 0,50	-20 +32	11,82	9,80	0,17
1,00 a 0,84	-16 +20	11,82	9,65	0,18
1,68 a 1,00	-10 +16	11,32	8,32	0,29

T A B E L A X X V I I I

Composição dos gases em função da granulometria do coque CF - 17, a 1110°C, com fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min.

GRANULOMETRIA		GASES (% Molar)			
(mm)	(mesh)	CO ₂	H ₂ S	COS	CO
0,84 a 0,50	-20 +32	0,7	2,2	11,1	86,0
1,00 a 0,84	-16 +20	0,8	2,2	13,3	83,7
1,68 a 1,00	-10 +16	1,6	3,6	16,5	78,3

teor de matéria mineral, e as frações de menor granulometria com menor teor de matéria mineral ⁴⁰, além da variação em sua composição. Observou-se que para menor granulometria obtiveram-se menores teores de CO, H₂S e, principalmente, CS₂. Embora não se tenha determinado quantitativamente o teor de enxofre, é provável que tenha havido um aumento do mesmo, já que a conversão do SO₂ a produtos foi de 100 % .

Para maior granulometria, obteve-se maior rendimento da reação (Tabela XXVI) e também maior conversão (Tabela XXVII). Este aumento foi mais sensível para faixas granulométricas maiores, onde o teor de cinzas do coque é maior, e provavelmente maior variação na sua estrutura. Observa-se através das Figuras 15 e 16, que o coque com maior granulometria favorece não só a formação de COS e H₂S, mas, principalmente, a reação de formação do CS₂, o que resulta em maior rendimento da reação e maior conversão do carbono. O aumento de granulometria desfavorece a reação de Boudouard (Tabela XXVIII) , conforme também foi verificado por Peralba et al. ³⁹.

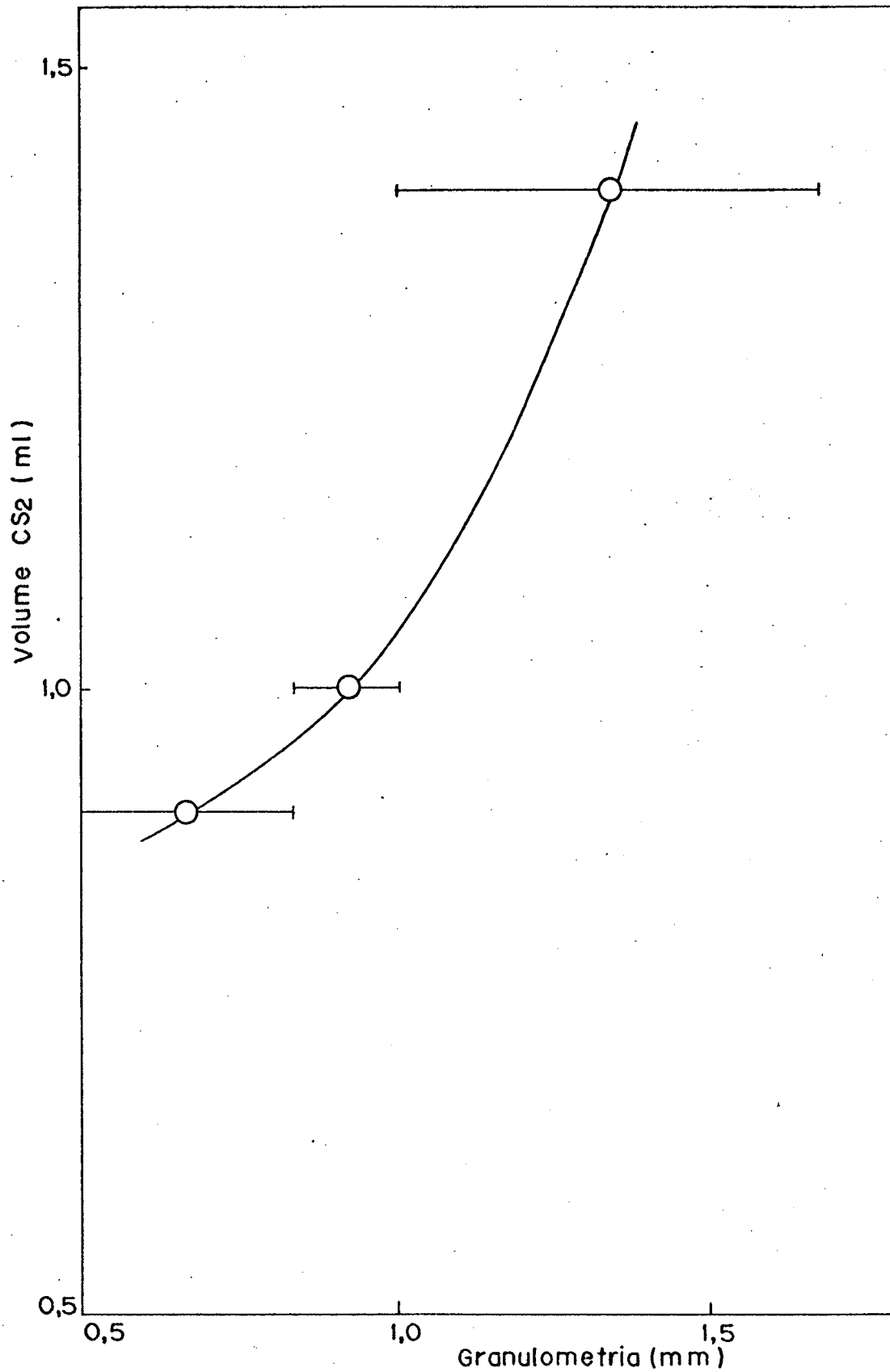


FIGURA 15 - Produção de dissulfeto de carbono versus granulometria, após quatro horas de reação, para o coque CF-17, a 1110°C.

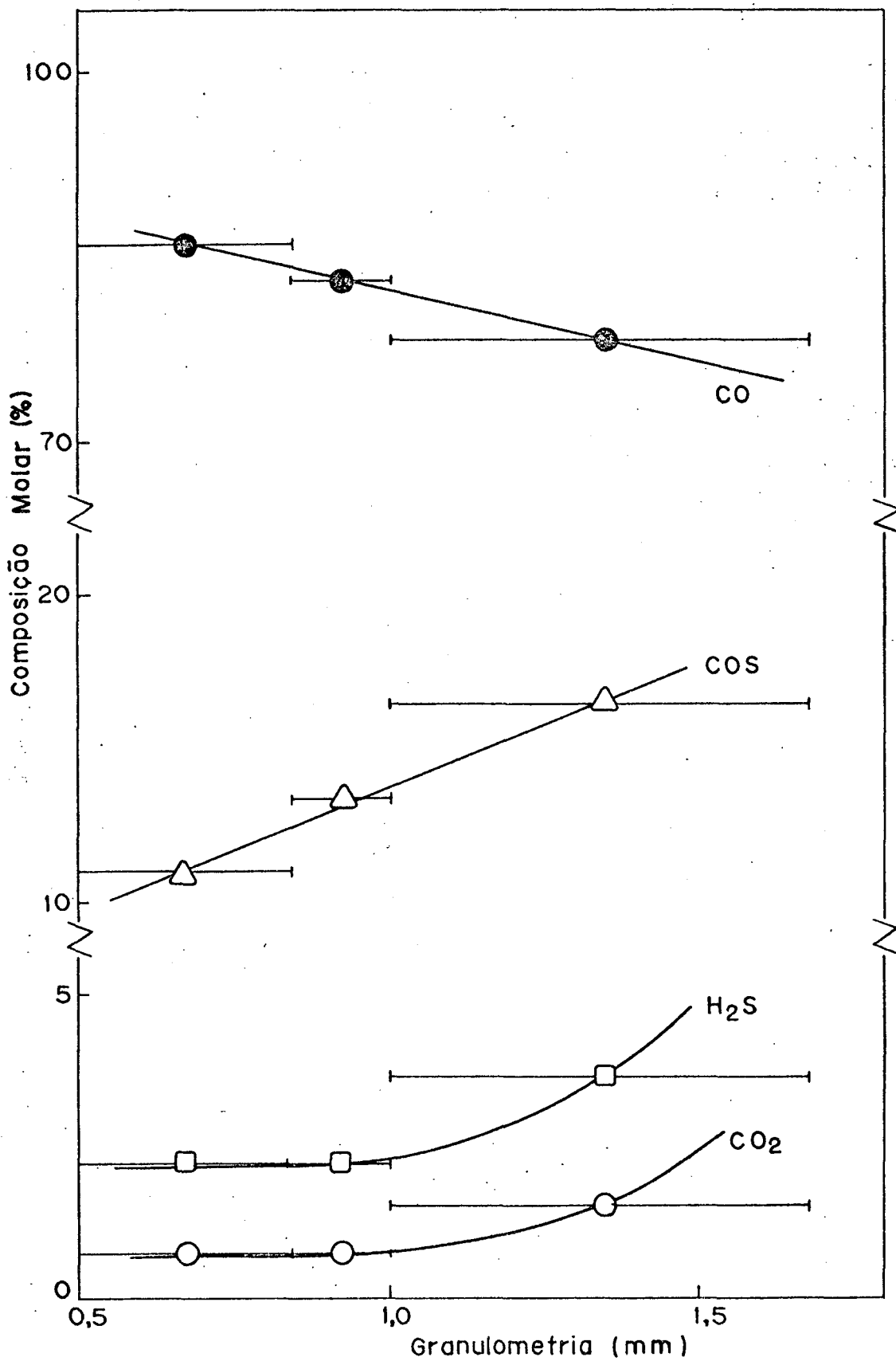


FIGURA 16 - Composição dos produtos gasosos versus granulometria, após quatro horas de reação, para o coque CF-17, a 1110°C.

3.6 - INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE SO₂ NA REAÇÃO

Realizou-se um ensaio a 1110^oC, utilizando-se como redutor, 7,20 g de coque CF-17 (Tabela X), com granulometria de -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm). Manteve-se constante o fluxo do gás de arraste, 9,0 ml/min, por um período de quatro horas, variando-se o fluxo do dióxido de enxofre. Durante as duas primeiras horas de reação, manteve-se constante um fluxo de 7,0 ml/min de SO₂. Em seguida, aumentou-se o fluxo de SO₂ para 21,0 ml/min, mantendo-o constante durante uma hora. Posteriormente, o fluxo de SO₂ foi aumentado para 46 ml/min, mantendo-o constante por mais uma hora. Ao final de cada período, media-se o volume de dissulfeto de carbono produzido e fazia-se a análise dos gases resultantes. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas XXIX e XXX.

A Figura 17 mostra um gráfico da composição dos gases versus variação do fluxo de SO₂. Em todas as análises dos gases resultantes, não detectou-se SO₂, significando que o mesmo reagiu totalmente.

T A B E L A X X I X

Produção de dissulfeto de carbono e rendimento da reação em função da variação do fluxo de SO₂ a 1110^oC, para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).

FLUXO (ml/min)		VOLUME DE CS ₂ (ml)	RENDIMENTO (R)
SO ₂	N ₂		
7,0	9,0	0,35	0,30
21,0	9,0	0,45	0,10
46,0	9,0	0,50	0,03

T A B E L A X X X

Composição dos gases em função da variação do fluxo de SO_2 a 1110°C , para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).

FLUXO (ml/min)		GASES (% Molar)			
SO_2	N_2	CO_2	H_2S	COS	CO
7,0	9,0	1,1	4,5	20,6	73,8
21,0	9,0	4,5	3,0	35,4	57,1
46,0	9,0	14,4	2,3	47,0	36,3

Aumentando-se o fluxo de SO_2 , diminui-se a disponibilidade de calor para a reação. Considerando-se que o processo global de redução do SO_2 sobre coque é endotérmico ²³, este fato parece ter contribuído, principalmente, para a diminuição do rendimento da reação, conforme verifica-se na Tabela XXIX. Os resultados aqui obtidos concordam bem com a dependência da temperatura. Verificou-se durante o ensaio, que para o fluxo de SO_2 de 46 ml/min, a formação de vapores de enxofre foi bastante alta, e aumentou também, o teor de COS (Figura 17). Verificou-se também que o teor de CO_2 aumentou e o de CO diminuiu (Figura 17). Estes fatos sugerem que o enxofre e o CO_2 são os produtos primários da reação como propostos por Macák et al. ²⁵.

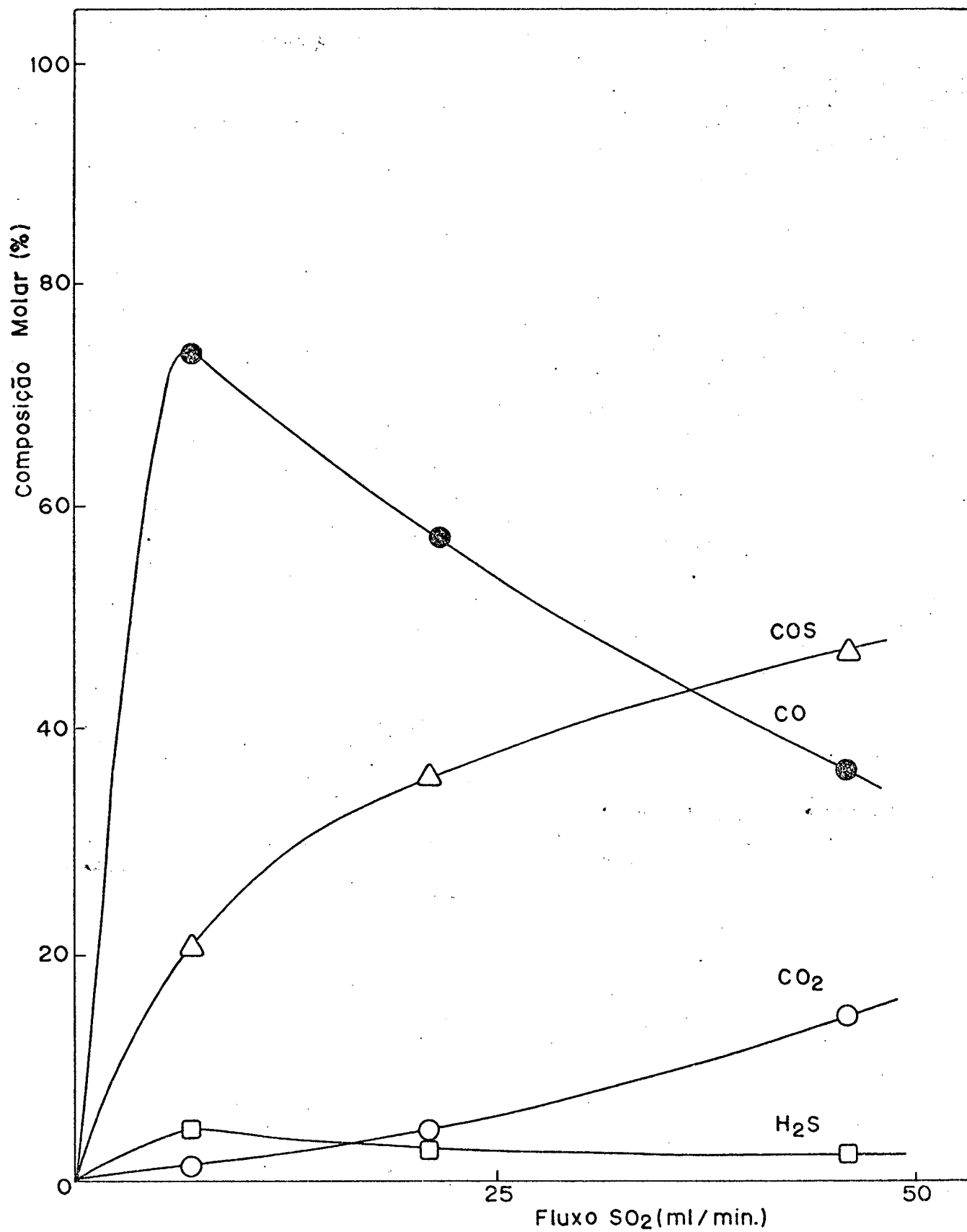


FIGURA 17 - Composição dos produtos gasosos versus variação do fluxo de SO₂ a 1110°C, para o coque CF-17.

3.7 - INFLUÊNCIA DA ALTURA DO LEITO DE COQUE

Para avaliar-se a influência da altura do leito de coque na redução do SO_2 , aproveitou-se os resultados de três ensaios realizados a 1110°C . Em todos os ensaios utilizou-se coque CF-17 (Tabela X), com granulometria de -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm). Variando-se a massa de coque no reator, varia-se também a altura do leito e conseqüentemente o volume do mesmo. As massas de coque utilizadas foram de 1,50 g, 7,20 g e 11,32 g, correspondendo às alturas do leito de 1,3 cm, 5,0 cm e 9,0 cm, respectivamente. Mantiveram-se constantes os fluxos do gás de arraste, 9,0 ml/min, e do dióxido de enxofre, 7,0 ml/min, por um período de duas horas de reação. Os resultados obtidos após este período são mostrados nas Tabelas XXXI e XXXII. A Figura 18 mostra um gráfico da composição dos gases versus altura do leito, após a condensação de enxofre e CS_2 . Para a altura do leito de 1,3 cm, não determinou-se o rendimento da reação, porque o volume de dissulfeto de carbono produzido, 0,4 ml, havia sido medido somente após quatro horas de reação.

Embora não tenha sido determinado o rendimento da reação para a altura do leito de coque de 1,3 cm, verificou-se que o rendimento aumentou para maior quantidade de coque no reator. A medida que o SO_2 é reduzido tem-se uma frente móvel de reação, que deixa atrás de si material convertido. Num dado instante, após duas horas de reação, por exemplo, tem-se a mesma frente móvel de reação para os três casos. Entretanto, quanto maior a altura do leito de coque tem-se maior quantidade de material não convertido (carbono) na parte superior da frente móvel.

Considerando-se que para os três leitos de coque o fluxo de SO_2 é o mesmo, 7,0 ml/min, a quantidade de carbono disponível para reagir com a mesma quantidade de enxofre formada e formar CS_2 , é menor para a menor altura do leito de coque, já que a conversão do SO_2 a produtos foi de 100 % nos três casos. Outro fator que deve ser considerado é que para menor altura do leito de coque, o tempo de contato dos reagentes também é menor. Como não verificou-se, para os três leitos em estudo, alteração na quantidade de enxofre formada (sempre desprezível), sugere-se que para o leito de menor altura o enxofre que não reagiu com o carbono para formar CS_2 , teria, possivelmente, reagido com o CO para formar COS durante o resfriamento dos gases conforme proposto por Lepsoe²³. Isto justificaria a maior quantidade de COS formado no leito de menor altura (Figura 18). Desta forma, e de acordo com os resultados obtidos, a maior quantidade de coque no reator favorece, principalmente, a formação de dissulfeto de carbono (Tabela XXXI) e também a reação de Boudouard (Tabela XXXII). Verificou-se ainda um pequeno aumento no teor de H_2S (Figura 18).

T A B E L A X X X I

Produção de dissulfeto de carbono e rendimento em função da altura do leito de coque, após duas horas de reação a 1110°C e fluxo de SO_2 de 7,0 ml/min para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).

ALTURA DO LEITO (cm)	VOLUME DE CS_2 (ml)	RENDIMENTO (R)
5,0	0,35	0,30
9,0	0,65	0,56

T A B E L A X X X I I

Composição dos gases em função da altura do leito de coque , após duas horas de reação a 1110°C, e fluxo de SO₂ de 7,0 ml/min, para o coque CF-17, com granulometria -10 +16 mesh-Tyler (1,68 a 1,00 mm).

ALTURA DO LEITO (cm)	GASES (% Molar)			
	CO ₂	H ₂ S	COS	CO
1,3	27,9	3,1	47,0	20,3
5,0	1,1	4,5	20,6	73,8
9,0	1,0	4,4	13,0	81,6

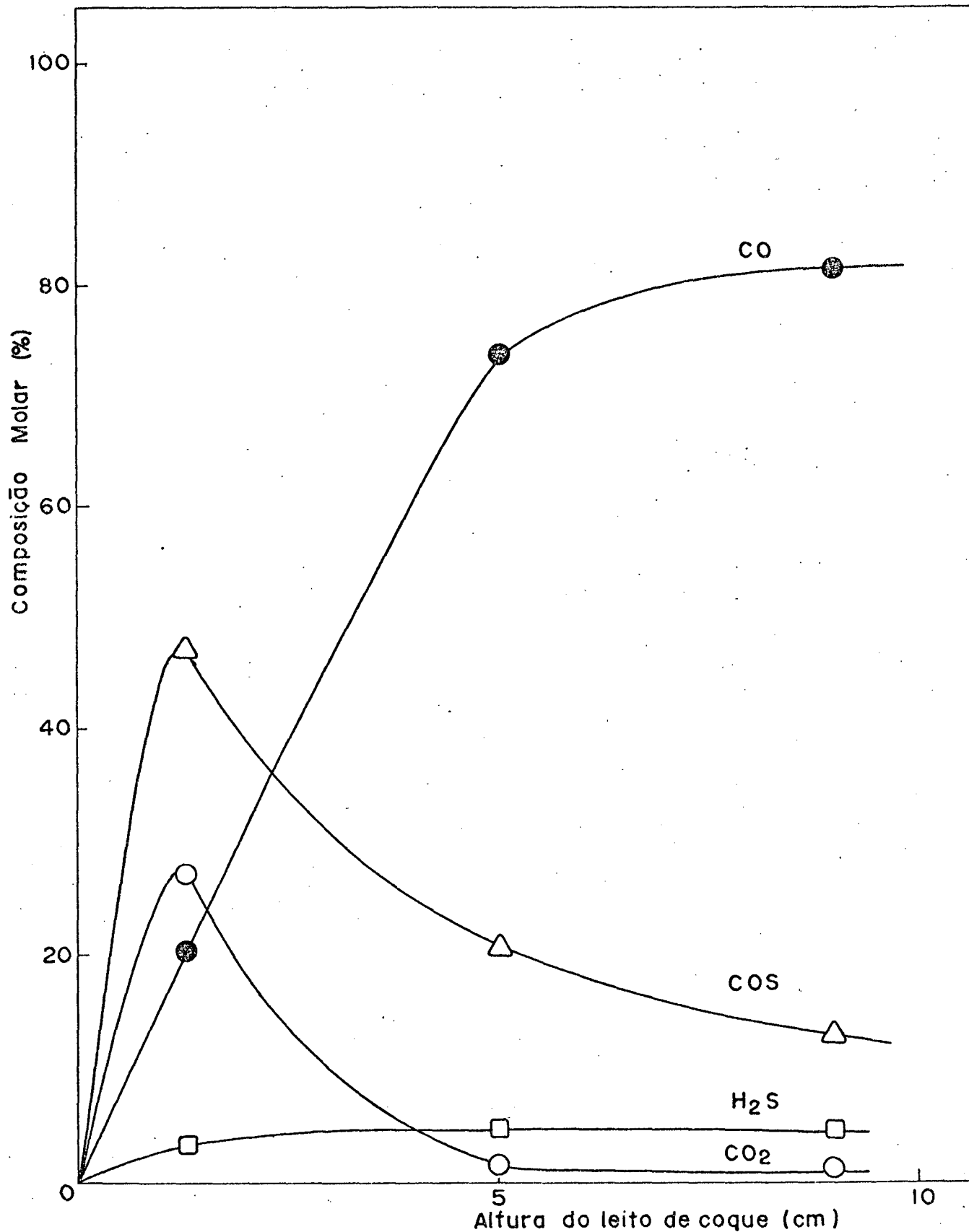
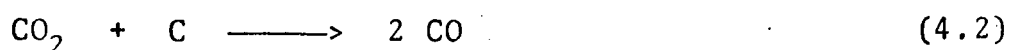
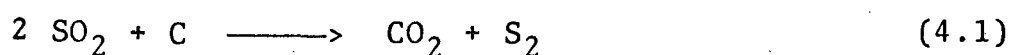


FIGURA 18 - Composição dos produtos gasosos versus altura do leito de coque CF-17, após duas horas de reação, a 1110°C.

IV - C O N C L U S Õ E S

1. De acordo com os resultados apresentados, é possível colocar o processo total de redução do dióxido de enxofre sobre coque, como ocorrendo segundo as seguintes reações:



Assim, o CS_2 seria formado pela reação direta do enxofre e carbono segundo a reação:



como proposto por Macák et al. ²⁵.

Os resultados obtidos não permitem evidenciar o COS como intermediário da reação de formação do CS_2 como proposto por Siller ²⁴ e Owen et al. ²⁷.

O sistema dióxido de enxofre-carbono é um sistema complexo, pois, existem um grande número de reações possíveis. Devido a dificuldade de acompanhamento destas reações e obtenção de resultados analíticos detalhados, é praticamente impos

sível provar concretamente um mecanismo. Entretanto, o mecanismo apresentado acima parece consistente com os resultados do presente trabalho experimental.

2. Com o tempo o rendimento da reação aumenta no início, decrescendo em seguida devido, provavelmente, ao aumento da camada de cinza formada ao redor das partículas de coque e pela menor disponibilidade de carbono para a reação (4.5).

3. O rendimento da reação aumenta com a temperatura até 1110°C . Com o aumento da temperatura, tem-se também um aumento da conversão do carbono. A 1215°C , obteve-se o mesmo rendimento do que a 1110°C , porém ocorreu menor conversão do carbono à produtos.

4. Dos três tipos de coque usados no presente estudo, o coque com maior teor de cinzas forneceu maior rendimento da reação, obtendo-se também maior conversão do carbono à produtos.

5. Foi observado também, que o tamanho das partículas do coque influem no rendimento da reação. Quanto maior a granulometria do coque, maior o rendimento da reação e também a conversão do carbono a produtos. Isto deve-se, provavelmente, ao fato de que, com o aumento da granulometria, aumenta o teor de cinza do coque ⁴⁰ e há maior variação na sua estrutura.

6. A partir da composição dos gases e produção de

dissulfeto de carbono, pode-se concluir que o tipo de coque , bem como a quantidade e composição das cinzas, tem importante papel na redução do dióxido de enxofre.

7. A altura do leito de coque e o fluxo de dióxido do de enxofre exercem forte influência no rendimento da reação e na composição dos gases.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MILIOLI, V. A. Produção e beneficiamento do carvão em Santa Catarina. Seminário sobre tecnologia do carvão. UFSC, 1981. Vol. A, p.27.
- 2 - INFORMATIVO anual da indústria carbonífera. Ministério das Minas e Energia - Departamento Nacional de Produção Mineral, 1982. p.146.
- 3 - RESENHA sobre carvão mineral. Atualidades CNP, 86: 47 , 1984.
- 4 - DIAGNÓSTICO e dimensionamento da problemática da mineração e uso do carvão no Sul do Estado de Santa Catarina. Relatório Geral. Acordo nº 04/77 - Governo do Estado de Santa Catarina SUDESUL/SEMA.
- 5 - KAGEY, B. T. & WIXSON, B. G. Health effects associated with increased coal utilization in New York State . Proceedings of the Governor's Conference on Expanding the use of Coal in New York State: Problems and Issues, USA, 1981. p.153.
- 6 - HANSEN, J. et alii. Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide. Science, 213: 957, 1981.
- 7 - HUHEEY, J. E. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. 3th. New York, Ed. Harper & Row, 1983. p.26.

- 8 - HANSEN, J. Greenhouse effect to appear in 1980's. Chem. & Eng. News, 60(2): 12, 1982.
- 9 - CHENG, R. J. Particulate emission from power plants. Characterization and its environmental effect. In: Proceedings of the Governor's Conference on Expanding the use of Coal in New York State: Problems and Issues, USA, 1982. p.77.
- 10 - PATRIK, R.; BINETTI, V. P. & HALTERMAN, S. G. Acid lakes from natural and anthropogenic causes. Science, 211: 446, 1981.
- 11 - EMBER, L. R. Acid pollutants: hitchhikers ride the wind. Chem. & Eng. News, 59(37): 20, 1981.
- 12 - WALDMAN, J. M. et alii. Chemical composition of acid fog. Science, 218: 677, 1982.
- 13 - SUMÁRIO mineral, enxofre. Ministério das Minas e Energia- Departamento Nacional de Produção Mineral, 1984, p.46.
- 14 - MONTENEGRO, D. Enxofre, panorama nacional e internacional. Indústria Carboquímica Catarinense S/A, 1976. p.8-11.
- 15 - CENTRAIS Elétricas do Sul do Brasil S/A. Departamento de Geração Térmica. Relatório Mensal Dez, 1983. Seção 44.
- 16 - FOLKINS, H. O. Carbon disulfide. In: KIRK, R. E. & OTHER, D. F. eds. Encyclopedia of chemical technology. New York, Interscience, 1949. Vol. 3.

- 17 - MANUAL do dissulfeto de carbono. Instituto Brasileiro do Petróleo, s/d.
- 18 - CARTEIRA de Comércio Exterior (CACEX). Banco do Brasil, 1982.
- 19 - HANDBOOK of chemistry and physics. Ohio, Chemical Rubber, 1969.
- 20 - BISWAS, A. K.; ROY, N. C. & RAO, M. N. Studies on the reduction of SO_2 over hot carbon surface. Ind. J. Technol., 12(5): 161, 1974.
- 21 - BISWAS, A. K.; ROY, N. C. & RAO, M. N. Conversion of waste sulphur dioxide into sulphur & carbon disulphide. Ind. J. Technol., 6(5): 157, 1968.
- 22 - RASSOW, B. & HOFFMANN, K. Über die bildung von schwefelkohlenstoff bei der einwirkung von schwefeldioxyd auf kohle. J. Prakt Chem., 104: 207, 1922.
- 23 - LEPSOE, R. Chemistry of sulfur dioxide reduction. Kinetics. Ind. Eng. Chem., 32: 910, 1940.
- 24 - SILLER, C. W. Carbon disulphide from sulfur dioxide and antracite. Ind. Eng. Chem., 40: 1255, 1948.
- 25 - MACÁK, V. J. & PICK, P. Untersuchung des reaktionssystems $\text{C(s)} + \text{SO}_2(\text{g})$. Erdöl und kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff - Chemie, 26(6): 345, 1973.
- 26 - LEPSOE, R. Chemistry of sulfur dioxide reduction. Thermodynamics. Ind. Eng. Chem., 30: 92, 1983.

- 27 - OWEN, A. J.; SYKES, K. M. & THOMAS, D. J. D. Thermodynamics of carbon disulphide synthesis. Trans. Faraday Soc., 47: 419, 1951.
- 28 - KUHNEN, N. C. UFSC - Departamento de Química. Comunicação Pessoal.
- 29 - CATÁLOGO citral. Fios e fitas para resistência elétricas. São Paulo, Aços Citral, s/d.
- 30 - MANUAL Kanthal. Como calcular resistência de aquecimento. São Paulo, Aços Kanthal, s/d.
- 31 - MINDRUP, R. The analysis of gases and light hydrocarbons by gas chromatography. J. of Chromat. Sci., 16: 380, 1978.
- 32 - HICKEL, R. Aspectos da decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono. Tese (L.D.). Instituto de Química, UFRJ, 1974.
- 33 - OBERMILLER, E. L. & CHARLIER, G. O. Gas chromatographic separation of nitrogen, oxygen, argon, carbon monoxide, hydrogen sulfide and sulfur dioxide. J. of Gas Chromat., 6: 446, 1968.
- 34 - CIOLA, R. Introdução à cromatografia em fases gasosas. São Paulo, USP; Edgar Blücher, 1978. p.186.
- 35 - SCHMAL, M. Cinética homogênea aplicada e cálculo de reatores. Guanabara Dois, 1982. p.215.
- 36 - SANTOS, M. D. C.; SOUZA, G. L. M. & SCHMAL, M. Efeitos catalíticos na gaseificação de carvão. Anais do 8º

Simpósio ibero americano de catálise. La Rábida
(Muelva), 1982. V.2, p.583.

- 37 - RAO, Y. K. & JALAN, B. P. A study of the rates of carbon-carbon dioxide reaction in the temperature range 839° to 1050°C. Metal. Trans., 3: 2465, 1972.
- 38 - STULL, D. R. Thermodynamics of carbon disulfide production. Ind. Eng. Chem., 41: 1968, 1949.
- 39 - PERALBA, M. C. R.; BRISTOTI, A. & LEISTER, H. Reatividade de de um carvão redutor. Efeito de aditivos, granulometria e cinzas. Metalurgia - ABM, (271):369, 1980.
- 40 - LEISTER, H.; VILLANOVA, R. A. & ANDREIS, C. J. Amostragem de carvões com elevado teor de cinzas. In: II Seminário do Carvão Nacional. Florianópolis-SC, 1965.