

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

CATÁLISE DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO  
DE SULFETO DE CARBONO

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

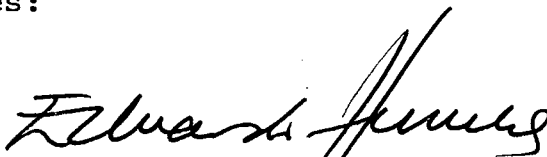
REGINA DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA

Florianópolis  
Santa Catarina - Brasil  
Agosto - 1987

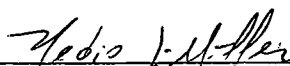
CATÁLISE DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO  
DE SULFETO DE CARBONO

REGINA DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora, com posta dos professores:

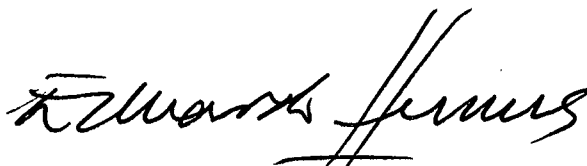


Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.  
ORIENTADOR

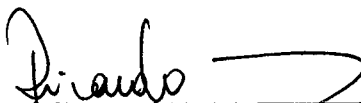


Prof. Hédio José Müller, Ph. D.  
COORDENADOR

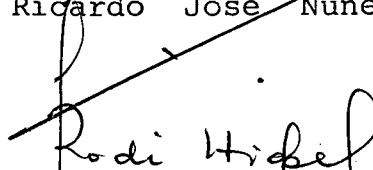
Banca Examinadora:



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



Prof. Ricardo José Nunes, Ph.D.



Prof. Rodi Hickel, L. D.

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

Ao professor Eduardo Humeres pelo apoio e dedicação durante a realização deste trabalho.

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

Ao professor Sérgio Droguett pelas valiosas sugestões e colaboração na construção do sistema experimental de medição de superfície específica.

Ao Ernesto Luiz Muniz Moreira pelo apoio e compreensão.

Ao meu filho

Rafael

## Í N D I C E   G E R A L

	<u>Pág.</u>
I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Considerações Preliminares.....	1
1.2 - Reações de Formação de Sulfeto de Carbono.....	5
1.2.1 - Reação Carbono-Enxofre.....	6
1.2.2 - Reação Hidrocarboneto-Enxofre.....	9
1.2.3 - Outras Reações para Obtenção de Sulfeto de Carbono.....	10
1.3 - Mecanismos da Oxidação do Carvão.....	11
1.4 - Termodinâmica da Reação de Formação de Sulfeto de Carbono.....	17
1.4.1 - Dissociação do Enxofre.....	18
1.4.2 - Termodinâmica da Produção de Sulfeto de Carbono.....	21
1.4.3 - Estrutura do Carvão.....	24
1.5 - Cinética da Reação Gás-Sólido.....	29
1.6 - Catálise das Reações Relacionadas com a Oxida ção do Carvão.....	37
1.7 - Catálise da Formação de Sulfeto de Carbono.....	44
1.8 - Objetivos.....	48
II - PARTE EXPERIMENTAL.....	49
2.1 - Reagentes.....	49
2.2 - Métodos.....	51
2.2.1 - Sistema de Reação.....	51

2.2.1.1 - Reator.....	51
2.2.1.2 - Forno de Aquecimento.....	53
2.2.1.3 - Vaporizador de Enxofre.....	56
2.2.1.4 - Sistema de Amostragem.....	56
2.2.2 - Método de Incorporação dos Sais.....	57
2.2.3 - Fluxo de Enxofre.....	57
2.2.4 - Método de Acompanhamento da Reação....	58
2.2.5 - Medidas de Superfície Específica.....	59
2.2.5.1 - Procedimento Experimental pa ra Efetuar a Medida de Super fície.....	64
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
3.1 - Características Cinéticas da Reação entre Car bono e Enxofre.....	70
3.2 - Efeito dos Sais de Metais do Quarto Período da Tabela Periódica.....	73
3.3 - Efeito dos Sais de Metais alcalinos.....	89
3.4 - Formação de Complexos Superficiais.....	109
3.5 - Formas Ativas do Catalisador.....	118
IV - CONCLUSÕES.....	128
V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

Í N D I C E D A S T A B E L A SPág.

TABELA I	- Fração molar dos vários constituintes de enxofre gasoso para o equilíbrio $S_8 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_2$ (pressão atmosférica) em função da temperatura....	19
TABELA II	- Classificação do carvão por rank.....	26
TABELA III	- Minerais mais frequentes nos carvões americanos	30
TABELA IV	- Expressões para o tempo de conversão para partículas esféricas de tamanho e diminuição constantes para a reação $A_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow$ produtos	35
TABELA V	- Composição da parte mineral do carvão betuminoso estudado por Tager et alii.....	43
TABELA VI	- Efeito de catalisadores na produção de sulfeto de carbono.....	46
TABELA VII	- Análise do coque utilizado nos experimentos..	50
TABELA VIII	- Potência elétrica em função da temperatura do forno.....	55
TABELA IX	- Efeito do nitrato de potássio na formação de sulfeto de carbono.....	75
TABELA X	- Efeito do nitrato de cálcio na formação de sul	

	<u>Pág.</u>
feto de carbono.....	77
TABELA XI - Efeito do oxalato de titânio na formação de sulfeto de carbono.....	79
TABELA XII - Efeito do nitrato de níquel na formação de sulfeto de carbono.....	81
TABELA XIII - Efeito da adição de diversos sais de metais do quarto período da tabela periódica ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono à 850°C.....	83
TABELA XIV - Algumas características térmicas dos sais estudados.....	88
TABELA XV - Efeito do nitrato de lítio na formação de sulfeto de carbono.....	90
TABELA XVI - Efeito do nitrato de sódio na formação de sulfeto de carbono.....	92
TABELA XVII - Efeito do carbonato de sódio na formação de sulfeto de carbono.....	94
TABELA XVIII - Efeito do carbonato de potássio na formação de sulfeto de carbono.....	96
TABELA XIX - Efeito do carbonato de césio na formação de	



	sulfeto de carbono.....	98
TABELA XX	- Efeito da adição de diversos sais de metais alcalinos ao coque na velocidade de formação, de sulfeto de carbono à 850°C.....	105
TABELA XXI	- Coeficiente de expansão cúbica.....	107
TABELA XXII	- Superfície específica do coque submetido à diversas condições.....	108
TABELA XXIII	- Efeito da temperatura na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	110
TABELA XXIV	- Energia de ativação aparente e fator de frequência aparente para a formação de sulfeto de carbono, de ordem zero aparente, calculada de um plote de Arrhenius.....	112
TABELA XXV	- Efeito da adição de carbonato de potássio ao carvão vegetal na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	114
TABELA XXVI	- Análise do coque utilizada nos experimentos, submetido a diferentes condições.....	117

Í N D I C E   D A S   F I G U R A S

	<u>Pág.</u>
FIGURA 1 - Fração molar dos vários constituintes do enxofre gasoso para o equilíbrio $S_8 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_2$ (pressão atmosférica), em função da temperatura	20
FIGURA 2 - Relação entre energia livre e temperatura para o equilíbrio $C_{(\text{grafite})} + 2S_{x(g)} \rightleftharpoons CS_2(g)$ .....	22
FIGURA 3 - Fração molar versus temperatura para o equilíbrio $C_{(\text{grafite})} + 2S_{x(g)} \rightleftharpoons CS_2(g)$ .....	23
FIGURA 4 - Estrutura macromolecular do carvão.....	28
FIGURA 5 - Comportamento da partícula sólida em reação com formação da camada de "cinzas".....	31
FIGURA 6 - Comportamento da partícula sólida em reação sem formação da camada de "cinzas".....	31
FIGURA 7 - Modelo de conversão progressiva.....	33
FIGURA 8 - Modelo sem reação no núcleo.....	33
FIGURA 9 - Sistema de reação.....	52
FIGURA 10 - Corte esquemático do forno e reator.....	54
FIGURA 11 - Sistema de medição de superfície.....	61

FIGURA 12 - Superfície específica da alumina.....	68
FIGURA 13 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de potássio.....	76
FIGURA 14 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de cálcio.....	78
FIGURA 15 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de oxalato de titânio.....	80
FIGURA 16 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de níquel.....	82
FIGURA 17 - Efeito da adição de nitrato de potássio ao co que na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	84
FIGURA 18 - Efeito da adição de nitrato de cálcio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbo no.....	85
FIGURA 19 - Efeito da adição de oxalato de titânio ao co- que na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	86
FIGURA 20 - Efeito da adição de nitrato de níquel ao co que na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	87

FIGURA 21 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de lítio.....	91
FIGURA 22 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de sódio.....	93
FIGURA 23 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de carbonato de sódio.....	95
FIGURA 24 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de carbonato de potássio.....	97
FIGURA 25 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de carbonato de césio.....	99
FIGURA 26 - Efeito da adição de nitrato de lítio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	100
FIGURA 27 - Efeito da adição de nitrato de sódio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	101
FIGURA 28 - Efeito da adição de carbonato de sódio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	102
FIGURA 29 - Efeito da adição de carbonato de potássio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de	

carbono.....	103
FIGURA 30 - Efeito da adição de carbonato de césio ao <u>co</u> que na velocidade de formação de sulfeto de carbono.....	104
FIGURA 31 - Efeito da temperatura na produção de sulfeto de carbono. Plote de Arrhenius.....	111
FIGURA 32 - Efeito da adição de carbonato de potássio ao carvão vegetal na produção de sulfeto de car- bono.....	115
FIGURA 33 - Efeito da adição de diversos sais na veloci <u>da</u> de de formação de sulfeto de carbono.....	121

## RESUMO

A reação entre vapores de enxofre diluídos em nitrogênio com coque catarinense para formar sulfeto de carbono, foi estudada em um micro-reator de quartzo na faixa de 700 - 900°C.

Em condições de ordem zero a velocidade de aparecimento do sulfeto de carbono é catalisada por sais de metais alcalinos ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), alcalino-terrosos ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) e de metais de transição ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ti}(\text{oxalato})_2$ ). Estes sais foram incorporados ao coque por impregnação.

Tipicamente, o aparecimento de sulfeto de carbono é inibida atingindo-se um plateau antes da conversão total do coque. A razão enxofre/carbono fixo aumenta no plateau com relação à proporção inicial. Usando carvão vegetal, os moles de sulfeto de carbono por grama de carvão, no plateau, aumentam na presença de um catalisador como carbonato de potássio. Considera-se que estes dados são consistentes com outros da literatura, onde a inibição seria consequência da formação de complexos superficiais estáveis de enxofre nas condições da reação. A reação ocorreria através de dois mecanismos paralelos, com ou sem um intermediário comum. Uma rota produziria sulfeto de carbono e a outra o complexo.

Os sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos são bons catalisadores da reação de formação de  $\text{CS}_2$ , sendo que quanto maior o átomo, mais efetivo como catalisador. Os metais de transição não alteram apreciavelmente a velocidade de formação de  $\text{CS}_2$ .

Os dados obtidos podem ser racionalizados considerando que a espécie do catalisador é formada durante o pré-tratamento a 760°C,

exceto no caso do carbonato de potássio, que se decompõe nas condições da reação, e do carbonato de sódio, onde a etapa determinante da formação de sulfeto de carbono parece ser a formação da espécie ativa.

As espécies ativadas dos catalisadores estudados podem ser o correspondente óxido, sulfeto ou intercalado, que atuam catalisando a transferência de enxofre ou de elétrons.

A B S T R A C T

The reaction between vaporized sulfur diluted in nitrogen and coke from Santa Catarina to form carbon disulfide has been studied in a quartz microreactor in the range of 700-900°C.

Under zero order conditions the rate of appearance of carbon disulfide is catalysed by alkali metal salts  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , alkali earth metal salts  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and transition metal salts  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{oxalate})_2$ . These salts were incorporated into the coke by impregnation.

Typically, the appearance of carbon disulfide is inhibited reaching a plateau before total coke conversion. The ratio sulfur/fix carbon increases at the plateau with respect to the initial ratio. When charcoal is used, the number of moles of carbon disulfide per gram of initial charcoal, at the plateau, increase in the presence of potassium carbonate. These data are consistent with the literature, considering the inhibition as a consequence of the formation of stable superficial complexes of sulfur, under the reaction conditions. There would be two parallel paths, with or without a common intermediate, one path would produce carbon disulfide and the other the stable complex.

Alkali and alkali earth metal salts are good catalysts of the reaction of formation of carbon disulfide, being more effective as the size of the metal atom increases. Transition metal salts did not change in appreciable extent the rate for formation of carbon disulfide.



The results obtained can be rationalized considering that the active species of the catalyst is formed during the pretreatment at 760°C, except for potassium carbonate that decomposes under the reaction conditions, and sodium carbonate that might decompose under these conditions.

The active species of these catalysts can be corresponding oxide, sulfide or intercalate, which catalyse the rate of transfer of sulfur or electrons.

## I - INTRODUÇÃO

### 1.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

O sulfeto de carbono foi sintetizado pela primeira vez por W.A. Lampadius, em 1736, pelo aquecimento de enxofre e carvão vegetal <sup>1</sup>.

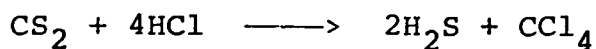
Na atualidade, existem dois métodos de produção industrial de sulfeto de carbono baseados no aquecimento de carvão vegetal e enxofre: o processo eletrotérmico e o processo de retorta. Em ambos os métodos, temperatura de 800 a 1000°C são requeridas a fim de se obter velocidade de reação suficientemente alta.

O sulfeto de carbono é amplamente utilizado na indústria química, sendo algumas de suas aplicações <sup>2</sup>:

- a) na manufatura de xantatos, que são intermediários na produção de produtos celulósicos, tais como, viscose, rayon, celofane, esponja de celulose, etc;
- b) os xantatos e seus correspondentes dissulfetos são usados como agentes de flotação para minérios e aceleradores na vulca

nização da borracha;

c) na manufatura do tetracloreto de carbono através da reação:



- d) como solvente de óleos, gorduras, graxas, resinas, borrachas, enxofre, iodo, etc;
- e) como matéria-prima pode ser utilizado na fabricação de outros materiais como: tiocarbamatos, sais de ácido tiocarbâmico, etileno, tiouréia, tiocianato de amônio, compostos orgânicos de enxofre, tiofenos e sulfetos de metais de alta pureza;
- f) na agricultura, misturas de sulfeto de carbono fazem excelentes fumigantes granulados, herbicidas, raticidas e inseticidas.

O sulfeto 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 sulfeto de carbono é altamente inflamável, tendo uma faixa de explosão (porcentagem em volume no ar) de 1 a 50; a autoignição ocorre a 100°C ou mesmo em temperaturas mais baixas sob certas condições. Sua solubilidade em água é de 0,22 g/100 ml a 22°C; é solúvel em benzeno, álcool e éter.

O enxofre necessários para a produção do sulfeto de carbono encontra-se em quantidades apreciáveis na Bacia Sedimentar do Paraná que se estende através de Santa Catarina e Rio Grande do Sul <sup>3</sup>. Este enxofre encontra-se principalmente em forma de pirita carbonosa. A outra fonte importante é o xisto da Formação Irati, que representa um potencial de mais de um bilhão de toneladas de enxofre <sup>4</sup>.

O carvão nacional minerado em Santa Catarina e Paraná apresenta um elevado teor de enxofre. A maior parte desse enxofre, que se encontra sob forma de pirita ou sulfeto de ferro, é transferida para os rejeitos separados no processo de beneficiamento do carvão <sup>5</sup>.

Submetendo-se esses rejeitos a um tratamento tecnológico adequado obtêm-se uma pirita com cerca de 44 % de enxofre acompanhada de cerca de 8 % de resíduos de carbono, de onde se origina a denominação pirita carbonosa.

No Brasil, até o momento, não se conhece nenhuma fonte de enxofre elementar, sendo o consumo praticamente todo atendido pela importação. Nos últimos anos, as importações brasileiras (em toneladas) tem sido <sup>6</sup>:

1983 - 971.108

1984 - 1.174.192

1985 - 1.109.738

Atualmente, a mais expressiva fonte de enxofre conhecida no Brasil é o xisto de Irati, cuja exploração industrial está a cargo da Petrobrás que desenvolveu o processo de retortagem denominado PETROSIX.

A Petrobrás instalou, em São Mateus do Sul, uma usina industrial, que entrou em operação em 1981, com capacidade para tratar 100.000 t/dia de xisto, que além de produzir óleo e gás combustível, produz 900 t/dia de enxofre, num total de 300.000 t/ano <sup>7</sup>. Em 1985, a produção de enxofre a partir do xisto foi de 4277 toneladas <sup>6</sup>.

A segunda mais importante fonte de enxofre disponível no Brasil é o carvão nacional, sendo que só na região carboní-

fera do Estado de Santa Catarina as ocorrências de carvão com cerca de 8 % de enxofre ultrapassam 1,2 bilhões de toneladas, podendo-se estimar um potencial de enxofre associado a uma reserva de quase 100 milhões de toneladas, sendo que aproximadamente 50 milhões de toneladas desse enxofre poderão ser recuperadas para o atendimento das necessidades nacionais.

A industrialização da pirita carbonosa constitui o principal objetivo da Indústria Carboquímica Catarinense S.A. - ICC, implantada em Imbituba - SC, permitindo em 1983 uma produção total de ácido sulfúrico equivalente a 92.000 toneladas/ano de enxofre equivalente <sup>8</sup>.

O Brasil produziu 228.950 toneladas de enxofre em 1985 quantidade que engloba todas as formas de obtenção <sup>6</sup>.

A Usina Termelétrica Jorge Lacerda (Centrais Elétricas do Sul do Brasil S.A. - Eletrosul), em Tubarão-SC, com potência de 482 MW, consumiu em 1983 um total de 862.256,2 toneladas de carvão-vapor (CV - 40), com teor de enxofre ao redor de 2,6 % <sup>9</sup>.

Isto representa um total de 22.418,7 toneladas de enxofre em 1983 ou 61,4 t/dia. Se considerarmos como completa a combustão do carvão e, conseqüentemente, a do enxofre, teríamos 122,8 t/dia de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) emitidos no ar em 1983, acarretando sérios problemas ambientais, além da perda de uma parcela importante de enxofre.

Portanto, a diminuição do teor de enxofre do carvão é muito importante, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Esta diminuição pode ser feita através do aproveitamento econômico do enxofre.

O enxofre no carvão ocorre sob três formas: orgânico, sulfático e pirítico <sup>10</sup>. O enxofre orgânico, que é uma parte da

matriz do carvão e que não pode ser removido pela separação física direta, compreende 30 a 70 % do enxofre total da maioria dos carvões. O enxofre sulfático é normalmente um produto de oxidação que é solúvel em água e, portanto, facilmente removível durante a limpeza do carvão. O conteúdo de enxofre sulfático é geralmente menor que 0,05 %. O enxofre pirítico na forma de piritita mineral ocorre no carvão como partículas discretas e, algumas vezes, microscópicas. É um mineral de alto peso específico, cerca de 5,0, enquanto que o carvão tem peso específico máximo de 1,8.

Vários métodos de redução do teor de enxofre do carvão são conhecidos, podendo dividi-los em três categorias <sup>10</sup>:

- 19) A remoção física do enxofre pirítico pela limpeza do carvão antes da combustão, por flotação, por dessulfurização magnética ou por separação gravitacional;
- 29) A remoção de óxidos de enxofre do gás de combustão após a conversão do carvão através de absorção, tanto por líquidos como sólidos, reação com metais e óxidos metálicos, redução por gases ou por carbono;
- 39) A conversão do carvão a um combustível, como nos processos de gaseificação, liquefação e extração química.

Deste métodos, a remoção física do enxofre pirítico é o menos caro e o mais altamente desenvolvido <sup>10</sup>.

## 1.2 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE SULFETO DE CARBONO

O sulfeto de carbono pode ser obtido através de vários

processos que usam enxofre ou derivados de enxofre na reação, entre os quais se utilizam carvão vegetal, carvão mineral ou certos hidrocarbonetos líquidos ou gasosos como fonte de carbono.

### 1.2.1 - Reação Carbono-Enxofre

O sulfeto de carbono pode ser obtido do carvão vegetal ou mineral através da reação 1:



A reação 1 requer temperaturas elevadas, na faixa de 750 a 1200°C<sup>1</sup>. Existem dois métodos para conduzir esta reação: a retorta de ferro fundido e o forno eletrotérmico. Tanto o processo de retorta quanto o processo eletrotérmico requerem enxofre de bom grau de pureza e carvão com baixo teor de cinzas. Para maior produção de sulfeto de carbono, o carvão deve ser pré-calcinado para expelir a umidade e diminuir a quantidade de hidrogênio e compostos de oxigênio, pois estes podem reagir com o enxofre, formando sulfeto de hidrogênio e sulfeto de carbonila, reduzindo a produção de sulfeto de carbono.

Em 1829, C. Brunner<sup>1</sup> descreveu a primeira retorta destinada a produzir sulfeto de carbono, construída internamente de grafite e revestida por cerâmica. Esta retorta era aquecida externamente produzindo 0,5 lb/h de sulfeto de carbono, sendo posteriormente substituída pela retorta de ferro fundido devido a perdas de sulfeto de carbono por entre as pequenas fissuras, bem como quebras no curso da reação. Para o aquecimento das re

tortas utiliza-se carvão de boa qualidade que posteriormente foi substituído por óleo combustível.

Uma série de retortas são conjugadas e o seu interior se comporta como câmara de reação e superaquecedor. O carvão é carregado pelo topo da retorta e o enxofre alimentado à temperatura de 120 - 140°C. A temperatura de reação é cerca de 820°C. O enxofre líquido que alcança o fundo da retorta é vaporizado pelo calor externo e passa através de um leito de carvão incandescente, reagindo para formar sulfeto de carbono. A produção por esse processo varia de 1300 a 1600 kg por dia por retorta. O consumo de enxofre é de 0,09 ou menos, por parte de sulfeto de carbono produzida <sup>1</sup>.

As altas temperaturas envolvidas no processo e a ação corrosiva do enxofre limitam o tempo de utilização das retortas a, aproximadamente, 16 a 17 meses <sup>2</sup>.

A interrupção da operação de um retorta requer cerca de 10 dias para recomeçá-la, pois a velocidade de aquecimento é pequena, cerca de 70°C por dia <sup>1</sup>.

Em 1901, E. R. Taylor <sup>1</sup> patenteou o primeiro forno para produção de sulfeto de carbono. Este forno tem várias vantagens em relação a retorta, principalmente quanto à eficiência térmica, facilidade operacional e durabilidade. O aquecimento do forno, tipo elétrico, é realizado por eletrodos de grafite situados na parte inferior. O carvão, em forma granular, é colocado entre os eletrodos e aquecido pela corrente elétrica que passa através do leito de carvão. O enxofre, em fase vapor, entra em contato com o carvão incandescente, reagindo e formando sulfeto de carbono.

Os fornos elétricos são revestidos internamente com



tijolos refratários que permitem elevar a temperatura da reação até  $1000^{\circ}\text{C}$ , aumentando a capacidade de produção, que é cerca de 10 a 12 vezes maior que no processo de retorta.

Um forno tipo Taylor com 4,88 m de diâmetro e 12,5 m de altura trabalha por períodos de 8 a 12 meses continuamente, com capacidade para produzir 6,25 toneladas por dia. A operação neste tipo de forno pode ser interrompida a qualquer momento e recomeçada em um tempo muito pequeno (1 a 2 dias).

A escolha entre o uso de retortas ou fornos elétricos dependerá dos custos de energia elétrica e combustível além do nível de produção desejado <sup>1</sup>.

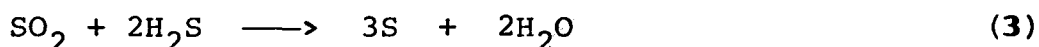
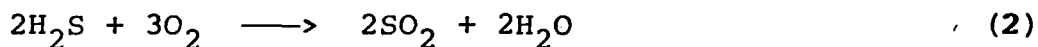
O tratamento dos produtos de reação tanto do processo de retorta quanto do processo eletrotérmico compreende as mesmas operações. Os principais produtos da reação são sulfeto de carbono, sulfeto de hidrogênio, vapores de enxofre e sulfeto de carbonila <sup>1</sup>.

Os produtos da reação passam por um separador de enxofre, onde ocorre um abaixamento da temperatura para cerca de  $170^{\circ}\text{C}$ , condensado o enxofre, que é então separado. O sulfeto de carbono-gás é então levado para o condensador primário, onde é separado na forma líquida. O sulfeto de carbono não condensado é eliminado da corrente gasosa no condensador secundário <sup>1</sup>.

Os gases provenientes de vários condensadores secundários são conduzidos para um tanque de refrigeração com amônia, onde é condensado o restante de sulfeto de carbono. Finalmente, os gases resultantes (sulfeto de hidrogênio e sulfeto de carbonila) são tratados num forno onde são recuperados em forma de enxofre através do processo Claus <sup>1</sup>.

O processo Claus utiliza um forno cilíndrico, a  $300^{\circ}\text{C}$ ,

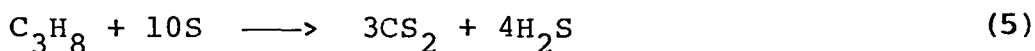
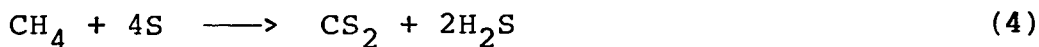
contendo camadas de óxido de ferro, que atua como catalisadores. As reações principais são a oxidação do gás sulfídrico e a reação do dióxido de enxofre a enxofre elementar, segundo as reações 2 e 3.



Recentemente tem sido desenvolvido um novo tipo de reator, combinando o modo de contato de leito móvel e leito fluidizado<sup>11</sup>, onde as condições de reação permitem o balanço de calor autotérmico, sem o aquecimento externo do reator. Este tipo de reator é desejável para a produção de sulfeto de carbono em pequena ou média escala, como 500 a 1500 t/mês de CS<sub>2</sub>.

### 1.2.2 - Reação Hidrocarboneto-Enxofre

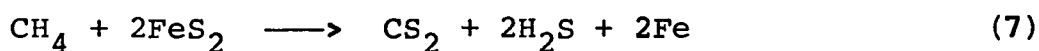
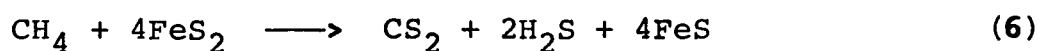
Este processo consiste na reação de hidrocarbonetos, particularmente metano ou gás natural, com vapor de enxofre na presença ou não de catalisadores, a temperaturas de 650 a 850°C<sup>1</sup>. Os catalisadores empregados são de alumina sobre sílica-gel com ou sem óxido de vanádio ou cromo. O hidrocarboneto e enxofre empregados devem ter alto grau de pureza para evitar o envenenamento do catalisador.



O gás sulfídrico é convertido em enxofre pelo processo Claus.

Outros hidrocarbonetos, tais como butano, pentano, octano, etileno, etc., também tem sido usados <sup>12</sup>.

Através da reação de hidrocarbonetos com pirita também pode-se obter sulfeto de carbono <sup>1</sup>.



### 1.2.3 - Outras Reações para Obtenção de Sulfeto de Carbono

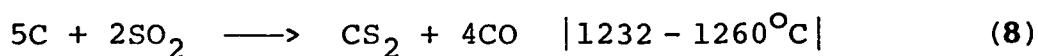
A dessulfurização do coque que contém enxofre é um processo de obtenção de sulfeto de carbono <sup>13</sup>. O coque contendo enxofre é dessulfurizado colocando-o em contato com uma mistura diluída de vapor de enxofre elementar e um gás de arraste inerte com respeito ao coque. Primeiramente o coque é aquecido até a temperatura de reação, cerca de 650°C. A reação ocorre entre o coque e o enxofre introduzido no processo e o enxofre do próprio coque.

O tempo de reação varia dependendo do tipo de reator empregado e da concentração do vapor de enxofre, cerca de 1 a 10 % em volume em relação ao gás inerte de arraste.

É possível obter sulfeto de carbono através de outras reações embora nem todas tenham interesse comercial. Entretanto, aparecem como reações secundárias ou intermediárias na redução do dióxido de enxofre, oxidação do sulfeto de hidrogênio ou na

obtenção de sulfeto de carbono a partir de dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio.

Sulfeto de carbono é formado pela interação de dióxido de enxofre com uma fonte de carbono a altas temperaturas <sup>1</sup>. O dióxido de enxofre é reduzido pelo carbono resultando como produtos, principalmente sulfeto de carbono e monóxido de carbono.



A partir de sulfeto de hidrogênio e uma fonte de carbono obtêm-se sulfeto de carbono <sup>1</sup>.



A formação de sulfeto de carbono a partir de sulfeto de carbonila é outra reação que tem recebido atenção. Do ponto de vista termodinâmico, a reação não é muito favorável, pois somente 30 % da conversão é possível na faixa de temperatura entre 500 e 600°C <sup>1</sup>.

### 1.3 - MECANISMOS DA OXIDAÇÃO DO CARVÃO

Existem uma série de reações onde tanto o enxofre como o oxigênio se comportam mecanisticamente da mesma forma <sup>14</sup>. Apesar das diferenças de reatividade e estabilidade entre os compostos de enxofre e os seus análogos de oxigênio, os mecanismos são similares. Por este motivo é interessante analisar os meca

nismos de oxidação do carvão.

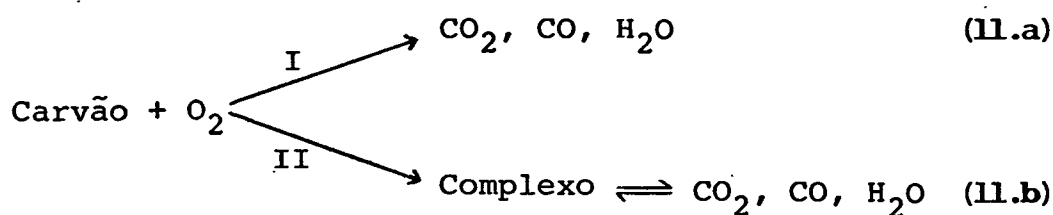
A literatura sobre reações gás-sólido é rica na análise teórica de reações heterogêneas dentro de partículas porosas <sup>15</sup>. Entretanto, tal análise não é genericamente aplicável à combustão do carvão onde as reações em fase gasosa tem um papel importante. A maioria dos modelos assume que as reações de pirólise e gaseificação são desprezíveis durante a combustão. Esta suposição é válida para partículas de carbono ou char altamente devolatilizadas com pequena porosidade interna <sup>16</sup>. O termo char (ou semicoque) se refere ao produto da carbonização, na faixa de temperatura entre 450 e 700°C.

Segundo Van Krevlen & Zwietering <sup>17</sup>, as reações de oxidação do carvão são confinadas às superfícies externas expostas e aos macroporos das partículas de carvão. Em seus estudos encontraram dois tipos de poros: os macroporos, provavelmente devidos a quebras nas partículas de carvão e facilmente acessíveis aos gases; e os microporos, facilmente acessíveis ao hélio, mas inacessíveis à maioria dos gases.

Gan, Nandi & Walker <sup>18</sup> confirmaram a existência de macroporos, microporos e uma região de transição, sendo que a distribuição relativa depende do rank do carvão. Em carvão de baixo rank a porosidade é principalmente de macroporos.

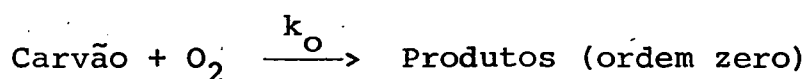
O mecanismo específico da reação de oxidação do carvão não é exatamente conhecido. Segundo Lahiri et alii <sup>19</sup>, abaixo de 230°C a oxidação deixa o esqueleto aromático do carvão intacto, enquanto que acima de 230°C a oxidação resulta na ruptura dos anéis poli-condensados.

O esquema geral da reação de oxidação do carvão pode ser representado por dois caminhos diferentes <sup>20</sup>.



O caminho I é a queima direta, geralmente representando do combustão, e o caminho II é altamente complicado, envolvendo quimissorção, sítios ativos e formação de complexos oxigenados e subsequente decomposição dos complexos.

Para o caminho I há duas reações concorrentes <sup>20</sup>:



Em estudos sobre a cinética de oxidação do grafite, Knacke & Lemperle <sup>21</sup> também observaram que a oxidação do grafite é primeira ordem com respeito ao oxigênio para baixas pressões de oxigênio e muda para ordem zero, a altas pressões de oxigênio.

Para o caminho II, a sequência de reação pode ser representada da seguinte forma <sup>20</sup>: após o contato inicial da partícula de carbono com o oxigênio há a formação quase instantânea de sítios ativos, acompanhada por um período de tempo pequeno durante o qual há consumo de oxigênio desprezível. O número de sítios ativos é governado pela relação de Wolkenstein <sup>22</sup>:

$$W_{\text{O}} = \frac{NP_{\text{O}}}{P_{\text{O}} + K} \quad (12)$$

onde:  $W_0$  - número de sítios criados inicialmente por área superficial;

$N$  - concentração de sítios máxima possível;

$P_O$  - pressão parcial de oxigênio no gás de alimentação;

$K$  - constante de equilíbrio para a criação de sítios ativos.

Após a criação, os sítios podem combinar-se numa interação bimolecular sítio - sítio, resultando na destruição dos sítios ativos ou reagir com oxigênio para formar produtos oxigenados através de uma reação de ordem zero aparente <sup>23</sup>.

Segundo o modelo de Kam, Hixson & Perlmutter <sup>24</sup>, o comportamento da velocidade de oxidação do carvão em relação ao tempo pode ser descrito pela equação (13), que compreende um termo dependente do tempo e um termo independente que representa o valor assintótico da velocidade de reação. Na equação (13) os efeitos de tamanho de partícula, superfície específica da partícula, transferência de massa e pressão parcial de alimentação de oxigênio foram quantitativamente incorporados.

$$R = S^\alpha \left( \frac{k_x}{k_1 + k_x} \right) (k_0 + k_1 P_O + \frac{k_4 W_0 e^{-k_4 t}}{1 + (k_3/k_4) W_0 (1 - e^{-k_4 t})}) \quad (13)$$

onde:  $S$  - superfície específica por massa de carvão;

$k_x$  - coeficiente de transferência de massa;

$k_1$  - constante de velocidade de primeira ordem da reação  
 Carvão +  $O_2(g)$   $\longrightarrow$  Produtos;

$\alpha$  - fator fracional devido ao aumento da superfície específica  $S$  durante a reação;

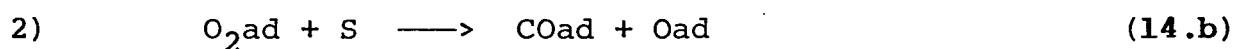
$k_4$  - constante de velocidade de ordem zero aparente da reação entre um sítio ativado e oxigênio;

$k_3$  - constante de velocidade de desativação dos sítios ativos;

$W_0$  - número de sítios ativos por unidade de superfície, inicialmente criados;

$t$  - tempo.

Na oxidação de grafite, foi proposto por Knacke & Lemperle <sup>21</sup> o seguinte esquema de reação:



A primeira etapa é a adsorção de oxigênio gasoso numa camada móvel de adsorção. A segunda é a quimissorção de oxigênio móvel adsorvido a um sítio ativo S, para formar  $CO_{ad}$  fixado com a simultânea formação de  $O_{ad}$  móvel. Na terceira etapa,  $O_{ad}$  móvel é quimissorvido a outro sítio ativo S. A quarta e última etapa é a dessorção de  $CO_{ad}$ .

Através de seus resultados, Knacke e Lemperle <sup>21</sup>, concluíram que a ordem da reação de oxidação do grafite muda de um para zero à medida que se aumenta a pressão parcial do oxigênio. A etapa determinante, quando a reação é de primeira ordem, parece ser a fisissorção do oxigênio com baixa energia de ativação, 21 KJ/mol. Quando a reação é de ordem zero, a etapa determinante



é a dessorção do  $\text{CO}_{ad}$  com energia de ativação de 255 KJ/mol.

O modelo de oxidação de Mon & Amundson<sup>25</sup> supõe que a partícula de carbono é rodeada por uma camada de contorno através da qual o oxigênio difunde do seio do gás e reage com a superfície de carbono para formar principalmente monóxido de carbono. O monóxido de carbono obtido é oxidado homogeneamente a dióxido de carbono na camada de contorno, enquanto o dióxido de carbono resultante se difunde, em parte, até a superfície do carbono, onde é reduzido a CO. A última reação é endotérmica e as duas primeiras exotérmicas.

Apesar da queima da partícula de carbono ser sempre um processo transiente em que a partícula diminui de tamanho, o modelo<sup>25</sup> assume que em qualquer instante a partícula está num estado estacionário com suas vizinhanças, com a camada de contorno assumindo instantaneamente um estado estacionário com a temperatura da partícula e condições das vizinhanças. Para partículas pequenas de carvão pulverizado, é assumido no modelo que a reação de oxidação do monóxido de carbono não ocorre na camada de contorno enquanto que para partículas maiores, deve-se considerar o efeito da oxidação do monóxido de carbono na camada de contorno.

No modelo de Shadman & Cavendish<sup>16</sup> as reações são divididas em três grupos:



que representa as reações que ocorrem dentro da partícula de carvão produzindo combustíveis gasosos que queimam na fase gasosa, e é assumida ser de ordem zero;

Reação 2:  $V + Y_{\text{oxigênio}} \longrightarrow \text{Produtos finais}$

que converte todos os combustíveis gasosos em produtos finais;

Reação 3:  $C_{\text{carvão}} + Y_{\text{oxigênio}} \longrightarrow \text{Produtos finais}$

que representa a oxidação direta do carvão e é rápida comparada com a difusão nos sólidos porosos, podendo ser considerada uma reação que ocorre na superfície mais externa do sólido. É suposto que a velocidade de oxidação parcial do carvão é pequena comparada à velocidade de oxidação total.

Dependendo do tamanho da partícula, temperatura do seio do gás, pressão e concentração de oxigênio, a combustão de partículas carbonosas pode ocorrer através de dois mecanismos<sup>16</sup>: o mecanismo tipo A, em que as reações em fase gasosa são dominantes e há um suprimento líquido de calor da fase gasosa para as partículas; e o mecanismo tipo C, caracterizado pela oxidação superficial com o acompanhamento de perda de calor das partículas para o gás circunvizinho. A combustão de partículas grandes é controlado pelo tipo A, enquanto que a combustão de partículas pequenas, pelo tipo C. À medida que as partículas grandes queimam e diminuem seu tamanho, o mecanismo muda de A para C.

#### 1.4 - TERMODINÂMICA DA REACÇÃO DE FORMAÇÃO DE SULFETO DE CARBONO

o sulfeto de carbono é um composto estável termicamente, o que é deduzido a partir de suas propriedades termodinâmi-

cas e é bastante sensível à luz, especialmente quando estão presentes impurezas, passando de incolor para amarelo em poucos dias se deixado à luz solar difusa <sup>26</sup>.

A capacidade calorífica,  $C_p$ , na faixa de temperatura entre 289 e 1800 K, pode ser representada com um desvio de 1,2% como <sup>1</sup>:

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

O calor de vaporização foi calculado por Kelley <sup>27</sup> como sendo 6.680 cal/mol a 298 K. O calor de formação do gás é de 27.980 cal e do líquido 20.900 cal por mol a 298 K.

#### 1.4.1 - Dissociação do Enxofre

O ponto de ebulição do enxofre (tanto amorfo, como monoclínico ou rômico) a 1 atm de pressão é 445°C, sendo que nesta temperatura o equilíbrio gasoso consiste principalmente das espécies  $S_8$  e  $S_6$ . À medida que a temperatura aumenta, as espécies  $S_8$  e  $S_6$  se dissociam a  $S_2$  e a dissociação está quase que totalmente completa na forma diatômica a 850°C (1123 K) (Figura 1, Tabela I) <sup>28</sup>.



A dissociação a enxofre monoatômico só ocorre a temperaturas superiores a 1500°C.

TABELA I - Fração molar dos vários constituintes de enxofre gasoso para o equilíbrio  $S_8 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_2$  (pressão atmosférica) em função da temperatura <sup>28</sup>.

T (K)	S <sub>8</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>2</sub>
720	0,52	0,47	0,01
750	0,46	0,52	0,02
800	0,35	0,59	0,07
850	0,23	0,59	0,17
900	0,12	0,49	0,39
950	0,04	0,30	0,66
1000	0,01	0,15	0,83
1050	0,004	0,07	0,93
1100	0,00	0,04	0,96
1150	0,00	0,02	0,98
1200	0,00	0,009	0,99

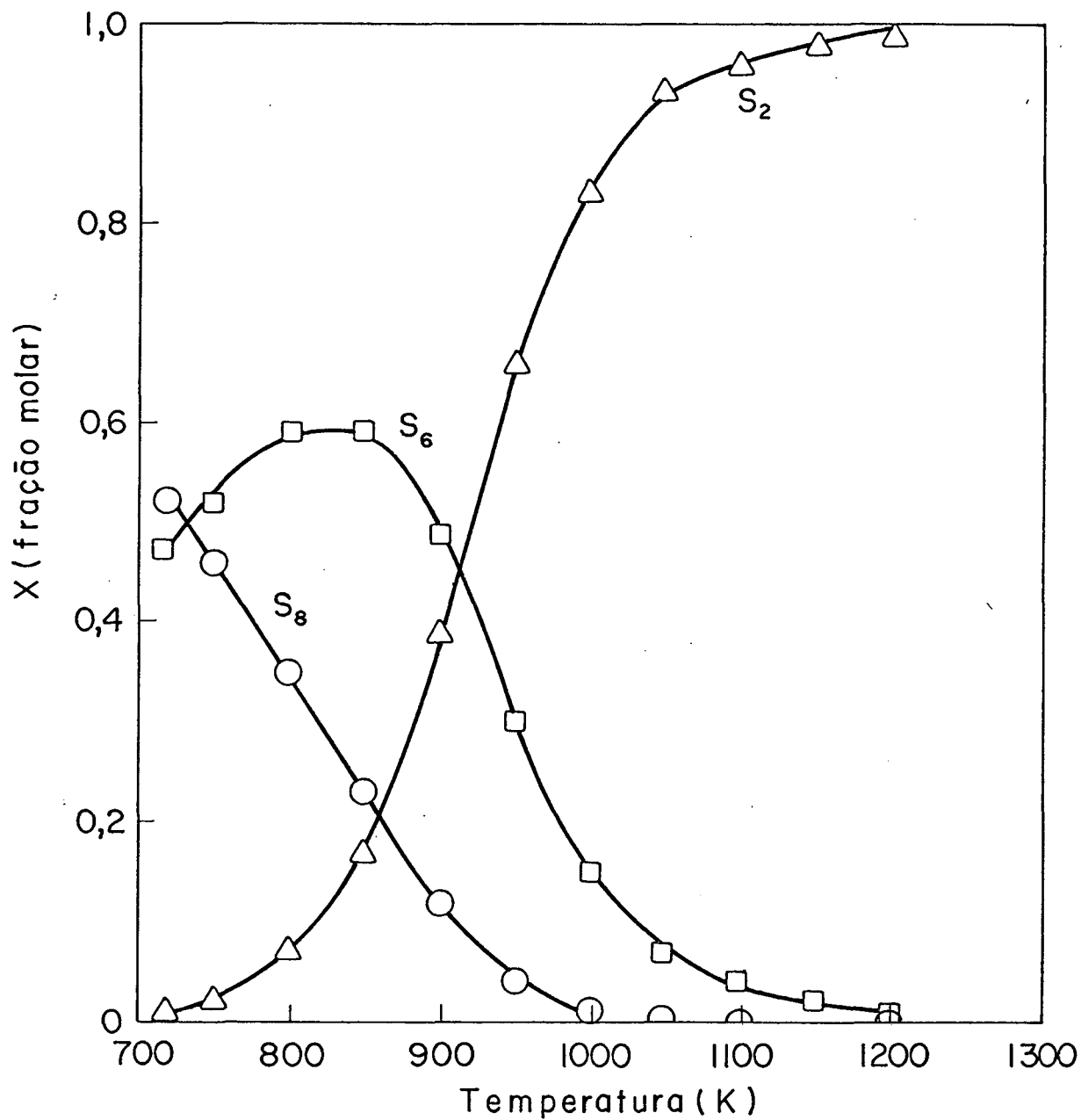


FIGURA 1 - Fração molar dos vários constituintes de enxofre gasoso para o equilíbrio  $S_8 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_2$  (pressão atmosférica), em função da temperatura <sup>28</sup>.

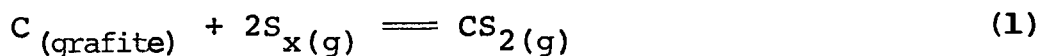
Preuner e Schupp <sup>29</sup> estudaram a dissociação do enxofre na faixa de temperatura entre 300 e 850°C, encontrando um peso molecular médio para o vapor de enxofre, na região do ponto normal de ebulição, entre as espécies S<sub>8</sub> e S<sub>6</sub> e que a densidade do vapor observado pode ser explicada por uma dissociação em etapas, do tipo (15), descartando definitivamente a presença de S<sub>4</sub>, uma vez que o equilíbrio resultante não era consistente com seus resultados, concluindo que um anel de quatro átomos de enxofre não é suficientemente estável a estas temperaturas.

Fischer & Smith <sup>30</sup> avaliaram a cinética da reação entre metano e as espécies S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub> e S<sub>2</sub>, concluindo que S<sub>2</sub> é a espécie que melhor concorda com os resultados cinéticos.

Nas condições de reação entre coque catarinense e vapores de enxofre estudadas, o enxofre está presente predominantemente na forma de S<sub>6</sub> e S<sub>2</sub>, sendo que esta última parece ser a espécie reativa na formação do sulfeto de carbono <sup>31</sup>.

#### 1.4.2 - Termodinâmica da Produção de Sulfeto de Carbono

Stull <sup>28</sup> calculou os dados de equilíbrio para a reação:



onde a espécie S<sub>x</sub> representa qualquer uma das espécies S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub> e S<sub>2</sub>. Os dados de variação de energia de reação, ΔG<sup>0</sup>, e da fração molar de CS<sub>2</sub> em equilíbrio com a temperatura aparecem nas figuras 2 e 3 <sup>28</sup>.

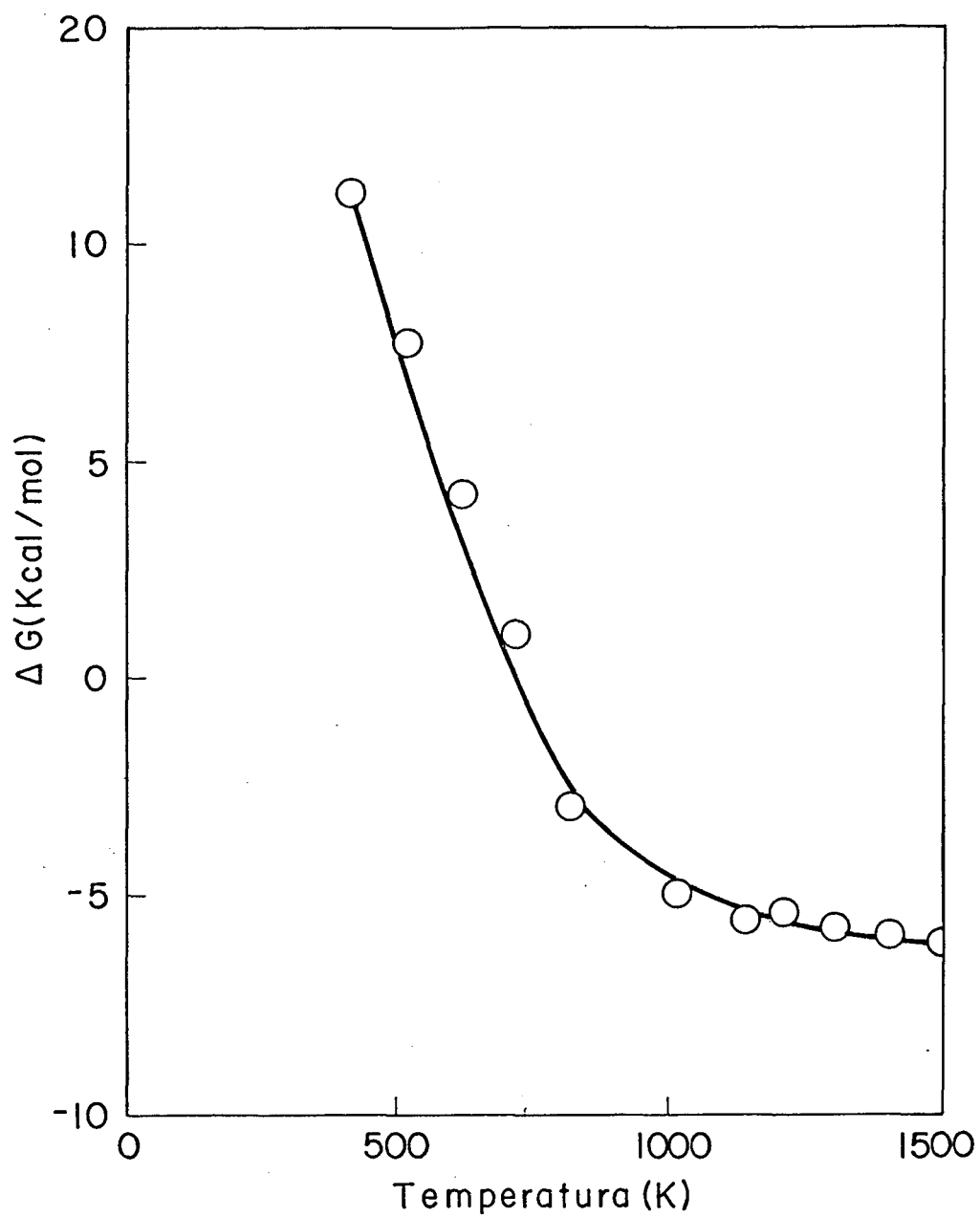


FIGURA 2 - Relação entre energia livre e temperatura para o equilíbrio  $C_{(\text{grafite})} + 2S_x(g) \rightleftharpoons CS_2(g)$  <sup>28</sup>.

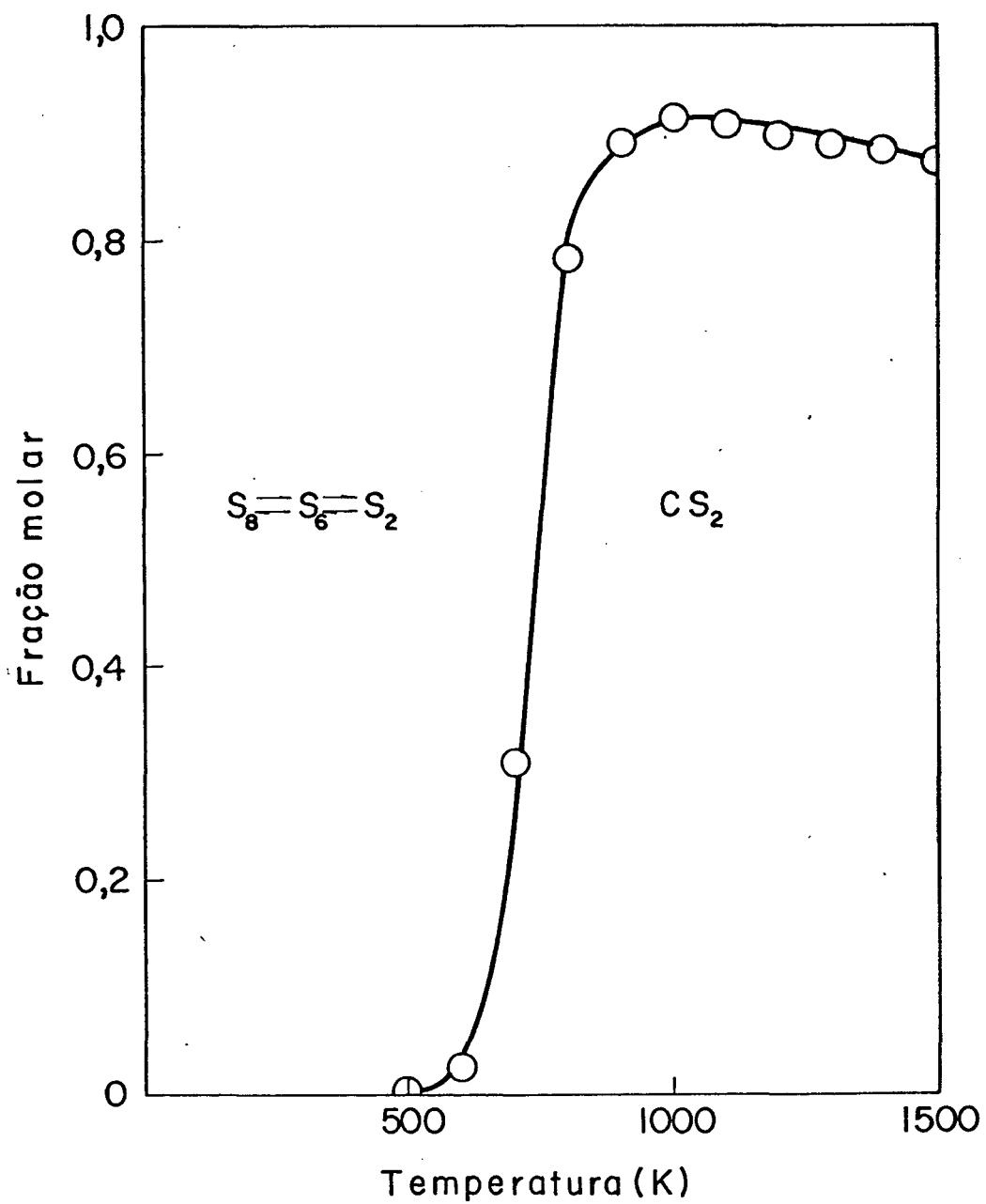


FIGURA 3 - Fração molar versus temperatura para o equilíbrio  $\text{C}_{(\text{grafite})} + 2\text{S}_x(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g})$  <sup>28</sup>.



A reação passa a ser exergônica entre 700 e 800 K, mas o valor da constante de equilíbrio e, portanto, a fração molar de sulfeto de carbono passa por um máximo a 1000 K.

O aumento observado entre 750 e 950 K na produção de sulfeto de carbono a partir de coque mostra que a reação é cineticamente determinada <sup>31</sup>.

Segundo McGregor <sup>13</sup>, a produção de sulfeto de carbono a partir de coque aumenta com a temperatura na faixa de 620 - 1200°C. Acima deste ponto de rendimento decresce, até que em aproximadamente 1650°C ocorre a dissociação do sulfeto de carbono.

#### 1.4.3 - Estrutura do Carvão

À primeira vista o carvão é um material compactado e estratificado, porém ele é química e fisicamente complexo, tem uma micro estrutura física perceptivelmente derivada das plantas e uma estrutura química constituída de uma variedade ampla de compostos orgânicos poliméricos (matriz de carvão orgânico) e matéria mineral (compostos inorgânicos cristalinos) <sup>32</sup>.

O carvão é um material heterogêneo composto de carbono, hidrogênio, oxigênio e menores proporções de enxofre, silício, nitrogênio, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio e titânio. Foram identificados traços de todos os elementos que ocorrem na crosta terrestre. Entretanto, o carbono é o elemento presente em maior abundância, e combinado com pequenas quantidades de hidrogênio e oxigênio, sustenta a integridade estrutural e constitui a maior parte do seu conteúdo calórico e poder

reductor.

Os elementos são combinados, formando compostos quími-  
cos ou inorgânicos e, desta forma, o carvão compreende: a matê-  
ria mineral (compostos inorgânicos cristalinos) e a matriz de  
carvão orgânico.

A matriz de carvão orgânico consiste principalmente  
de polímeros de carbono, hidrogênio e oxigênio com pequenas quan-  
tidades de enxofre e nitrogênio. A composição elementar do car-  
vão mineral norte-americano, livre de umidade, varia em torno  
de 70 a 97 partes para o carbono, 3 a 5 partes para o hidrogênio  
e 1 a 25 partes para o oxigênio (quando normalizado para a au-  
sência de enxofre e nitrogênio). O conteúdo de enxofre e nitro-  
gênio na fase orgânica varia de 1 a 2 partes (Tabela II) <sup>32</sup>.

Entre os compostos importantes da estrutura orgânica  
do carvão supõe-se que estejam presentes as seguintes moléculas:  
benzeno, ciclohexano, ciclohexanona, naftaleno, fenol, éter fe-  
nílico, polimetileno, fenantreno e heterocíclicos como: carba-  
zol, benzotiofeno e unidades de piridina que são provavelmente  
os componentes presentes em menor quantidade. Grupos funcionais,  
tais como, hidroxílico, carboxílico, amino e tiol também foram  
identificados <sup>33</sup>.

Essas estruturas orgânicas são ligadas entre si for-  
mando polímeros de ligação cruzada podendo existir algumas molé-  
culas orgânicas relativamente não polimerizadas retidas na ma-  
triz. O peso molecular das cadeias poliméricas, entre as liga-  
ções cruzadas, parece estar em torno de 500 a 1500, decrescendo  
à medida que o carvão cresce na classificação rank <sup>34</sup>.

A estrutura orgânica do carvão parece ter uma forma si-  
milar a um polímero termofixo, e a matéria mineral pode ser ima-

TABELA II - Classificação de carvão por Rank (categoria) 32.

C L A S S E	LIMITES DE CARBONO		LIMITES DE CONTEÚDO		RAZÃO DE ANÁLISE <sup>b</sup>		
	FIXO <sup>a</sup> (% EM PESO)		CALORÍFICO <sup>a</sup> (BTU/lb)		CARBONO	HIDROGÊNIO	OXIGÊNIO
I - Antracito	86 - 98		-		90 - 97	3 - 5	1 - 3
II - Betuminoso							
Volatibilidade baixa	68 - 86						
Volatibilidade média	69 - 78						
Alta volatilidade A	69		14.100				
Alta volatilidade B			13 - 14.000				
Alta volatilidade C			11.500 - 13.000				
III - Sub-Betuminoso					8.300 - 11.500	75 - 85	5 10 - 20
IV - Lignítico					6.300 - 8.300	70 - 75	4 - 5 20 - 25
Plantas e árvores	25 - 30		4.000 - 5.000		50 - 60	5 - 6	35 - 40

a) Matéria mineral livre (mml). Para converter em MJ/Kg, multiplicar por 0,00232.

b) Matéria mineral livre seca (mmls), normalizado por exclusão de enxofre e nitrogênio.

ginada como análoga à carga ("filler"), que freqüentemente é adicionado para melhorar suas propriedades.

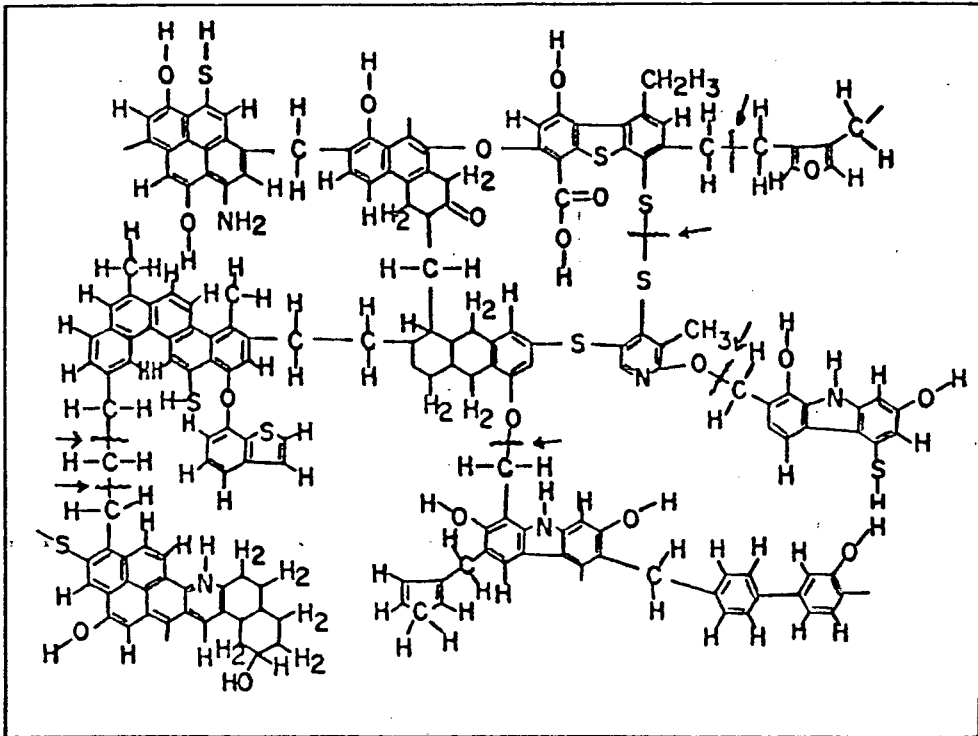
Uma possível estrutura macromolecular do carvão betuminoso é mostrado na figura 4.

Movimentos rotacionais, através do segmento polimérico, são muito restritos, tanto pelas ligações cruzadas quanto pelo grau de cristalinidade presente no carvão. Esta cristalinidade foi medida por muitos pesquisadores usando técnicas de espalhamento de raio X <sup>35, 36</sup>.

À medida que aumenta a classificação rank do carvão, o número de anéis aromáticos condensados aumenta e o grau de cristalinidade se aproxima da estrutura do grafite, que envolve o empacotamento de anéis aromáticos condensados paralelos (lamelar). Para o carvão betuminoso, como apresentado no modelo molecular, estudos de raios X indicam que o empacotamento cristalino mais freqüente envolve duas a três camadas falsas em planos paralelos separados por uma distância aproximada de  $3,6\text{Å}$  <sup>32</sup>.

Do aquecimento do carvão a altas temperaturas na ausência de ar, resulta o coque. O estudo de difração de raio X do coque revela uma organização parcial do carbono, numa estrutura grafítica <sup>37</sup>.

A análise estrutural do carvão através de microscópio eletrônico de alta resolução permite a identificação de unidades petrográficas denominadas macerais <sup>38</sup>, que são substâncias orgânicas derivadas de tecidos vegetais, componentes celulares, líquidos produzidos pela decomposição de animais e que sofreram vários processos de decomposição e incorporados nos estratos sedimentares sofrendo alterações físicas e químicas provocadas por processos geológicos naturais <sup>39</sup>.



**FIGURA 4** - Estrutura macromolecular do carvão. As setas indicam pontos que as ligações podem ser clivadas facilmente durante a pirólise.

Os três maiores grupos de macerais são a vitrinita, exinita e inertinita. O conteúdo de matéria mineral varia de aproximadamente zero para a vitrinita pura, a 10 % em peso para o carvão pré-lavado e até 40 a 50 % para o carvão recém-extraído <sup>32</sup>.

O silício é comumente o maior componente elementar da matéria mineral do carvão, constituindo 1 a 4 % do seu peso integral livre de umidade. O alumínio e o ferro são em seguida os elementos mais abundantes, com uma faixa de 0,3 a 2,5 %, e o cálcio ao redor de 0,1 a 2,5 %. O magnésio, titânio, sódio e potássio ocorrem em quantidades significativamente menores, enquanto que o enxofre inorgânico (mineral) está na faixa de 0 a 2 % ou mais no carvão livre de umidade (Tabela III) <sup>32</sup>.

### 1.5 - CINÉTICA DA REAÇÃO GÁS-SÓLIDO

Durante a reação entre um gás e um sólido, as partículas sólidas podem assumir diferentes tipos de comportamento, podendo aumentar, diminuir ou permanecer seu tamanho inalterado. As partículas sólidas permanecem com o mesmo tamanho durante a reação, quando contêm uma grande quantidade de material inerte que permanece como uma "cinza" de forma não laminar ou quando elas formam um produto consistente. O termo "cinza" será utilizado em forma genérica em referência ao material sólido inerte à reação ou ao produto sólido consistente formado. As partículas diminuem de tamanho durante a reação quando são formadas "cinzas" de forma laminar ou como produto um material não consistente (Figuras 5 e 6) <sup>40</sup>.

TABELA III - Minerais mais freqüentes nos carvões americanos <sup>32</sup>.

GRUPO MINERAL	MINERAL	FÓRMULA
Aluminossilicato	ilita	$(OH)_4K_2(Si_6 \cdot Al_2)Al_4O_{20}$
	caolita	$(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$
Sulfetos	pirita	$FeS_2$
Carbonatos	dolomita	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
	anquerita	$2CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$
	calcita	$CaCO_3$
Sílica	quartzo	$SiO_2$

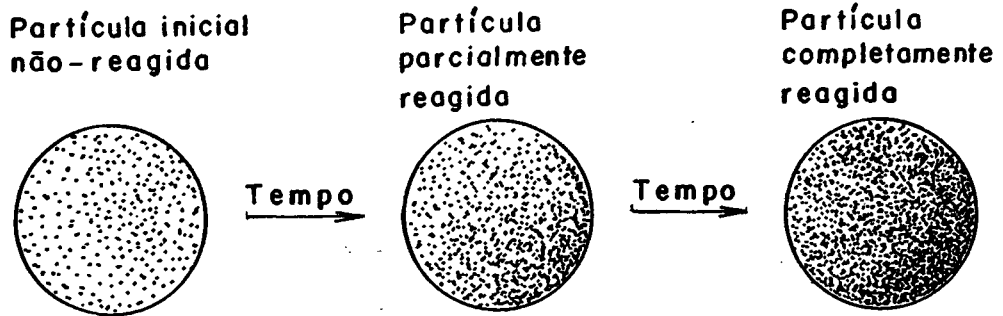


FIGURA 5 - Comportamento da partícula sólida em reação com formação da camada de "cinzas" <sup>40</sup>.

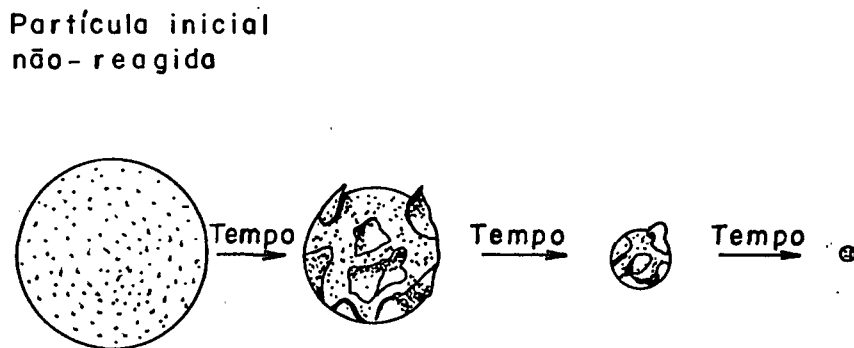


FIGURA 6 - Comportamento da partícula sólida em reação sem formação da camada de "cinzas" <sup>40</sup>.



Para reações entre partículas sólidas envolvidas pelo gás, consideramos dois modelos ideais simples: modelo de conversão progressiva, onde o gás reagente entra e reage dentro da partícula todo o tempo, mas provavelmente a diferentes velocidades em diferentes lugares no interior da partícula; e o modelo sem reação no núcleo, onde a reação ocorre primeiramente na superfície externa da partícula e a zona de reação se move em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte (Figuras 7 e 8) <sup>40</sup>.

Segundo O. Levenspiel <sup>40</sup>, o modelo sem reação no núcleo aproxima-se mais das partículas reais. Observações com combustão de carvão, madeira e briquetes também favorecem o modelo sem reação no núcleo.

O modelo sem reação no núcleo envolve uma seqüência de eventos, dos quais, geralmente, só um será o passo mais lento e, portanto, a etapa controladora da velocidade da reação.

O modelo sem reação no núcleo desenvolvido por Yagi e Kunii <sup>41</sup> supõe a seguinte seqüência de etapas:

Estágio 1: Difusão do reagente gasoso através da camada gasosa para a superfície do sólido;

Estágio 2: Penetração e difusão do gás através das camadas de "cinzas" para a superfície do núcleo que não reagiu;

Estágio 3: Reação do gás com o sólido nessa superfície de reação;

Estágio 4: Difusão do produto através das "cinzas";

Estágio 5: Difusão do produto gasoso através da camada gasosa para a corrente de fluido.

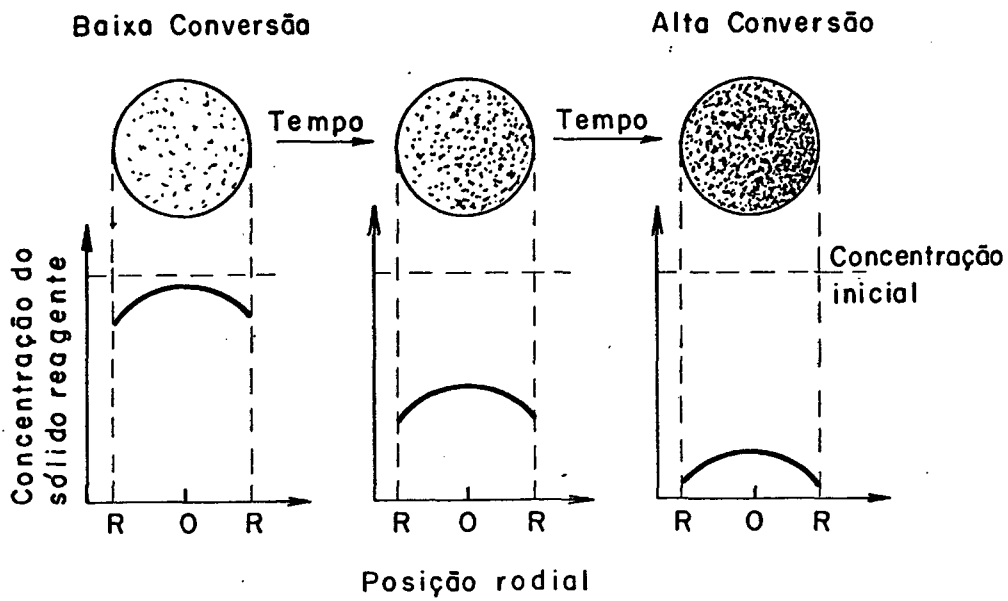


FIGURA 7 - Modelo de conversão progressiva <sup>40</sup>.

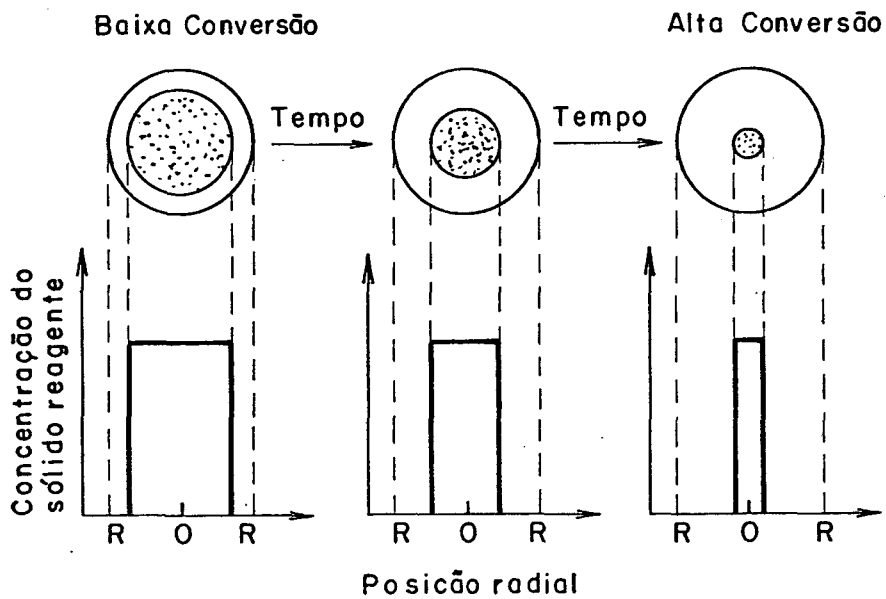


FIGURA 8- Modelo sem reação no núcleo <sup>40</sup>.

A cinética e a etapa determinante da velocidade de uma reação gás - sólido são deduzidas notando-se como a conversão progressiva da partícula é influenciada pelo tamanho da partícula e pela temperatura de operação. Geralmente, quando a reação química é a etapa controladora da velocidade global da reação, a dependência da temperatura é muito grande; quando a transferência de massa controla, a dependência é menor <sup>40</sup>.

Ensaaios cinéticos com diferentes tamanhos de partículas podem distinguir entre reações nas quais o estágio químico ou físico é o controlador. Assim, para uma mesma conversão fracional, se o tempo de reação é proporcional ao tamanho da partícula, a reação química é o estágio controlador; se o tempo de reação for proporcional ao quadrado do raio da partícula, a difusão nas "cinzas" é o estágio controlador; e se o tempo de reação for proporcional ao raio da partícula na potência 1,5 a 2,0, a difusão na camada gasosa é o estágio controlador <sup>40</sup>.

Na tabela IV <sup>40</sup> as expressões cinéticas para o tempo de conversão para várias formas de partículas de tamanho e diminuição constantes são apresentadas.

A velocidade do gás não afeta a resistência devido à cinza, mas afeta a resistência da camada gasosa. Portanto, quando a difusão na camada gasosa controla a velocidade da reação, um aumento na velocidade do gás provoca um aumento na velocidade global da reação <sup>40</sup>.

Quando não há formação de "cinzas", a partícula reagente diminui de tamanho durante a reação e a seqüência de etapas durante a reação é <sup>40</sup>:

Estágio 1: Difusão do gás através da camada gasosa até a super

TABELA IV - Expressões para o tempo de conversão para partículas esféricas de tamanho e diminuição constante para a reação  $A(g) + bB(s) \rightarrow$  produtos 39.

ETAPA CONTROLADORA	PARTÍCULAS DE TAMANHO CONSTANTE	ESFERA DIMINUINDO	
		PARTÍCULA PEQUENA	PARTÍCULA GRANDE
Difusão através da camada gasosa	$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$
	$\tau = \frac{\rho_B \cdot R_o}{3b \cdot C_{Ag} \cdot K_g}$	$\tau = \frac{\rho_B \cdot Y \cdot R_o^2}{2b \cdot D \cdot C_{Ag}}$	$\tau = (\text{constante}) \frac{R_o^{3/2}}{C_{Ag}}$
Difusão através da camada de "cinzas"	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	Não aplicável	Não aplicável
	$\tau = \frac{\rho_B \cdot R_o^2}{6b \cdot D_c \cdot C_{Ag}}$		
Reações químicas	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
	$\tau = \frac{\rho_B \cdot R_o}{b \cdot K_s \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B \cdot R_o}{b \cdot K_s \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B \cdot R_o}{b \cdot K_s \cdot C_{Ag}}$

$X_B$ : conversão fracional;  $C_{Ag}$ : concentração do reagente A no seio do gás;  $K_g$ : coeficiente de transferência de massa;  $\rho_B$ : densidade molar do sólido;  $D_c$ : coeficiente efetivo de difusão nas cinzas;  $\tau$ : tempo espacial (volume do leito de partículas por vazão volumétrica de fluido);  $t$ : tempo de reação;  $R_o$ : raio inicial da partícula;  $Y$ : fração molar de A no fluido;  $K_s$ : constante de velocidade para a superfície da reação.

fície do sólido;

Estágio 2: Reação química;

Estágio 3: Difusão dos produtos para a corrente do fluido.

As expressões cinéticas para reações de partículas esférica que diminuem de tamanho podem ser vistas na tabela IV<sup>40</sup>.

A reação entre coque com alto teor de cinzas e enxofre pode ser tratada como uma reação heterogênea em que as partículas sólidas tem um tamanho constante, isto é, não diminuem de tamanho à medida que a reação ocorre, uma vez que as cinzas formariam o "esqueleto" da partícula. Deste modo, a forma e o tamanho das partículas de coque seriam constantes, apesar de haver consumo de carbono.

A adsorção de vapores de enxofre e diferentes reagentes sulfurizantes sobre carvão vegetal foi estudada por Puri & Hazra<sup>42</sup>, a 600°C, resultando numa apreciável fixação de enxofre, parcialmente aos sítios insaturados e parcialmente por substituição. O complexo resultante da fixação de enxofre sobre carvão vegetal é altamente estável, sendo que somente o enxofre fixado por substituição pode ser recuperado, presente no complexo como grupos sulfeto e hidrossulfeto. O enxofre restante, fixado por adição aos sítios insaturados, provavelmente está presente nos anéis aromáticos das camadas de carbono, como estruturas altamente estáveis.

Foi observado na reação entre coque catarinense e enxofre, que a taxa de formação de sulfeto de carbono decresce com o avanço da reação<sup>31</sup>.

Parece, então, que o enxofre atuaria como um veneno na reação entre coque e enxofre pela formação de um complexo superficial estável.

O enxofre fixado à superfície do sólido por substituição levaria a reação na direção do produto, enquanto que o enxofre fixado ao sólido por adição aos sítios insaturados, formando um complexo muito estável, interromperia a reação <sup>31</sup>.

Kam et alii <sup>24</sup> realizaram estudos sobre a oxidação do carvão e sugeriram que as reações de oxidação do carvão são confinadas à superfície exposta e macroporos das partículas de carvão. A permeabilidade do gás nos microporos das partículas de carvão é extremamente lenta.

Pela comparação da reação entre oxigênio com carvão com a reação entre enxofre e coque, a etapa de difusão até e/ou para fora do interior da partícula parece não ser significativa devido a permeabilidade extremamente pobre aos gases.

## **1.6 - CATÁLISE DAS REAÇÕES RELACIONADAS COM A OXIDAÇÃO DO CARVÃO**

Muitos estudos tem sido realizados com a finalidade de aumentar a reatividade do carvão pela adição de um catalisador. Vários compostos tem sido sugeridos, tais como óxidos e carbonatos alcalinos e alcalino-terrosos, porém na maioria das investigações os parâmetros que influem na reação não foram totalmente isolados ou controlados, e a informação da velocidade de reação não está claramente delineada na literatura <sup>43</sup>.

Os estudos da gaseificação catalítica de carvão estão voltados especialmente para os metais de transição, ferro <sup>44</sup>

e níquel <sup>45</sup>, alcalino-terroso, cálcio <sup>46</sup> e outros metais alcalinos <sup>47, 48</sup>, em especial potássio <sup>49, 50, 51</sup> e sódio <sup>46, 52</sup>.

Os metais de transição são mais ativos em estado metálico e o mecanismo provavelmente é a ruptura da ligação C-C <sup>44, 53</sup>, seguida pela solução do carbono no metal. Nestas condições o enxofre atua como veneno <sup>45, 46</sup>. O mecanismo de ação dos metais alcalinos parece ser muito complicado, dependendo de uma série de parâmetros, como tipo de metal alcalino <sup>47</sup>, tipo de ânion <sup>53</sup>, concentração do catalisador <sup>47</sup>, propriedades do carvão <sup>54, 55</sup> (impurezas, área superficial, porosidade), temperatura de pré-tratamento <sup>54</sup>, temperatura de reação, etc.. O estado químico do metal durante a gaseificação é um problema ainda a ser definido <sup>53</sup>. As hipóteses são que ele estaria como metal <sup>47, 51, 52</sup>, óxido, intercalado <sup>51, 54</sup>, sal superficial <sup>56</sup>, fenolato <sup>52</sup>, carbonato, quimissorvido ou adsorvido fisicamente.

Muralidhara & Sears <sup>57</sup> observaram que a velocidade da reação de carvão com CO<sub>2</sub> aumenta na proporção direta do conteúdo de cálcio.

O aumento da atividade do char frente ao CO<sub>2</sub> pela adição de CaO pode ser explicada pela interação dos elétrons  $\pi$  móveis da estrutura do char com a estrutura deficiente do óxido metálico diretamente através de contato ou via transferência de oxigênio. Isto pode levar ao desenvolvimento de um sítio ativo, em particular com um átomo de oxigênio ligado ou quimissorvido. Os elétrons  $\pi$  parecem estar distribuídos de modo a favorecer uma alta densidade perto do átomo de oxigênio devido à presença do óxido de cálcio, enfraquecendo então a ligação C-C no anel do char e facilitando a formação e separação do CO <sup>58</sup>.

O efeito da adição de  $K_2CO_3$  na velocidade de gaseificação do carvão, char e grafite tem sido estudada por vários autores.

Mckee & Chatterji <sup>59</sup> e Veraa & Bell <sup>60</sup> explicam a ação catalítica do  $K_2CO_3$  na reação de gaseificação de carvão com vapor d'água invocando modelos de reação envolvendo ciclos redox. Tais ciclos são baseados na suposição que  $K_2CO_3$  é reduzido à forma metálica e CO. O metal alcalino então reage com água para produzir hidróxido, que reage com  $CO_2$  ou CO para regenerar o carbonato. O  $CO_2$  é produzido pela reação na fase gasosa entre CO e  $H_2O$ . A etapa crítica neste ciclo é a formação do metal alcalino que tem uma energia livre de formação fortemente positiva.

Existe uma quantidade razoável de evidências experimentais que os metais alcalinos formados pela redução de seus sais na presença de carvão formam agrupamentos ("clusters"), chamados intercalados <sup>43, 51, 53, 54, 90</sup>, compostos lamelares nos quais o arranjo planar dos átomos de carbono do grafite é preservado. Carbono amorfo reage também com os metais alcalinos com notáveis mudanças de cor. Com grafite, os vapores de potássio formam intercalados com estequiometria  $C_8K$ ,  $C_{24}K$ ,  $C_{36}K$ ,  $C_{48}K$ , quando a temperatura aumenta de 250 a  $500^\circ C$  <sup>90</sup>. Acima de  $500^\circ C$  é formado  $C_{60}K$ . O sódio não reage com grafite tão facilmente como os outros metais alcalinos, talvez por razões termodinâmicas, mas reage com lítio e potássio com carbono amorfo, produzindo  $C_{64}Na$  como o composto mais concentrado <sup>90</sup>.

A inserção de reagentes entre as camadas de carbono é parcialmente ionizada, podendo então ser distingüidas dois tipos de compostos lamelares: aqueles em que a camada de carbo



no está carregada positivamente e aqueles em que a camada de carbono está carregada negativamente <sup>90</sup>.

A estrutura eletrônica do grafite <sup>90</sup> compreende dois tipos de elétrons de valência: os elétrons  $\sigma$ , que produzem ligações fortes na camada de carbono, e os elétrons  $\pi$ , responsáveis pelas propriedades lamelares do grafite. Os níveis de energia de muitos elétrons  $\pi$  formam uma série contínua que constitui uma banda de valência para o estado fundamental do grafite e uma banda de condução para os estados excitados. Para o grafite puro, à temperatura zero absoluto, a banda de valência está completamente ocupada e a banda de condução está vazia. À medida que a temperatura aumenta, os elétrons passam da banda de valência para a banda de condução <sup>90</sup>.

Devido à sua natureza metálica, grafite pode ser aceptor ou doador de elétrons. Quando elétrons são adicionados ou removidos da camada de grafite, o resultado é a povoação da banda de condução e a despovoação da banda de valência.

Quando um metal alcalino intercala entre as camadas de carbono, ocorre a transferência de elétrons do metal alcalino para a camada de carbono, de forma que a camada metálica inserida é ionizada positivamente <sup>90</sup>.

Os metais alcalinos apresentam um elétron no orbital s, a camada mais externa, que pode ser facilmente removido. A remoção de quaisquer elétrons posteriores não é fácil devido aos altos potenciais envolvidos. Os metais alcalinos possuem alto grau de condutividade e outras características metálicas <sup>109</sup>.

Com a inserção de um metal alcalino nas camadas de carbono, a condutividade elétrica é de 10 a 20 vezes maior nes

tes compostos que no grafite <sup>90</sup>.

Com base no exposto acima, os complexos de metais alcalinos e carvão são transportadores de carga ou complexos doadores-aceptores de elétrons. Tais complexos são particularmente bons doadores de elétrons <sup>110</sup>.

Em reação C - O<sub>2</sub>, tem sido sugerido que os compostos de intercalação podem ser intermediários ativos ou, alternativamente, que a penetração do metal alcalino pode abrir a estrutura do carbono para posterior ataque <sup>30</sup>.

As reações de carvão com metais alcalinos são mais complexas do que aquelas de char e grafite, porque o carvão é estruturalmente diferente e contém impurezas que podem afetar o comportamento catalítico <sup>78</sup>.

Segundo Wood & Sancier <sup>61</sup>, os catalisadores para gaseificação de carvão - char com CO<sub>2</sub> ou vapor d'água são sais inorgânicos de cátions de metais alcalinos e ânions contendo oxigênio, que sob condições de gaseificação são convertidos a um óxido não-estequiométrico, altamente disperso sobre a superfície do char como um filme líquido. Este filme favorece a transferência de oxigênio do gás oxidante para a superfície do char através de um ciclo redox. Na interface catalisador/char, a doação de elétrons pelo char reduz o cátion a um metal neutro dissolvido no catalisador, deixando um cátion radical na superfície do char, que reage com íons oxigênio do catalisador formando um grupo fenolato. Este grupo é estabilizado pelos íons metálicos na fase catalítica. Os íons oxigênio perdidos do catalisador são restabelecidos na interface gás/catalisador pela oxidação dos átomos metálicos dissolvidos pelo gás oxidante.

Os intermediários reativos são transportados entre o oxidante gasoso e o char por difusão através da fase gasosa. O monóxido de carbono é formado por descarbonilação da espécie fenolato, e este processo governa a velocidade de gaseificação <sup>61</sup>.

Na gaseificação do carvão de Charqueadas - RS, na presença de carbonato de potássio, também foi observado efeito catalítico do carbonato de potássio, sendo que à temperaturas próximas do ponto de fusão do  $K_2CO_3$  ( $891^\circ C$ ) a atividade do catalisador é maior <sup>62</sup>. Isto foi explicado pelo fato de, à estas temperaturas, o metal teria maior mobilidade, aumentando sua atividade catalítica. A energia de ativação diminui fortemente a partir de temperaturas próximas do ponto de fusão do  $K_2CO_3$ , indicando uma mudança da etapa controladora do processo. Abaixo de  $900^\circ C$ , a velocidade de reação é controlada pela etapa cinética, e a presença do catalisador não reduz a energia de ativação, mas o fator pré-exponencial aumenta, favorecendo, provavelmente, o mecanismo de transferência de oxigênio <sup>62</sup>.

Tager et alii <sup>63</sup> estudaram o comportamento da matéria mineral durante a combustão de carvão betuminoso a alta temperatura. A composição da parte mineral do carvão é apresentada na tabela V. Dentro da faixa de temperatura de 800 a 1500 K, ocorre a decomposição parcial de compostos minerais complexos, com a correspondente vaporização de óxidos de potássio, enxofre e ferro. A 2500 K, começa a vaporização da sílica que aumenta progressivamente com o aumento da temperatura.

Nas reações  $C/O_2$  em carvão americanos, os metais alcalinos apresentam efeito catalítico, aumentando do lítio para o césio. Letart et alii <sup>65</sup> observaram que o cálcio é um forte ca

TABELA V - Composição da parte mineral do carvão betuminoso estudado por Tager et alii <sup>63</sup>.

COMPONENTE	PORCENTAGEM EM PESO
$\text{SiO}_2$	64,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,6
CaO	1,7
MgO	0,2
$\text{TiO}_2$	0,7
$\text{K}_2\text{O}$	0,7
$\text{SO}_3$	0,3

talizador. Por outro lado, a oxidação do grafite à temperatura entre 450 e 700°C é só levemente catalisada por magnésio.

Estudos realizados com grafite revelaram que o efeito de compostos de metais alcalinos sobre as reações de gaseificação do carbono manifesta-se na criação de novos centros reativos de carbono. O efeito dos compostos de metais alcalinos já se manifesta no decréscimo dos pontos de ignição do carbono. Sais alcalinos de ácidos fracos são cataliticamente mais eficientes do que sais de ácidos fortes <sup>64</sup>.

Uma interpretação da catálise por metais alcalinos foi estudada em 1921 por Taylor & Neville <sup>65</sup> afirmando que sais de metais alcalinos provocam a instabilidade térmica dos óxidos superficiais, porém há dúvidas quanto a validade dessa conclusão, pois outros investigadores verificaram que à temperatura de 900°C ocorre volatilização dos sais alcalinos <sup>64</sup>.

Peralba et alii <sup>65</sup> estudaram o efeito da adição de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos na reatividade de carvão redutor, da jazida de Butiã - Recreio, observando um aumento da reatividade devido à presença dos aditivos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  e  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ , sendo que o aumento é mais acentuado para o  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ .

Cloreto de sódio, cloreto de potássio e carbonato de potássio são também ativadores, sendo o carbonato de potássio o mais eficiente. Entre os cloretos, o íon sódio ( $\text{Na}^+$ ) é melhor ativador do que o íon potássio ( $\text{K}^+$ ) <sup>65</sup>.

## 1.7 - CATÁLISE DA FORMAÇÃO DE SULFETO DE CARBONO

A síntese do sulfeto de carbono por meio da catálise da reação entre enxofre e hidrocarbonetos tem sido estudada por muitos autores.

Thacker & Miller <sup>66</sup> estudaram o efeito de catalisadores na reação entre metano e enxofre à temperaturas de 700°C ou menores. Sob as condições empregadas, sílica-gel, alumina ativada, com pequenas quantidades de cromo, manganês, vanádio ou ferro e bauxita ativada são superiores aos outros catalisadores investigados. Estes catalisadores pertencem à classe geral de argilas ativadas. O efeito dos catalisadores estudados na produção de sulfeto de carbono é visto na tabela VI.

Thomas & John <sup>12</sup> estudaram a reação entre enxofre e hidrocarbonetos usando catalisadores. Na reação entre metano e enxofre, usando-se sílica-gel e pentóxido de vanádio como catalisadores, as condições de reações estabelecidas permitem elucidar a etapa química da reação, isto é, condições tais que as velocidades de transferência de massa de reagentes e produtos para e a partir da superfície catalítica e as velocidades de difusão de cada componente dentro da estrutura do poro do catalisador podiam ser estimados ou desprezados em comparação com a velocidade de conversão química.

Segundo Thomas & Strickland-Constable <sup>67</sup>, a reação catalítica entre enxofre e hidrocarbonetos na faixa de temperatura 1000 - 1200°C, se processa via formação de intermediários gasosos ou hidrocarbonetos insaturados superficiais.

Um mecanismo da reação alternativo, sugerido por Thomas <sup>68</sup>, prevê que a etapa controladora da velocidade da reação catalítica envolve a interação entre enxofre adsorvido e radicais hidrocarbonetos adsorvidos.

TABELA VI - Efeito de catalisadores na produção de sulfeto de carbono <sup>66</sup>.

COMPOSIÇÃO	% MOLAR DE CH <sub>4</sub> CONVERTIDO A CS <sub>2</sub>	
	550°C	600°C
a) Velocidade espacial = 825; razão molar CH <sub>4</sub> :S <sub>2</sub> = 0,5		
MnO <sub>2</sub> sobre Kieselguhr	7,1	12,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Mn = 20:1	...	55,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :V = 20:1	...	51,8
Sílica gel	42,1	69,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr = 20:1	26,4	65,7
Bauxita ativada	23,8	63,9
Bauxita ativada purificada	...	59,4
"Alorco"	27,4	...
b) Velocidade espacial = 775; razão molar CH <sub>4</sub> :S <sub>2</sub> = 0,6		
Mo:Cr = 3:1 sobre pedra-pome		5,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Mn = 20:1		57,8
25 % MnO <sub>2</sub> - 1 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sobre Kieselguhr		7,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe = 20:1		50,6
Sulfeto de ferro		4,8
Co:W = 20:1 sobre pedra-pome		6,7

Na reação entre hidrocarbonetos e enxofre, os resultados cinéticos de Thomas & John <sup>12</sup> sugerem que o hidrocarboneto é fortemente adsorvido na superfície do catalisador e reage com enxofre adsorvido ou com enxofre gasoso. É possível que durante a síntese de sulfeto de carbono as moléculas  $S_2$  são competitivamente adsorvidas sobre o catalisador e então ocorre a reação superficial sobre enxofre adsorvido e radicais de hidrocarbonetos, seguida pela dessorção dos produtos. Na reação entre enxofre e hidrocarbonetos aromáticos, como por exemplo benzeno, xileno e tolueno, parece que o sulfeto de carbono é formado pelo grupo metila que se desliga do núcleo aromático e reage com o enxofre adsorvido, pois não foi detectada a formação de sulfeto de carbono na reação do benzeno.

Na reação catalítica entre metano e enxofre, com catalisador de pentóxido de vanádio e sílica-gel, à baixas pressões parciais e baixas conversões, a reação é de primeira ordem com respeito a ambos os reagentes. A altas pressões parciais e baixas conversões, a reação é de primeira ordem com respeito ao metano e ordem menor do que um com respeito ao enxofre, sendo que os produtos, tanto sulfeto de carbono quanto sulfeto de hidrogênio, diminuem a velocidade da reação sendo maior seu efeito quanto maior a temperatura <sup>12</sup>.

O sulfeto de carbono também pode ser produzido cataliticamente através da oxidação de hidrocarbonetos alifáticos na presença de sulfeto de hidrogênio <sup>69</sup>. Vários alumino-silicatos, particularmente aqueles contendo cátions metálicos que formam complexos com enxofre, tais como metais alcalinos e alcalino-terrosos (por exemplo, sódio, lítio, cálcio, potássio), podem ser empregados para promover a formação de sulfeto de car



bono e óxido de carbono.

### 1.8 - OBJETIVOS

Estudos sobre a redução de  $\text{SO}_2$  com coque catarinense sugerem que a formação de sulfeto de carbono ocorre através da reação entre carbono e enxofre como etapa intermediária<sup>70</sup>.

Além disso, observou-se que a produção de sulfeto de carbono aumenta com o teor de cinzas do coque, particularmente alguns óxidos encontrados nas cinzas.

O objetivo do presente trabalho é observar o efeito catalítico de alguns sais na reação entre coque e vapores de enxofre na faixa de temperatura  $700 - 900^\circ\text{C}$ , visando esclarecer alguns aspectos da reação do ponto de vista mecanístico.

## II - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - REAGENTES .

O coque utilizado, obtido da Carbonífera Criciúma, foi analisado no Laboratório de Química Analítica da UFSC e os resultados aparecem na tabela VII.

Na incorporação dos carbonatos foram utilizados carbonato de sódio p.a. e carbonato de potássio p.a., da ECIBRA , e carbonato de césio p.a., da Merck.

Na incorporação dos nitratos metálicos foram usados nitrato de sódio e nitrato de potássio p.a., da QEEL Indústrias Química S.A., nitrato de lítio p.a., da Carlo Erba, nitrato de cálcio p.a., da Merck, e nitrato de níquel p.a., da ECIBRA.

Os nitratos e carbonatos metálicos utilizados, submetidos à temperaturas elevadas, podem se decompor, dando origem aos óxidos respectivos.

Para a incorporação do oxalato de titânio partiu-se do cloreto de titânio, da Merck, por reação deste com ácido oxálico, em solução alcoólica. O oxalato de titânio <sup>71</sup> é insolú

TABELA VII - Análise do coque utilizado nos experimentos.

	PORCENTAGEM
Umidade	1,24
Cinzas	14,32
Carbono fixo	81,30
Matéria volátil	3,14
Enxofre total	2,31
Enxofre líquido	2,14
Superfície específica (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	1,96

a) Calculado pela equação de BET. (Brunnauer - Emmett - Teller)

vel em etanol, precipitando-se. O precipitado foi filtrado e lavado repetidas vezes com etanol.

O enxofre em flor utilizado foi da Quimidrol.

Usou-se também carvão vegetal preparado da casca de côco. As amostras de coque catarinense e carvão vegetal foram moídas num moinho de mandíbulas e em seguida num moinho de bolas, sendo finalmente peneiradas e separada a fração - 28 + 35  $\neq$  Tyler.

## 2.2 - MÉTODOS

### 2.2.1 - Sistema de Reação

O sistema de reação consistia de um vaporizador de enxofre, um forno de resistência elétrica para aquecer o reator de quartzo, um cilindro de gás ( $N_2$ ) de arraste. Para as medidas de temperaturas 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, ambos fabricados pela ALFA Instrumentos.

O enxofre e o sulfeto de carbono eram separados em dois fracionadores. O primeiro à temperatura ambiente e o segundo na temperatura do nitrogênio líquido (Figura 9).

#### 2.2.1.1 - Reator

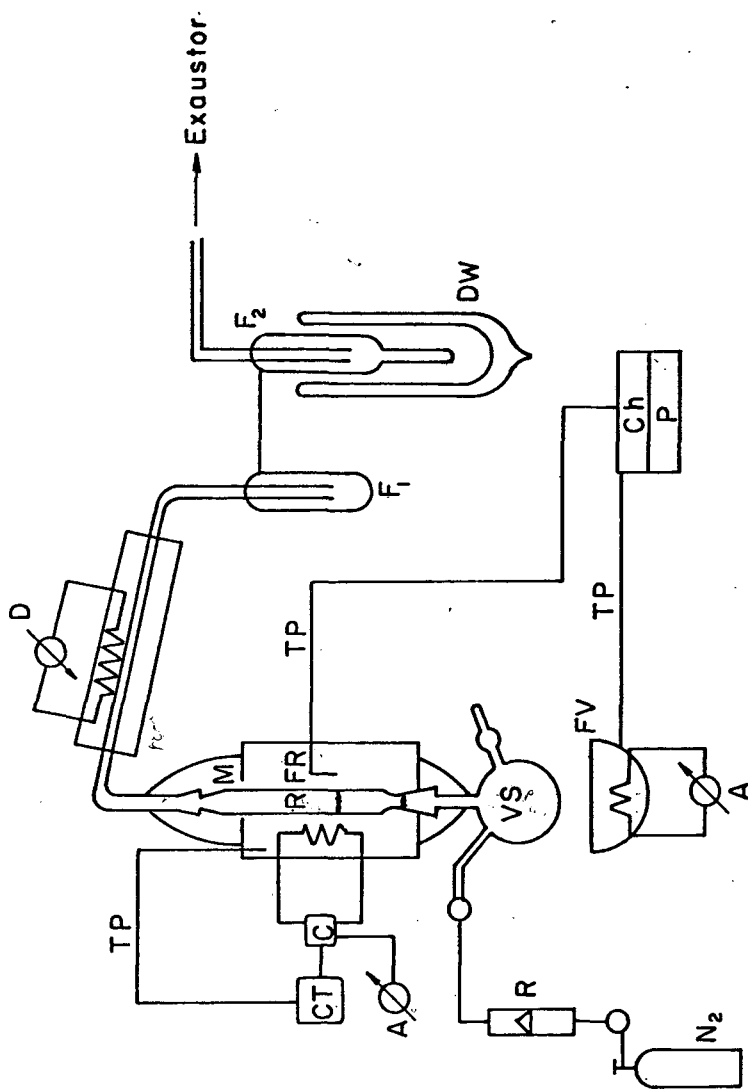


FIGURA 9 - Sistema de reação. A: varivolt; D: dimer; TP: termopares; Ch: chave seletora; P: pirômetro; R: reator de quartzo; FR: forno do reator; VS: vaporizador de enxofre; FV: forno do vaporizador de enxofre; RT: rotâmetro; F<sub>1</sub>: fracionador de enxofre; F<sub>2</sub>: fracionador para a amostra; CT: minicontrolador térmico; C: contator; M: man-  
ta de proteção térmica; DW: dewar com N<sub>2</sub> líquido.

O reator de quartzo é mostrado na figura 10. Na parte central, internamente, havia um estrangulamento que dividia o reator em duas partes. A região inferior atuaria como pré-aquecedor de enxofre, pois este ao sair do vaporizador tem uma temperatura próxima de  $600^{\circ}\text{C}$ , e ao passar nesta região sua temperatura é elevada até a temperatura de operação do reator. Para aumentar a taxa de transferência de calor foram colocados, nesta região, pequenos pedaços de quartzo.

Na extremidade superior, o reator possuía uma junta esmerilhada macho 14/20, e na extremidade inferior uma junta esmerilhada fêmea 14/20.

#### **2.2.1.2 - Forno de Aquecimento**

O forno de aquecimento consistia de uma base cilíndrica de cerâmica refratária de comprimento 100 mm e diâmetro interno de 25 mm. Internamente haviam ranhuras para alojar os elementos de resistência Kanthal fio A-1, nº 17, em forma espiral. O isolamento térmico do forno foi feito com Kawool 1400, constituído de fibras cerâmicas, produzido pela Babcock & Wilcox Fibras Cerâmicas Ltda., a partir de alumina e sílica. Este sistema era suportado por um cilindro de aço inox, de 210 mm de comprimento e 150 mm de diâmetro.

As potências elétricas necessárias para o cálculo da resistência elétrica do forno, em função das temperaturas desejadas, são mostradas na tabela VIII.

O comprimento do fio do elemento de resistência do forno foi calculado considerando-se que a temperatura máxima

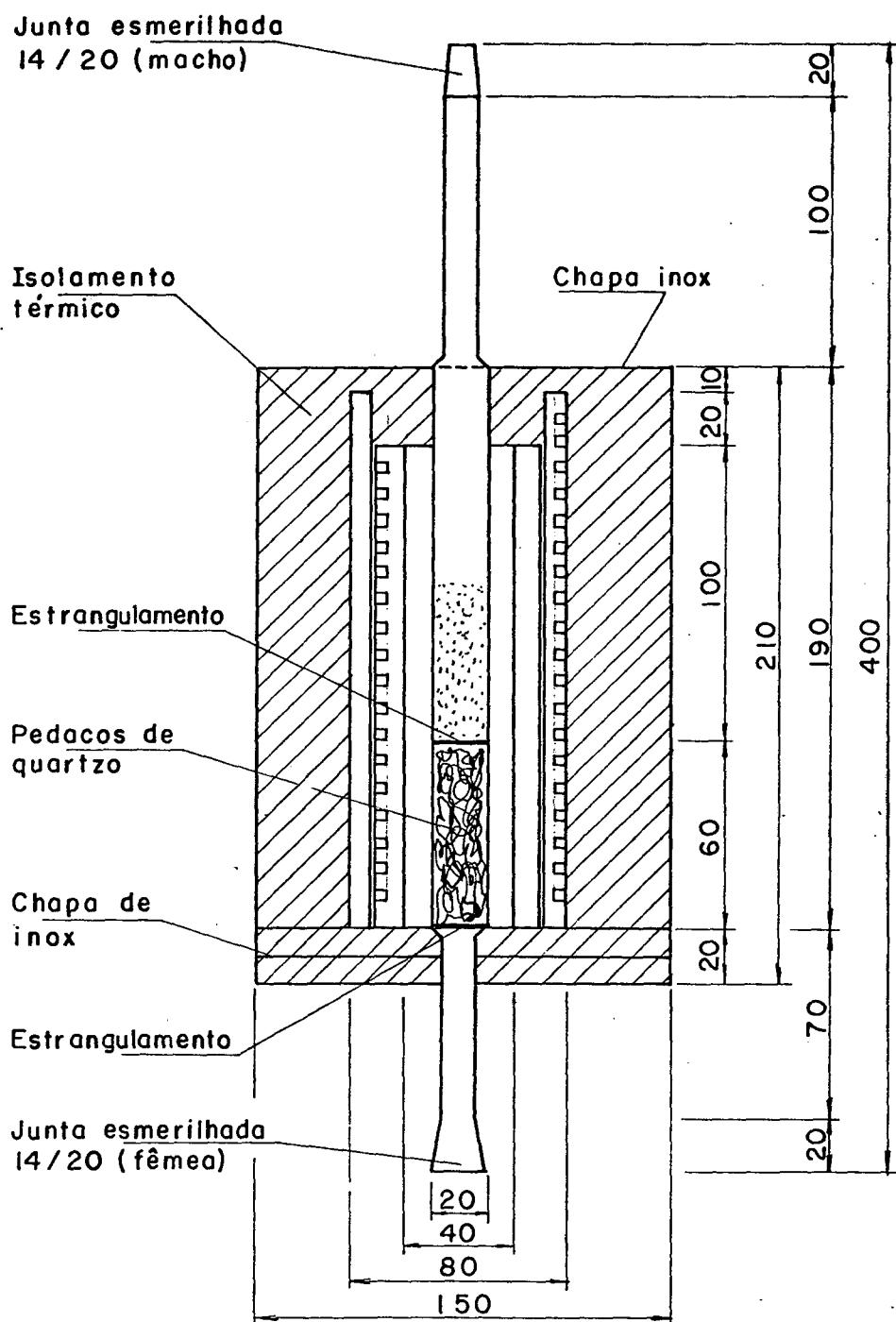


FIGURA 10 - Corte esquemático do forno e reator.

TABELA VIII - Potência elétrica em função da temperatura do for  
no 72.

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



do forno seria de  $1200^{\circ}\text{C}$ , e a corrente máxima suportada pelo varivolt de 6,3 A. O fio disponível tinha uma resistência específica a  $20^{\circ}\text{C}$  e  $1,3 \text{ ohm/m}^{72}$ .

Para a temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$ , conforme a tabela VIII, necessitamos de uma potência de 1000 watts aproximadamente. A través da Lei de Ohm foi calculada a resistência total necessária de 25,2 ohm, e considerando valor da resistência métrica para o fio A-1, nº 17, calculou-se o comprimento de 19,4 m do elemento de resistência do forno.

Na prática usou-se 20 m do fio, sendo a resistência igual a 26 ohm, a tensão máxima aplicada no varivolt.

#### 2.2.1.3 - Vaporizador de Enxofre

O elemento de aquecimento consistia de uma manta elétrica (220 V) de 500 ml, controlada por um varivolt. O vaporizador, um balão de fundo redondo de pyrex, de 300 ml de capacidade, tinha uma saída superior com junta esmerilhada 14/20 macho para ser acoplada ao reator, uma entrada lateral para o gás de arraste ( $\text{N}_2$ ) e outra entrada lateral com junta esmerilhada esférica 18/9 (macho e fêmea), por onde o enxofre em pó era carregado.

#### 2.2.1.4 - Sistema de Amostragem

O enxofre em excesso à reação era coletado num fracionador à temperatura ambiente e o sulfeto de carbono produzido

em um dado intervalo de tempo era determinado medindo-se o seu volume no segundo fracionador, à temperatura do nitrogênio líquido, contendo uma escala graduada.

No segundo fracionador somente se condensava o sulfeto de carbono, uma vez que nas condições de reação não haviam sub-produtos <sup>31</sup>.

### 2.2.2 - Método de Incorporação dos Sais

O método de incorporação dos sais na superfície do coque foi a impregnação <sup>73</sup>. Inicialmente era preparada uma solução aquosa do composto a uma concentração apropriada para resultar na proporção de catalisador que se desejava sobre a superfície do coque. A água era evaporada lentamente junto com o coque por cerca de 2 horas num evaporador rotatório à vácuo (60 - 70°C) até a secagem completa, obtendo-se, assim, a deposição de todo o soluto sobre o coque.

Na experiência realizada com coque, misturado mecanicamente ao catalisador, foram pesadas as massas desejadas dos dois constituintes e misturados mecanicamente até formar uma mistura homogênea dos dois sólidos.

### 2.2.3 - Fluxo de Enxofre

O fluxo de enxofre através do reator foi determinado experimentalmente determinando-se a massa de enxofre que passava pelo reator após 60 minutos. Duas determinações foram fei

tas. A primeira determinação foi realizada com o reator vazio a 850°C. Vapores de enxofre eram formados no vaporizador, a 600°C, e arrastados por um fluxo de 20 ml/min de nitrogênio. Após 60 minutos o enxofre coletado no primeiro fracionador foi pesado, e o fluxo de enxofre calculado foi de 1,42 g/min.

A segunda determinação foi realizada com o reator carregado com 5 g de coque, a 850°C, nas mesmas condições da determinação anterior. Após 60 minutos o enxofre coletado no primeiro fracionador foi pesado e o fluxo de enxofre calculado foi de 1,43 g/min.

Da pequena diferença existente entre as duas determinações concluiu-se que a quantidade de enxofre que reage na sua passagem pelo leito de coque é muito pequena.

#### 2.2.4 - Método de Acompanhamento da Reação

A amostra de coque preparada era seca em estufa por cerca de uma hora a 100°C.

O reator era carregado com 5 g de amostra e aquecido durante 3 horas a 760°C para eliminar umidade e gases adsorvidos, fixar melhor os sais e decompô-los antes do início da reação.

Após esses períodos, o reator era aquecido até a temperatura de trabalho e o vaporizador lentamente aquecido até 600°C. Ao atingir 600°C os vapores de enxofre, diluídos em nitrogênio, atravessavam o leito de reação.

O excesso de enxofre que passava pelo leito de coque era coletado no primeiro fracionador e o sulfeto de carbono

produzido, coletado no segundo fracionador. A produção de sulfeto de carbono a qualquer tempo era determinada medindo-se o volume obtido.

As medidas cinéticas foram efetuadas examinando-se a conversão de sulfeto de carbono com um método usado em sistema de fluxo, chamado diferencial <sup>74</sup>. A reação foi acompanhada durante as horas iniciais, considerando-se um estado quase estacionário do sólido, isto é, um consumo desprezível de carbono durante as determinações.

Desta forma, a velocidade de aparecimento do produto sulfeto de carbono é diretamente proporcional à superfície total do coque e ao fluxo constante de enxofre. Como a superfície total do coque é praticamente constante, a velocidade de formação do sulfeto de carbono independe desta e também do fluxo de enxofre, pois este também é constante durante as determinações.

Logo, a reação de formação de sulfeto de carbono segue uma cinética de ordem zero, comportamento de muitas reações que ocorrem sobre a superfície de sólidos <sup>31</sup>. A velocidade de formação de sulfeto de carbono ocorre a uma velocidade constante independente da concentração dos reagentes.

A velocidade específica de reação,  $k_{obs}$ , foi calculada a partir do plote de moles de sulfeto de carbono produzido versus tempo, nas horas iniciais de reação, onde a cinética de ordem zero era observada. Após 4 horas de reação, a velocidade de produção de sulfeto de carbono diminuía no tempo até atingir um platô, a cerca de 10 horas de reação.

#### 2.2.5 - Medidas de Superfície Específica

O método utilizado na determinação da superfície específica de sólidos foi o método volumétrico estático, que consiste em medir volumetricamente a quantidade de gás adsorvido.

O equipamento utilizado está representado na figura 11. Está formado por um sistema volumétrico representado por L, um manômetro M e um sistema de vácuo.

O vácuo era produzido por uma bomba mecânica BM, da Edwards, potência de 1/3 CV, 220 V, e uma bomba de difusão BD de mercúrio, 110 V.

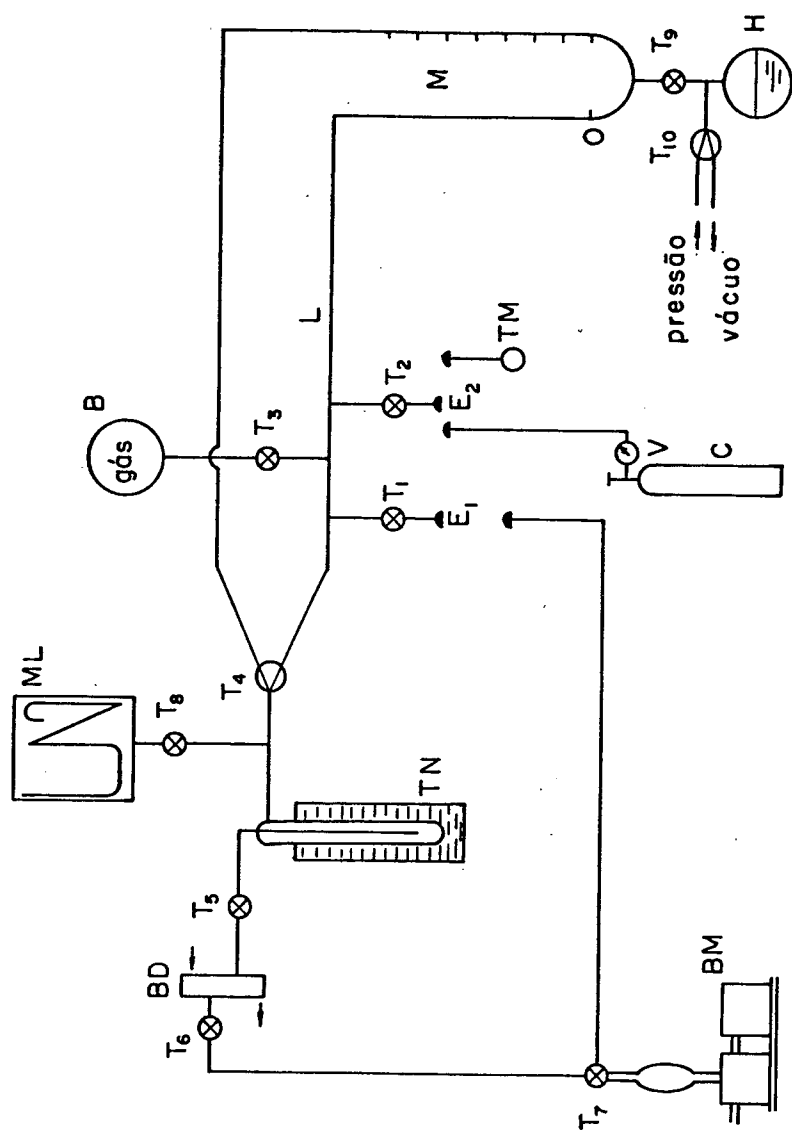
Uma trampa submersa num banho de nitrogênio líquido TN era usada para baixar a pressão do vapor de mercúrio, e num manômetro McLeod ML era lida a pressão no sistema.

Por uma entrada  $E_2$ , o gás adsorvato era admitido (nitrogênio ou gás carbônico), sendo armazenado no balão B de  $1190 \text{ cm}^3$ , calibrado com água a  $25^\circ\text{C}$  antes de ser soldado ao sistema.

Pela entrada  $E_2$ , através de uma junta fêmea tipo rôtula 18/9, era acoplado o recipiente de amostra, que possui uma junta esmerilhada tipo rôtula macho 18/9.

A pressão do gás durante as medidas era lida no manômetro M.

Para evacuar o sistema, primeiramente todas as torneiras eram fechadas (a torneira  $T_7$  comunicando a BM com a BD), a bomba mecânica era ligada e esperava-se alguns minutos, até alcançar um vácuo mínimo de 0,5 mm Hg no McLeod ML. Em seguida, abria-se a torneira  $T_6$ , ligava-se a bomba de difusão e se fazia circular a água de refrigeração. As torneiras  $T_5$  e  $T_8$  eram abertas e esperava-se até o vácuo alcançar ao redor de  $10^{-3}$  mm Hg. Mantendo-se a torneira  $T_9$  fechada, deixando todo o mer



**FIGURA 11** - Sistema de medição da superfície específica. M: manômetro de mercúrio; H: balão com mercúrio; B: balão para gás adsorbato; ML: manômetro McLeod; TN: dewar com nitrogênio líquido; BD: bomba de difusão; BM: bomba mecânica; T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>6</sub>, T<sub>7</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>9</sub>, T<sub>10</sub>: torneiras; E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>: entradas com juntas esmerilhadas esféricas; C: cilindro de gás adsorbato; V: válvula; TM: recipiente para amostra; L: li- nha de vácuo.

cúrio no balão H, virava-se a torneira  $T_7$  para  $E_1$ ,  $T_1$  era aberta para evacuar a linha L. Se o balão B estivesse com ar,  $T_3$  também era aberta. Depois de um ou dois minutos,  $T_1$  era fechada e virava-se  $T_7$  para a BD, abria-se  $T_4$  para a linha L e esperava-se até o vácuo ser menor do que  $10^{-3}$  mm Hg. Em seguida, deixava-se subir o mercúrio de H, abrindo suavemente  $T_9$ .

Para carregar o balão B, fechava-se a torneira de duas vias  $T_4$ , e pela entrada  $E_2$  era conectada uma junta esmerilhada tipo rôtula macho 18/9, ligada ao cilindro de gás adsorbato por meio de uma mangueira de plástico.  $T_2$  era aberta e pela entrada  $E_1$  era feito vácuo para tirar o ar da mangueira que unia  $E_2$  com o cilindro.

Em seguida, a torneira  $T_1$  era fechada e  $T_3$  era aberta. Gás adsorbato era admitido muito lentamente pela válvula V de modo que o nível de mercúrio do lado esquerdo do manômetro M, descesse lentamente. O gás era carregado até que o nível de mercúrio alcançasse o mínimo inferior, situado alguns centímetros acima da base do manômetro. Muito cuidado era necessário durante a carga de gás porque, caso o nível de mercúrio ao lado esquerdo se reduzisse até a base do manômetro, este seria golpeado pelo lado direito, jogando mercúrio para dentro do sistema.

Uma vez que o balão B estivesse carregado, interrompia-se a entrada de gás, a válvula V era fechada e em seguida as torneiras  $T_2$  e  $T_3$ .

A união ao cilindro era desconectada e a torneira  $T_1$  aberta para eliminar o gás adsorbato que permanecia na linha L do sistema. A linha L compreendia o volume entre  $T_4$ ,  $T_1$ ,  $T_3$  e  $T_2$  e o ponto zero do manômetro M.

Em seguida, a torneira  $T_1$  era fechada, e abrindo a torneira  $T_4$  fazia-se vácuo em todo o sistema de linha L. Retirava-se de  $E_2$  a mangueira do cilindro.

#### 2.2.5.1 - Procedimento Experimental para Efetuar a Medida de Superfície

A amostra de coque de aproximadamente 1,0 g era colocada no recipiente de amostra e aquecida a  $100^{\circ}\text{C}$  por 2 horas numa estufa a fim de eliminar umidade e remover impurezas adsorvidas.

O recipiente com a amostra era acoplado à entrada  $E_2$  e em seguida a torneira  $T_2$  era aberta muito suavemente. Desta forma a amostra de coque era evacuada por um período de trinta minutos a fim de eliminar as impurezas e gases adsorvidos e expor uma superfície limpa. Mantinha-se um vácuo de aproximadamente  $10^{-4}$  mm Hg.

O recipiente era depois submerso num Dewar à temperatura do nitrogênio líquido.

Uma vez evacuado o sistema ( $10^{-4}$  mm Hg), as torneiras  $T_4$  e  $T_2$  eram fechadas e admitia-se gás ao sistema, girando lentamente  $T_3$  até se conseguir uma pressão do gás de 80 mm Hg aproximadamente, lida no manômetro de mercúrio.

O gás adsorvato utilizado foi o nitrogênio S.S. da White-Martins e dióxido de carbono da White-Martins.

A pressão do gás era lida no manômetro de mercúrio, à partir do ponto 0 (zero) do manômetro M, que era o ponto de referência que permite manter o volume do sistema todo constan



te. Todas as leituras de pressão eram feitas a partir do ponto 0 (zero).

Para mover o mercúrio para baixo, aplicava-se vácuo pela parte inferior do manômetro, utilizando-se uma bomba de vácuo, marca Primar, 220 V, 1/4 CV. Para mover o mercúrio para cima, aplicava-se pressão atmosférica.

No volume definido pela linha L, encontrava-se o número de moles iniciais,  $n_i$ , utilizando-se a lei dos gases ideais, e a pressão final,  $P_i$ , era lida no manômetro de mercúrio.

A torneira  $T_2$  era aberta e após um tempo razoável, quando a pressão no manômetro não variava, lia-se a pressão final.

Em seguida, fechava-se a torneira  $T_2$ , admitia-se uma maior quantidade de gás pela torneira  $T_3$ , na linha L, até alcançar uma pressão de 160 mm Hg, aproximadamente, medida a partir do 0 do manômetro. Fechava-se  $T_3$ , abria-se  $T_2$  e novamente se media a pressão final. O procedimento era repetido a várias pressões iniciais.

O volume definido na linha L foi calibrado com ar, e o volume morto,  $f_m$ , no recipiente de amostra foi calibrado com hélio, da Oxigênio do Brasil, uma vez que o hélio é desprezivelmente adsorvido mesmo à temperatura do nitrogênio líquido. O método para calcular  $f_m$  foi o mesmo que para obter  $n_{ads}$ .

O número de moles adsorvidos,  $n_{ads}$ , era calculado diminuindo-se o número de moles iniciais do número de moles que ocupava o volume morto.

O número de moles adsorvidos estão dados por:

$$n_{\text{ads}} = n_i - n_j - n_M \quad (16)$$

onde:  $n_i$  - número de moles no volume L à pressão  $P_i$ ;

$n_f$  - número de moles no volume L à pressão  $P_f$ ;

$$n_M = n_i' - n_f';$$

$n_i'$  - número de moles no volume L do gás que não se adsorve à  $P_i'$  (He);

$n_f'$  - número de moles no volume L do gás que não se adsorve à  $P_f'$ .

O volume adsorvido é dado por:

$$V_{\text{ads}} = \frac{n_{\text{ads}} \times 0,082 \times 273}{1} \quad (17)$$

A partir dos dados calculava-se  $P_f / |V_{\text{ads}}(P_o - P)|$  e  $P_f / P_o$ , onde  $P_o$  é a pressão de saturação do adsorbato à temperatura do nitrogênio líquido, e  $P_f$  é a pressão final lida no manômetro de mercúrio.

Graficando  $P_f / |V_{\text{ads}}(P_o - P_f)|$  contra  $P_f / P_o$ , de acordo com a equação de Brunauer - Emmett - Teller (18), obtinha-se uma reta, cujo coeficiente angular é o recíproco do volume da monocamada do gás adsorvido <sup>75</sup>.

$$\frac{P_f}{V_{\text{ads}}(P_o - P_f)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{1}{V_m} \left( \frac{P_f}{P_o} \right) \quad (18)$$

A equação de Brunauer - Emmett - Teller (BET) fornece resultados muito satisfatórios para valores de  $P_f / P_o$  entre 0,05 e 0,3 <sup>75</sup>.

Para valores de  $P_f / P_o$  abaixo de 0,05 foi usada a equação de Dubinin - Polanyi <sup>75</sup>:

$$\log V_{ads} = \log V_m - 0,434 \frac{BT^2}{\beta} \left[ \log \left( \frac{P_o}{P_f} \right)^2 \right]^2 \quad (19)$$

onde:  $V_m$  - capacidade da monocamada de gás adsorvido;

$\beta$  - coeficiente de afinidade do adsorbato em relação ao nitrogênio ou benzeno;

$B$  - constante, é uma medida do tamanho do microporo;

$T$  - temperatura.

A área superficial da amostra é calculada pela equação:

$$A_{esp} = \frac{N \cdot a_m \cdot V_m}{RT M_{am}} \quad (20)$$

onde:  $N$  - número de avogrado;

$a_m$  - área da seção transversal de uma molécula do gás adsorbato;

$V_m$  - volume da monocamada de gás adsorvido;

$R$  - constante dos gases;

$T$  - temperatura (273 K);

$M_{am}$  - massa de amostra.

A área de seção transversal de uma molécula de nitrogênio é  $16 \text{ \AA}^2$ , à temperatura do nitrogênio líquido. A área da seção transversal de uma molécula de dióxido de carbono é de  $20,7 \text{ \AA}^2$ , à  $-78^\circ\text{C}$  e  $25,3 \text{ \AA}^2$ , à  $25^\circ\text{C}$  <sup>75</sup>.

Com o objetivo de verificar o funcionamento e exatidão dos resultados de área superficial no sistema, foram feitas medidas usando-se como padrão amostras de alumina. Os resultados aparecem na figura 12.

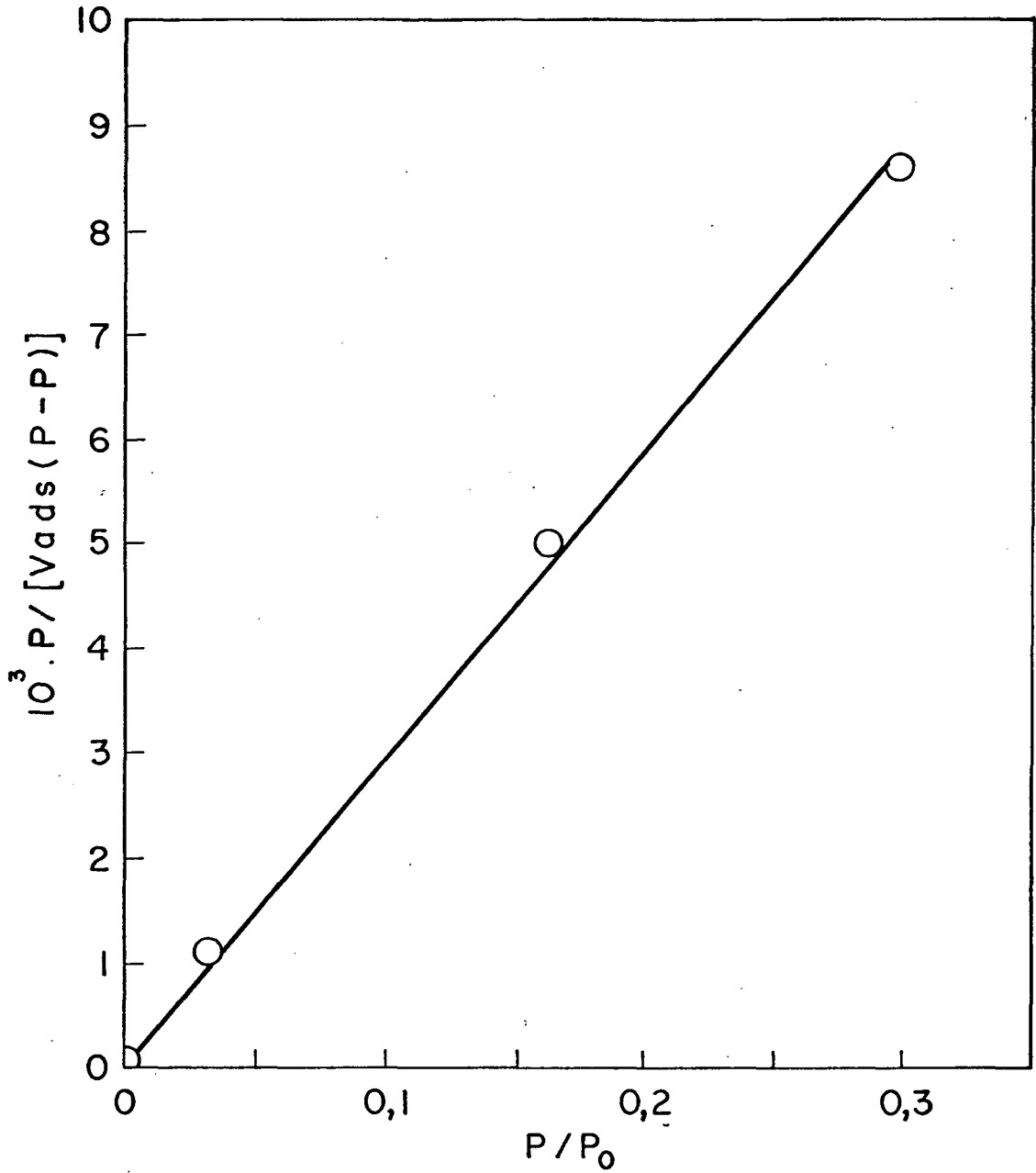


FIGURA 12 - Superfície específica da alumina (superfície específica padronizada:  $205 \text{ m}^2/\text{g}$ ), calculada pela equação de BET:  $213 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de pequenas quantidades de sais ao carvão catalisa sua oxidação ( $C - O_2$ ) e gaseificação ( $C - H_2O$ ,  $C - H_2$ ,  $C - CO_2$ ).

Na reação de oxidação têm sido usados sais de metais alcalinos (carbonatos <sup>53, 76, 77</sup>, óxidos <sup>53</sup>, acetatos <sup>46</sup>), e a efetividade como catalisador aumenta do lítio para césio. Entre os metais alcalino-terroso, o cálcio <sup>46, 53, 77</sup> é muito efetivo.

As reações de gaseificação são catalisadas por carbonatos <sup>47, 74, 78</sup>, hidróxidos <sup>47, 48</sup>, sulfatos <sup>48</sup> e nitratos <sup>57</sup> de metais alcalinos, alcalino-terrosos <sup>47</sup>, óxidos de níquel <sup>44, 74, 79</sup>, ferro <sup>44, 74</sup> e titânio <sup>44</sup>.

Em geral, tem sido observado que a reatividade do carvão nas reações de oxidação e gaseificação aumenta com o conteúdo de cinzas e a presença de sais ou óxidos metálicos na superfície do carvão <sup>65, 74</sup>.

A catálise da reação elementar de formação de sulfeto de carbono tem sido pouco estudada <sup>80</sup>.

A reatividade do coque na produção de sulfeto de carbono aumenta com o teor de cinzas, sendo que os coques mais reativos são aqueles cujas cinzas apresentam maiores teores de cálcio, potássio, titânio e alumínio e menores teores de ferro e silício <sup>31</sup>.

O sulfeto de carbono tem se tornado um produto petroquímico importante, podendo ser obtido a partir de gás natural (CH<sub>4</sub>) e outros hidrocarbonetos (C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>, gás-óleo, óleo combustível) <sup>80</sup>. A formação de sulfeto de carbono a partir de hidrocarbonetos é catalisada por lamas ativadas <sup>12,87</sup> e óxidos <sup>82, 83, 84</sup>. Como catalisadores dessa reação tem sido testados os sulfetos de vanádio, manganês, cobre, ferro, níquel, cromo e molibdênio <sup>85</sup>.

Considerando estes antecedentes, foram selecionados para estudo, sais da série de metais alcalinos (lítio, sódio, potássio e césio) e de alguns metais do quarto período da tabela periódica (potássio, cálcio, titânio e níquel).

### 3.1 - CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS DA REAÇÃO ENTRE CARBONO E ENXOFRE

Vapores de enxofre reagem com coque segundo a equação estequiométrica (1).



Como uma reação heterogênea, os fenômenos difusio-

nais de adsorção e químicos (intrínsecos), que podem mascarar a etapa cinética determinante, não foram ainda amplamente estudados.

As medidas cinéticas da formação do sulfeto de carbono foram estudadas usando-se o método diferencial, um método em sistema de fluxo. O método diferencial é utilizado quando pode ser considerado um valor médio da velocidade da reação ao longo do reator, hipótese válida somente para baixas conversões, ou para reatores experimentais muito pequenos <sup>40</sup>.

O acompanhamento cinético da reação entre coque e vapores de enxofre se deu nas primeiras horas de reação, onde o consumo de sólido era muito pequeno. Desta forma, pode-se supor um estado estacionário do sólido, isto é, um consumo desprezível de carbono no decorrer da determinação. Além disso, considera-se que o coque possui uma "estrutura" e "composição" aproximadamente constantes, de modo que durante a reação não ocorreram mudanças importantes no sólido devido ao baixo conteúdo de matérias voláteis e mesmo até pelo prolongado tempo de aquecimento antes do início da reação <sup>74</sup>.

A reação entre coque catarinense e vapores de enxofre foi estudada por I. G. de Souza, que observou um aumento linear da produção de sulfeto de carbono com o tempo nas primeiras horas de reação, sendo que a velocidade da reação começa a diminuir no tempo, o qual foi observado a cerca de 10 à 12 horas de reação, até atingir um platô <sup>31</sup>.

No estudo da reação catalítica entre coque catarinense e enxofre, foi dedicada especial atenção à região linear de produção de sulfeto de carbono.

O tratamento da reação heterogênea entre coque e va



pores de enxofre pode ser feito através do modelo sem reação no núcleo. Observações com combustão do carvão, um sistema semelhante ao sistema em estudo, favorecem o modelo sem reação no núcleo <sup>40</sup>. Além disso, a reação entre coque com alto teor de cinzas e enxofre pode ser tratada como uma reação heterogênea em que as partículas sólidas não diminuem de tamanho à medida que ocorre reação, uma vez que as cinzas formariam o "esqueleto" das partículas. Deste modo, o tamanho e a forma das partículas sólidas seriam constantes, apesar de haver consumo de carbono.

Como em reações catalíticas, a velocidade de formação de sulfeto de carbono pode ser escrita em termos de velocidade específica multiplicada pela área superficial. Entretanto, uma vez que o suporte do catalisador é também a interface reativa, pode-se assumir que a área de contato sólido-catalisador é proporcional à área do sólido <sup>78</sup>.

A velocidade de aparecimento do sulfeto de carbono é diretamente proporcional à superfície do sólido,  $S_t$ , num tempo,  $t$ , e ao fluxo de enxofre  $[S_x]$ , dada pela equação <sup>31</sup>:

$$\frac{d[CS_2]}{dt} = k \cdot S_t \cdot [S_x] \quad (21)$$

Entretanto, baseado na suposição de estado quase estacionário de consumo de sólidos, a superfície específica do sólido é praticamente constante com o tempo, e, portanto, a área de contato sólido-catalisador também o é. Então, a equação 21 pode ser simplificada para 22:

$$\frac{d[CS_2]}{dt} = k' [S_x] \quad (22)$$

O fluxo de enxofre que passa através do reator, 1,42 g/min, determinado experimentalmente, é constante ao longo do reator. A equação (22) pode, então, ser simplificada para (23):

$$\frac{d[CS_2]}{dt} = k_{obs} \quad (23)$$

onde  $k_{obs}$  é a constante de velocidade de consumo de sólido.

A integração da equação (23) entre os limites de tempo zero e  $t$ , para os quais a concentração de sulfeto de carbono será zero e  $[CS_2]_t$ , respectivamente, fornece a equação (24):

$$[CS_2]_t = k_{obs} \cdot t \quad (24)$$

A equação (24) segue uma lei de ordem zero, comportamento de muitas reações que ocorrem sobre a superfície de sólidos <sup>31</sup>.

### 3.2 - EFEITO DOS SAIS DE METAIS DO QUARTO PERÍODO DA TABELA PERIÓDICA

O efeito dos sais dos metais do quarto período da tabela periódica, nitrato de potássio, nitrato de cálcio, oxalato de titânio e nitrato de níquel, na velocidade de formação de sulfeto de carbono foi estudado variando-se sua concentração

na superfície do coque, mantendo-se constantes as demais condições de reação. Os resultados desses ensaios aparecem nas tabelas IX à XII e Figuras 13 à 16, e os plots da constante de velocidade de ordem zero aparente contra a concentração do sal são apresentados na tabela XIII e Figuras 17 à 20.

Todos os sais, com exceção do oxalato de titânio, que não apresentou nenhum efeito, apresentam efeito positivo na velocidade de formação de sulfeto de carbono, sendo maior o efeito quanto maior sua concentração na superfície do coque.

As temperaturas de decomposição dos sais de metais do quarto período da tabela periódica estudados são apresentados na tabela XIV. Devido ao período de pré-tratamento, a 760°C por 3 horas em ambiente de nitrogênio, esses sais poderiam ter sido decompostos.

O nitrato de cálcio mostrou ser um excelente catalisador quando presente na superfície do coque. Na figura 12 observa-se um período de indução na produção de sulfeto de carbono pela presença de nitrato de cálcio. Isto pode ser devido a um período inicial de ativação da superfície pela formação da espécie catalítica ativa, à temperatura de reação, 850°C, que não havia se formado durante o pré-aquecimento a 760°C.

Parece não haver nenhuma tendência progressiva quanto ao efeito catalítico dos sais dos metais do quarto período da tabela periódica. Na faixa de concentração estudada, a ordem decrescente de atividades catalítica é a seguinte:

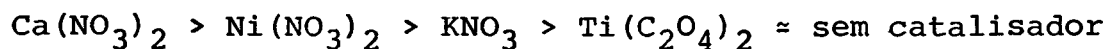


TABELA IX - Efeito do nitrato de potássio na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque			
KNO <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> atg K/g coque	-	0,68	1,19	2,66
10	-	0,35	0,15	-
15	0,08	-	-	0,29
20	-	-	0,37	-
25	-	-	0,55	-
30	0,60	0,46	-	0,49
40	-	-	0,63	-
45	0,70	0,64	-	0,74
55	-	-	0,77	-
60	0,89	0,88	-	1,03
70	-	-	1,00	-
75	0,99	1,06	-	1,23
90	1,29	1,31	1,22	1,48
105	1,49	-	-	1,81
120	1,79	-	1,81	2,05

a) Prê-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação : temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador : 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

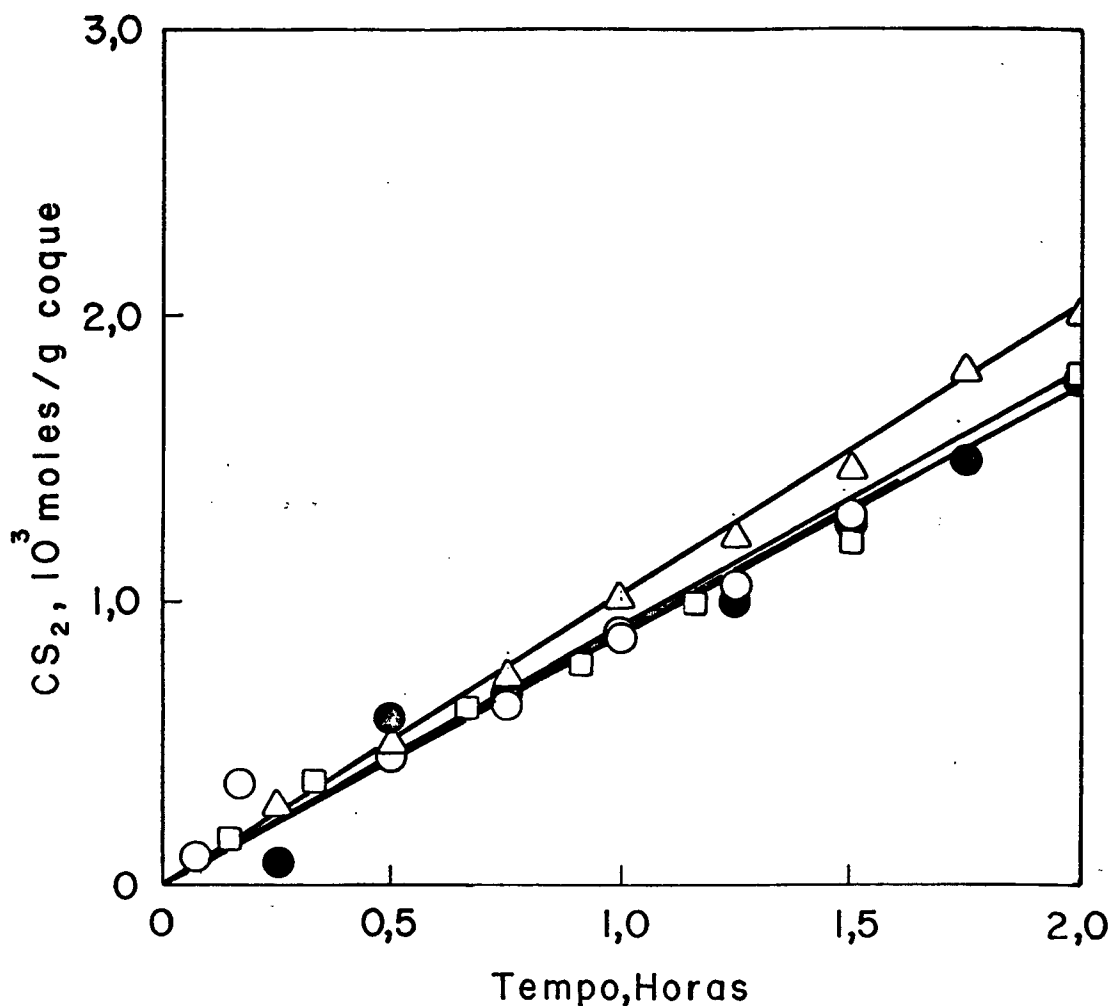


FIGURA 13 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de potássio.  $\circ$   $0,68 \times 10^{-3}$  atg K/g coque;  $\square$   $1,19 \times 10^{-3}$  atg K/g coque;  $\triangle$   $2,66 \times 10^{-3}$  atg K/g coque;  $\bullet$  sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $-28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA X - Efeito do nitrato de cálcio na formação de sulfeto de carbono.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque				
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> atg Ca/g coque -	1,08	2,54	3,93	6,58	
15	0,08	-	0,00	0,00	0,00
30	0,60	-	0,33	0,53	0,31
45	0,70	0,40	0,75	0,95	0,98
60	0,89	0,68	1,06	2,00	1,53
75	0,99	0,88	1,23	2,66	2,62
85	-	-	-	3,31	-
90	1,29	1,00	1,61	-	3,42
100	-	-	-	-	3,72
105	1,49	1,403	2,07	-	-
115	-	-	2,30	-	-
120	1,79	1,68	-	-	-
130	-	1,804	2,40	-	-

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação : temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador : 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  $\phi$  Tyler (0,589 mm).

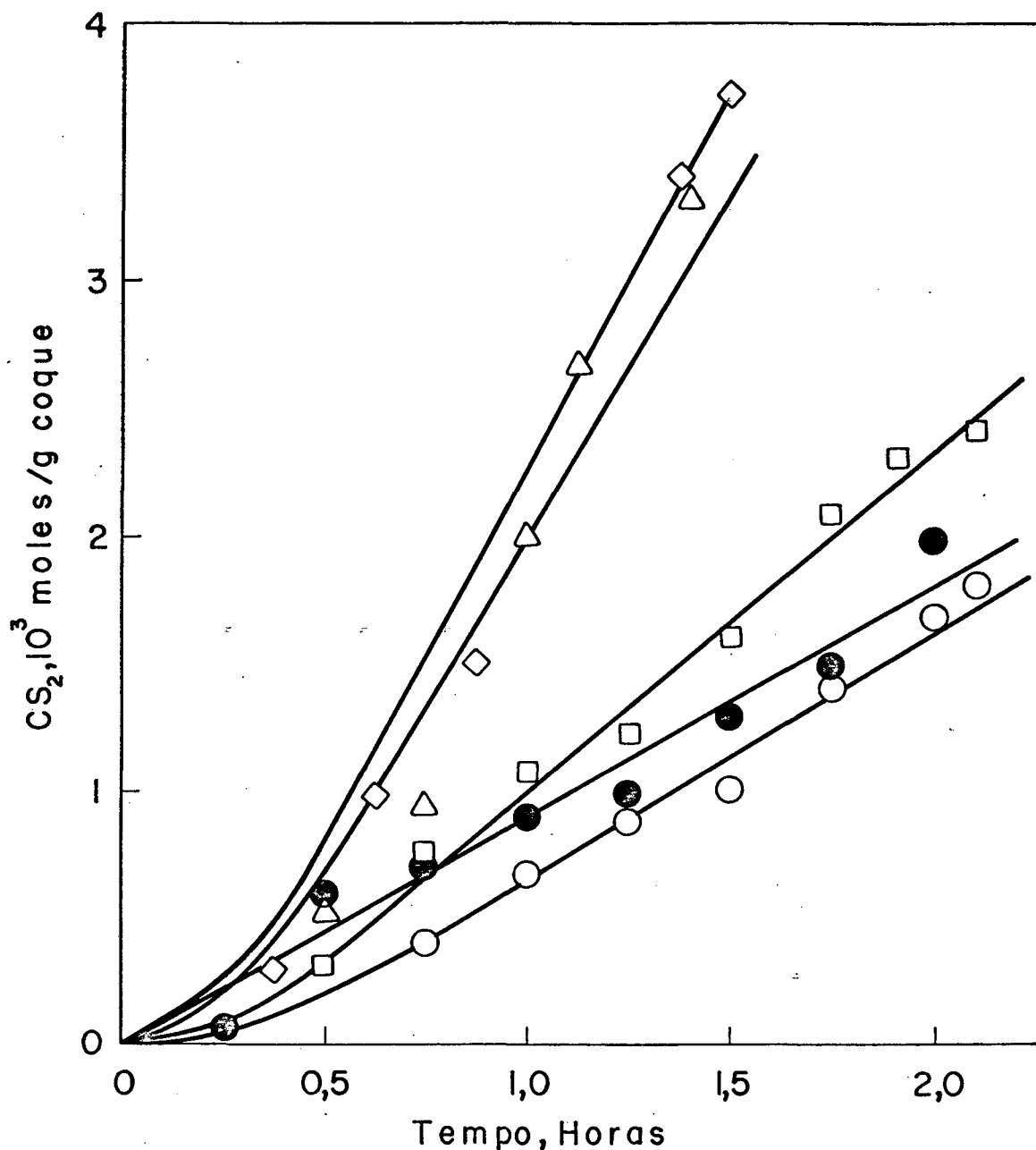


FIGURA 14 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de cálcio. ○  $1,08 \times 10^{-3}$  atg Ca/g coque; □  $2,54 \times 10^{-3}$  atg Ca/g coque; △  $3,93 \times 10^{-3}$  atg Ca/g coque; ◇  $6,58 \times 10^{-3}$  atg Ca/g coque; ● sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $-28 +35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA XI - Efeito do oxalato de titânio na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque		
Ti(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> atg Ti/g coque	-	1,56	2,63
15	0,08	0,21	0,23
30	0,60	0,46	0,37
45	0,70	0,62	0,60
50	-	-	0,69
60	0,89	0,87	0,93
75	0,99	1,04	1,11
90	1,29	1,24	1,53
105	1,49	1,41	-
120	1,79	-	-

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação : temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador : 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  $\phi$  Tyler (0,589 mm).



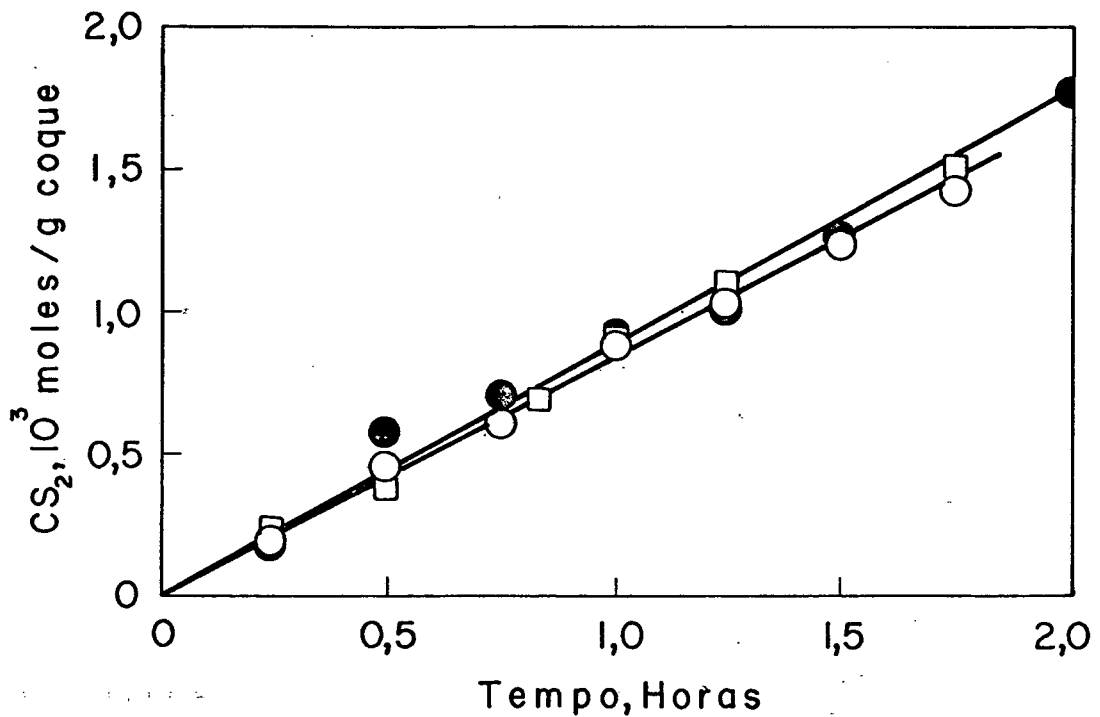
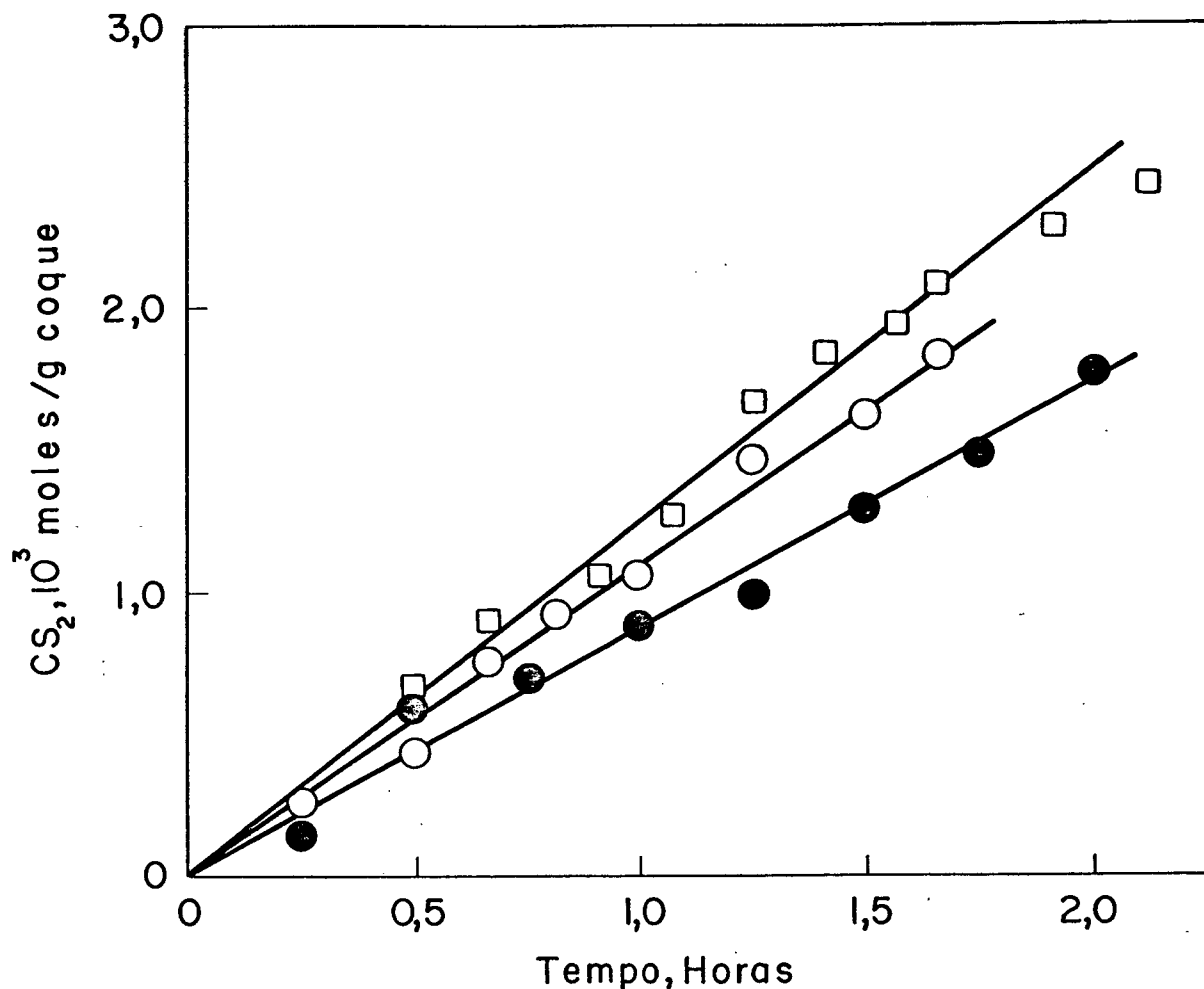


FIGURA 15 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de oxalato de titânio.  $\circ$   $1,56 \times 10^{-3}$  atg Ti/g coque;  $\square$   $2,63 \times 10^{-3}$  atg Ti/g coque;  $\bullet$  sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $-28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA XII - Efeito do nitrato de níquel na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque		
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> atg Ni/g coque	-	0,80	1,92
15	0,80	0,28	0,66
25	-	-	0,90
30	0,60	0,44	-
40	-	0,76	1,04
45	0,70	-	-
50	-	0,92	1,28
60	0,89	1,08	1,66
70	-	-	1,85
75	0,99	1,48	-
80	-	-	1,95
85	-	-	2,09
90	1,29	1,64	2,09
100	-	1,84	2,28
105	1,49	-	2,42
120	1,79	-	-

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação : temperatura do reator: 860°C; temperatura do vaporizador : 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).



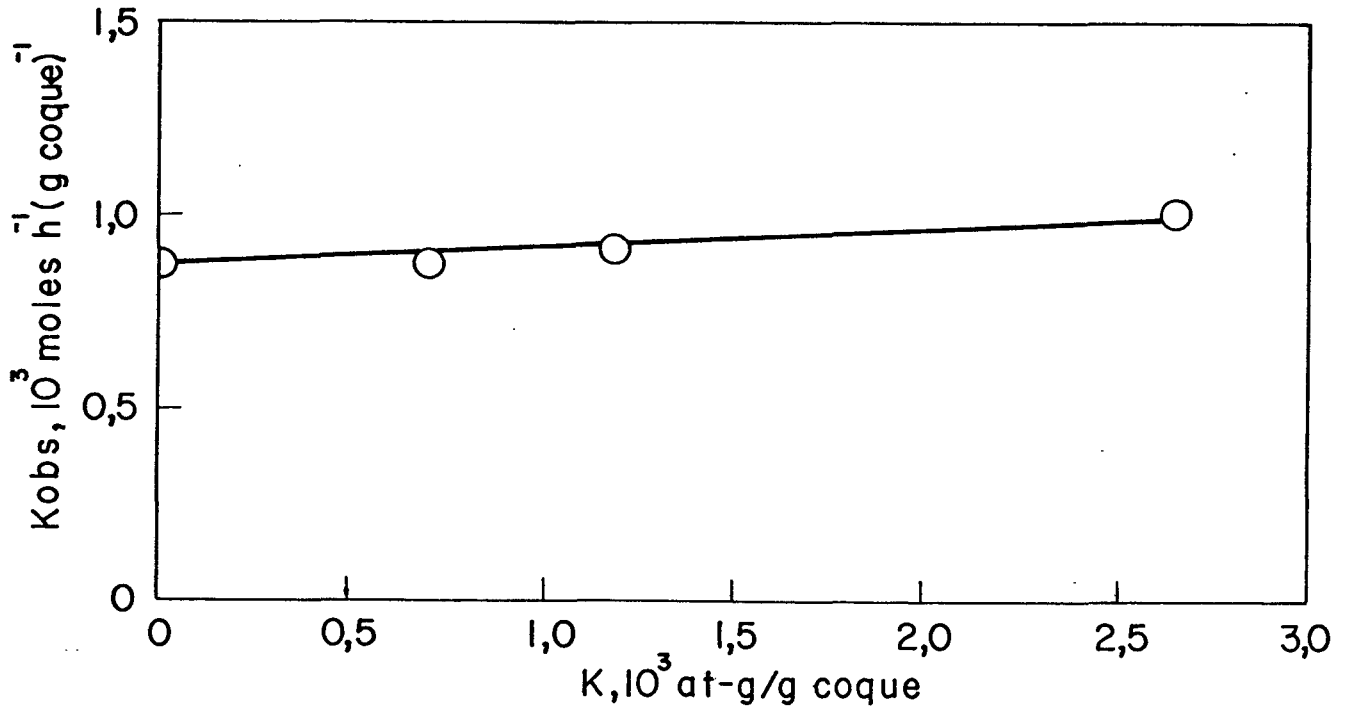
**FIGURA 16** - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de níquel.  $\circ$   $0,81 \times 10^{-3}$  atg Ni /g coque;  $\square$   $1,92 \times 10^{-3}$  atg Ni/g coque;  $\bullet$  sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA XIII - Efeito da adição de diversos sais de metais do quartzo período ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono a 850°C <sup>a</sup>.

SAL	METAL, 10 <sup>3</sup> at.g/g coque	10 <sup>4</sup> .kobs, moles h <sup>-1</sup> (g coque) <sup>-1</sup>
sem	-	8,80 <sup>b</sup>
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,08	10,17
	2,54	13,18
	3,93	26,78
	6,58	30,58
Ti(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,56	8,37
	2,63	8,88
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,81	10,97
	1,92	12,19

a) Pré-tratamento: 760°C por 3 horas em ambiente de N<sub>2</sub>; temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador: 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

b) Média de três valores.



**FIGURA 17** - Efeito da adição de nitrato de potássio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

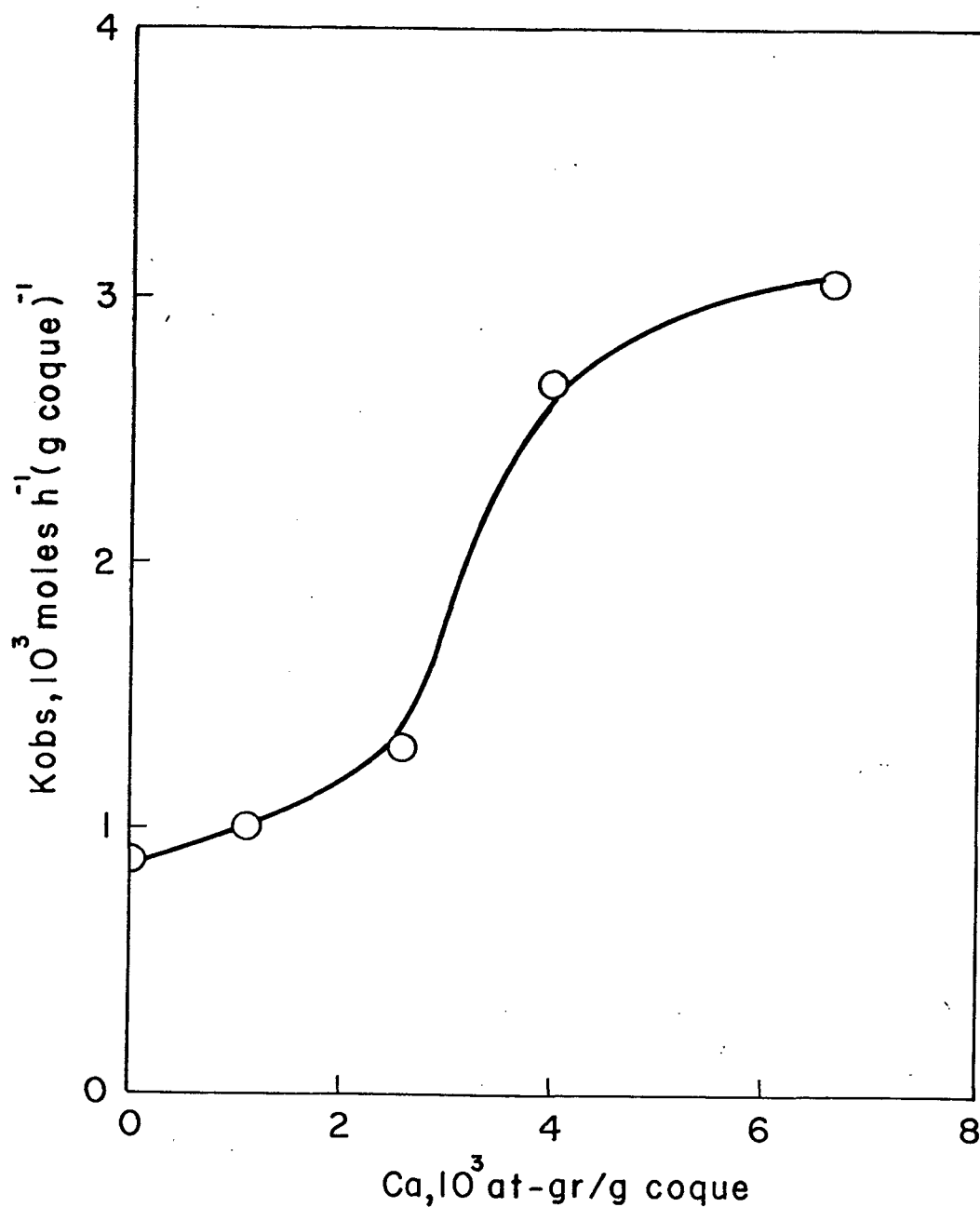


FIGURA 18 - Efeito da adição de nitrato de cálcio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

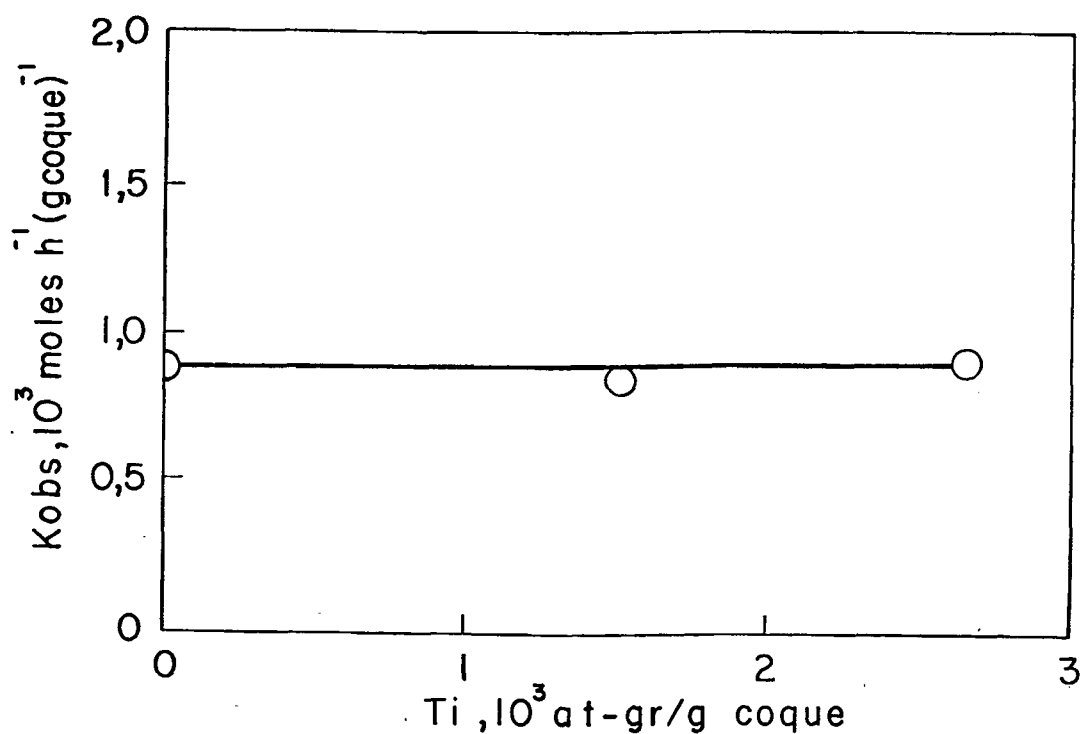


FIGURA 19 - Efeito da adição de oxalato de titânio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $- 28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

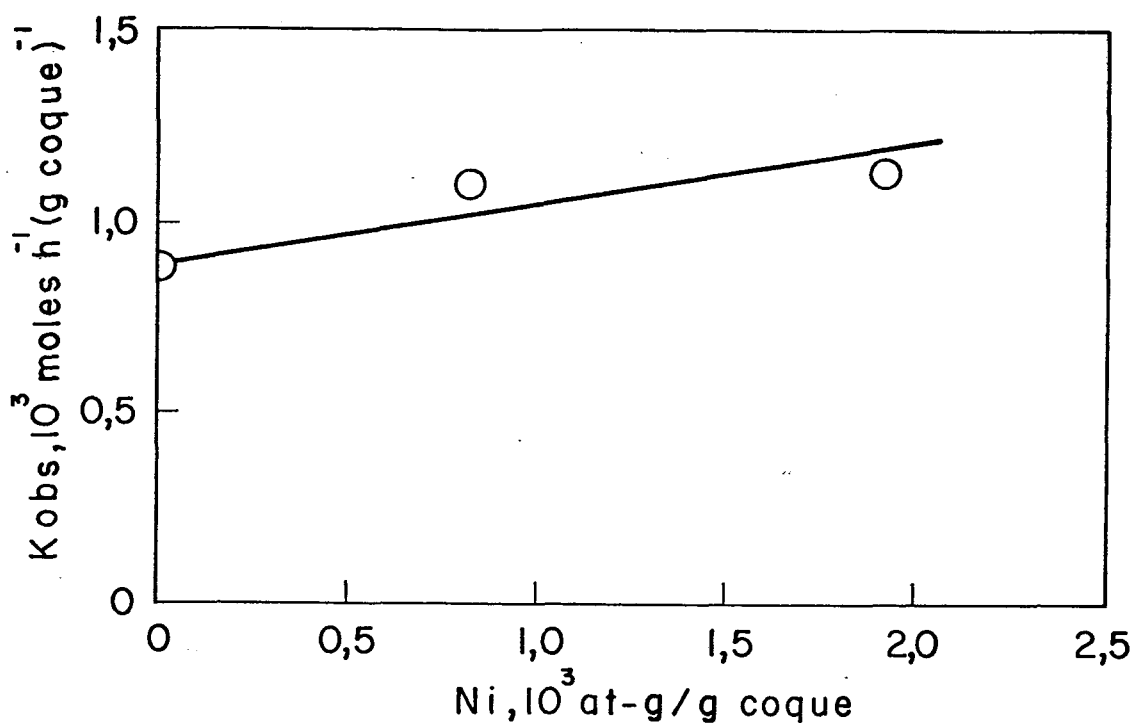


FIGURA 20 - Efeito da adição de nitrato de níquel ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Prê-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $- 28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).



TABELA XIV - Algumas características térmicas dos sais estudados.

SAL	TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO (°C) <sup>86</sup>	PONTO DE FUSÃO (°C) <sup>87</sup>
LiNO <sub>3</sub>	474,1	264
NaNO <sub>3</sub>	528,5	306,8
KNO <sub>3</sub>	532,7	334
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1000 <sup>a</sup>	851
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	950 <sup>b</sup>	891
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	610	800
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	561
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	760 <sup>74</sup>	-

a) Tensão de CO<sub>2</sub> = 1,5 mm Hg a esta temperatura<sup>86</sup>.

b) Tensão de CO<sub>2</sub> = 1,2 mm Hg a esta temperatura<sup>86</sup>.

### 3.3 - EFEITO DOS SAIS DE METAIS ALCALINOS

O efeito dos sais de metais alcalinos, nitrato de lítio, nitrato de sódio, nitrato de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio e carbonato de césio na velocidade de formação de sulfeto de carbono foi estudado variando-se sua concentração na superfície do coque, mantendo-se constantes as demais condições de reação. Os resultados desses ensaios aparecem nas tabelas IX e XV a XIX e Figuras 13 e 21 a 25, e os plots da constante de velocidade de ordem zero aparente contra a concentração do sal são apresentados na tabela XX e Figuras 17 e 26 a 30.

A temperatura de decomposição de diversos sais de metais alcalinos pode ser vista na tabela XIV. A temperatura de decomposição dos nitratos de metais alcalinos é menor que a temperatura de reação. Portanto, é provável que durante o pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$ , por 3 horas em ambiente de nitrogênio, os nitratos de lítio, sódio e de potássio tenham sido decompostos. Pelo não conhecimento da forma exata do metal alcalino, continuaremos a nos referir ao sal da forma em que foi adicionado ao coque.

Todos os nitratos de metais alcalinos estudados, com exceção do nitrato de lítio que tem efeito inibidor, catalisam a formação de sulfeto de carbono, sendo maior o efeito quanto maior sua concentração na superfície do coque.

Em reações  $\text{C} - \text{O}_2$ , para carvões americanos, os sais de metais alcalinos apresentam catálise, com um aumento do lítio para o césio <sup>65</sup>.

Esta é a mesma ordem observada neste trabalho. Entre

**TABELA XV** - Efeito do nitrato de lítio na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque		
LiNO <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> at.gr Li/g coque	-	9,78	17,00
15	0,08	0,15	0,00
30	0,60	0,24	0,00
45	0,70	0,24	0,11
60	0,89	0,34	0,11
75	0,99	0,48	0,11
90	1,29	0,63	0,11
100	1,49	-	0,11
120	1,79	-	0,15

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação : temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador : 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  $\phi$  Tyler (0,589 mm).

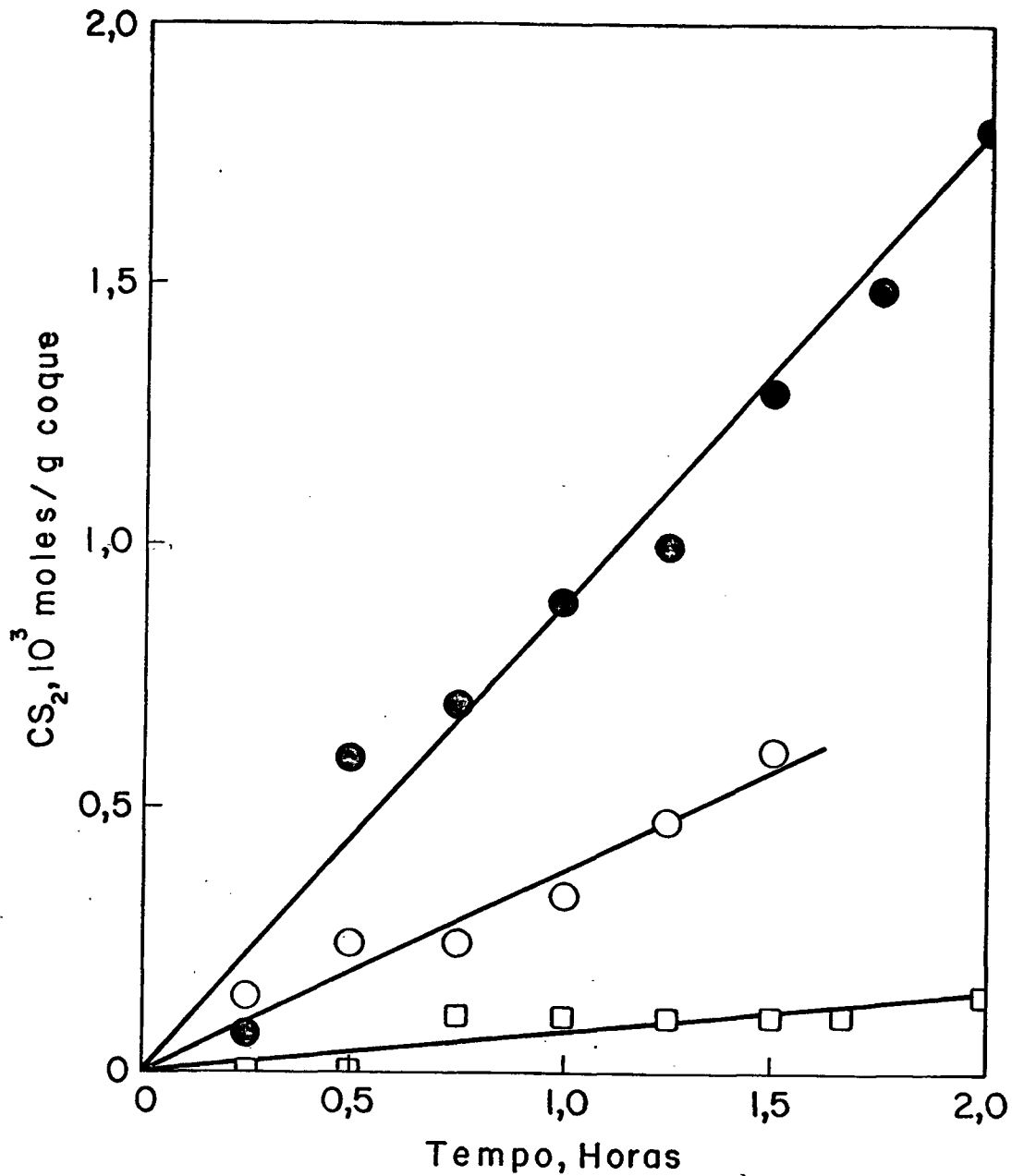


FIGURA 21 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de lítio. ○  $9,78 \times 10^{-3}$  atg Li/g coque; □  $17,00 \times 10^{-3}$  atg Li/g coque; ● sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $-28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA XVI - Efeito do nitrato de sódio na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque			
NaNO <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> at.gr Na/g coque	-	1,69	1,69	5,69
15	0,08	0,57	0,61	-
30	0,60	0,83	1,02	0,49
45	0,70	1,40	1,33	1,72
60	0,89	1,78	-	2,06
65	-	-	1,71	-
75	0,99	1,97	1,97	2,51
80	-	0,21	-	-
90	1,29	-	2,27	2,65
100	-	0,25	-	-
105	1,49	-	2,65	3,05
120	1,79	-	2,96	3,59

a) Prê-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação :  
 temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador :  
 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  
 φ Tyler (0,589 mm).

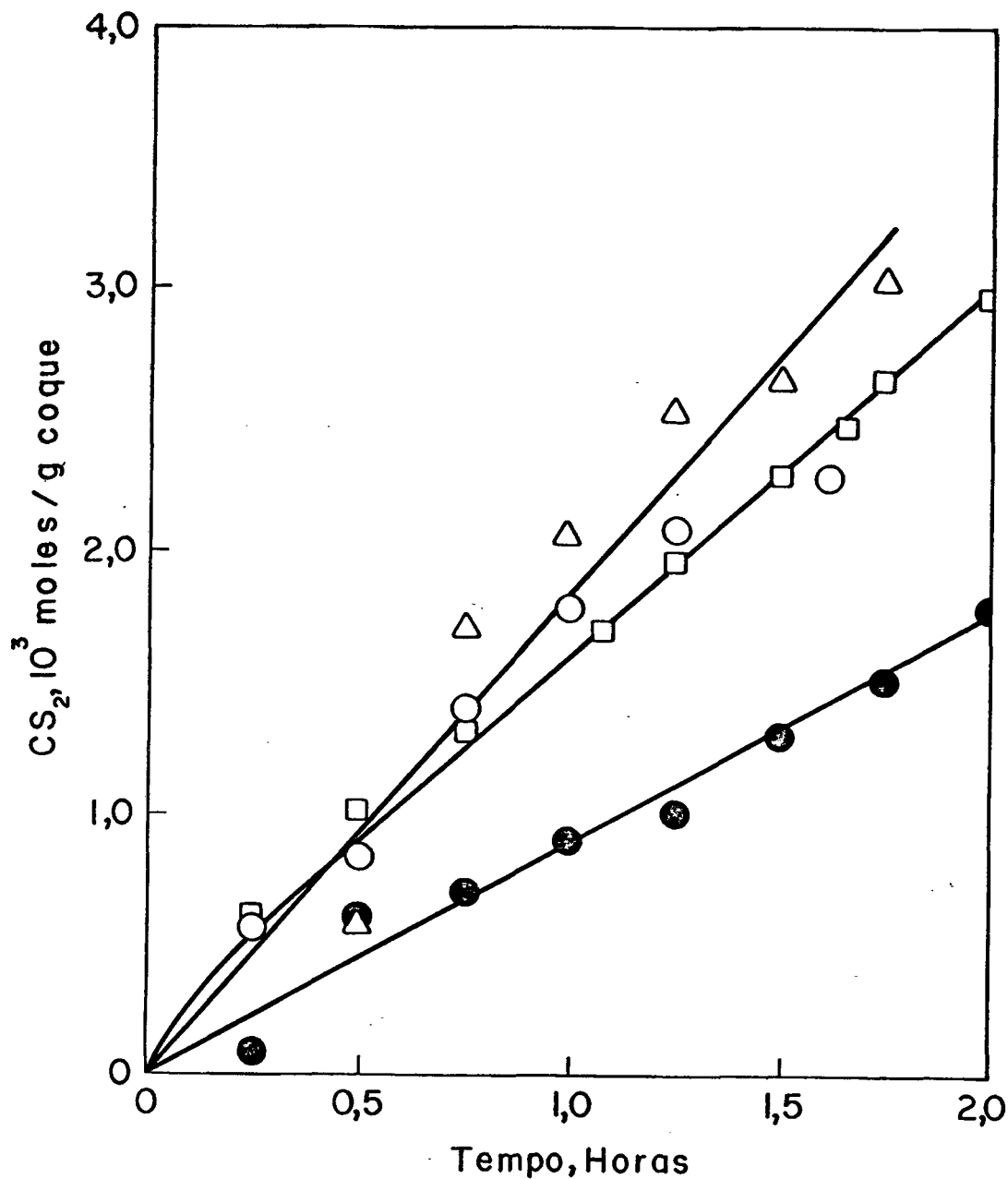


FIGURA 22 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de nitrato de sódio.  $\circ$   $1,69 \times 10^{-3}$  atg Na /g coque;  $\square$   $1,69 \times 10^{-3}$  atg Na/g coque;  $\triangle$   $5,69 \times 10^{-3}$  atg Na/g coque;  $\bullet$  sem catalisador. Pré - tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA XVII - Efeito do carbonato de sódio na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> at.gr Na/g coque	-	0,80	2,97	3,19
15	0,80	1,173	0,06	0,04
30	0,60	0,31	0,14	0,08
45	0,70	0,48	0,18	0,08
60	0,89	-	0,21	0,12
70	-	-	0,25	0,12
75	0,99	0,86	-	0,16
90	1,29	1,04	0,33	0,19
105	1,49	-	0,41	-
120	1,79	-	0,48	-

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação :  
 temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador :  
 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28 +35  
 ≠ Tyler (0,589 mm).

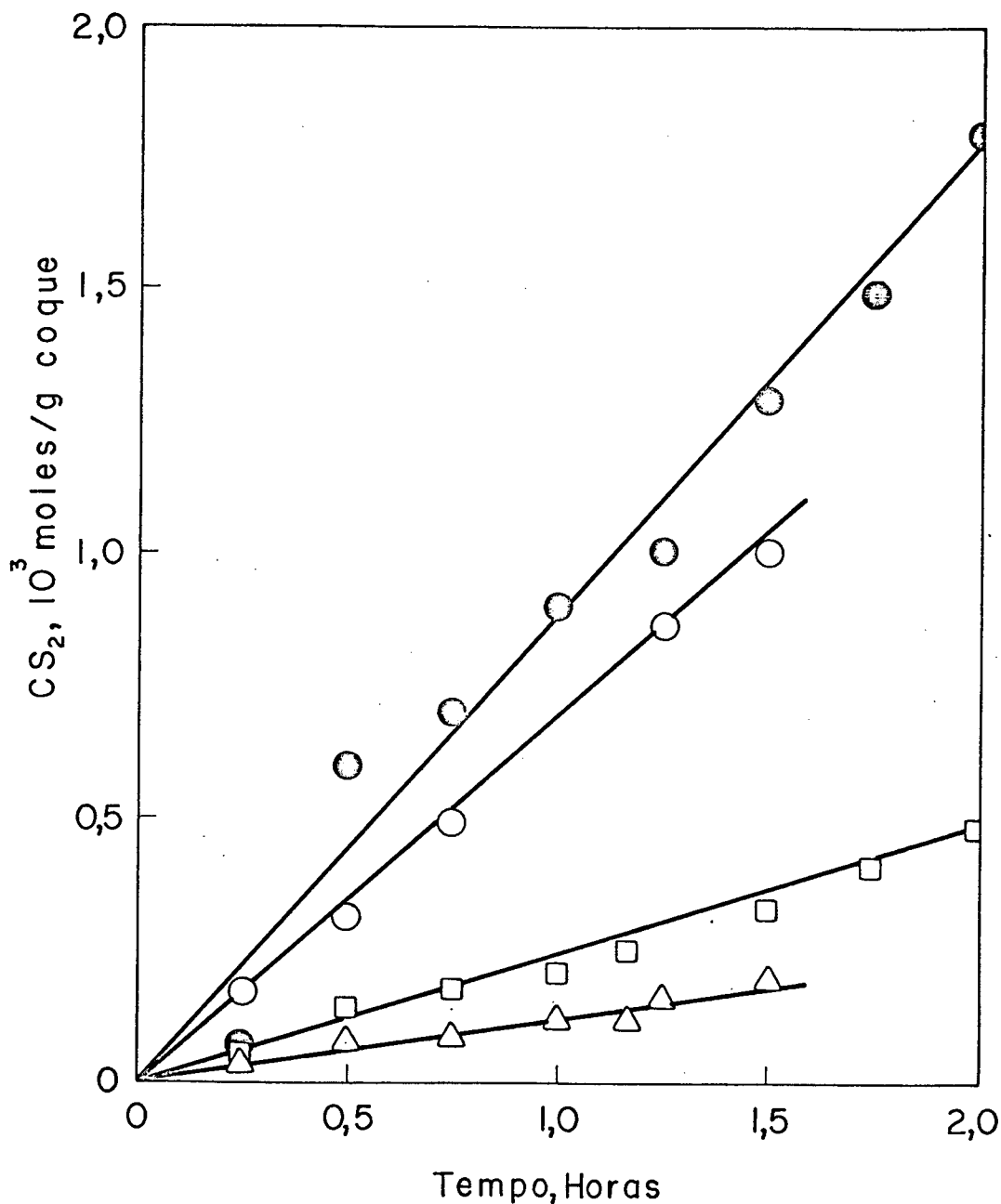


FIGURA 23 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de carbonato de sódio. ○  $0,80 \times 10^{-3}$  atg Na/g coque; □  $2,97 \times 10^{-3}$  atg Na/g coque; △  $3,19 \times 10^{-3}$  atg Na/g coque; ○ sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $- 28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

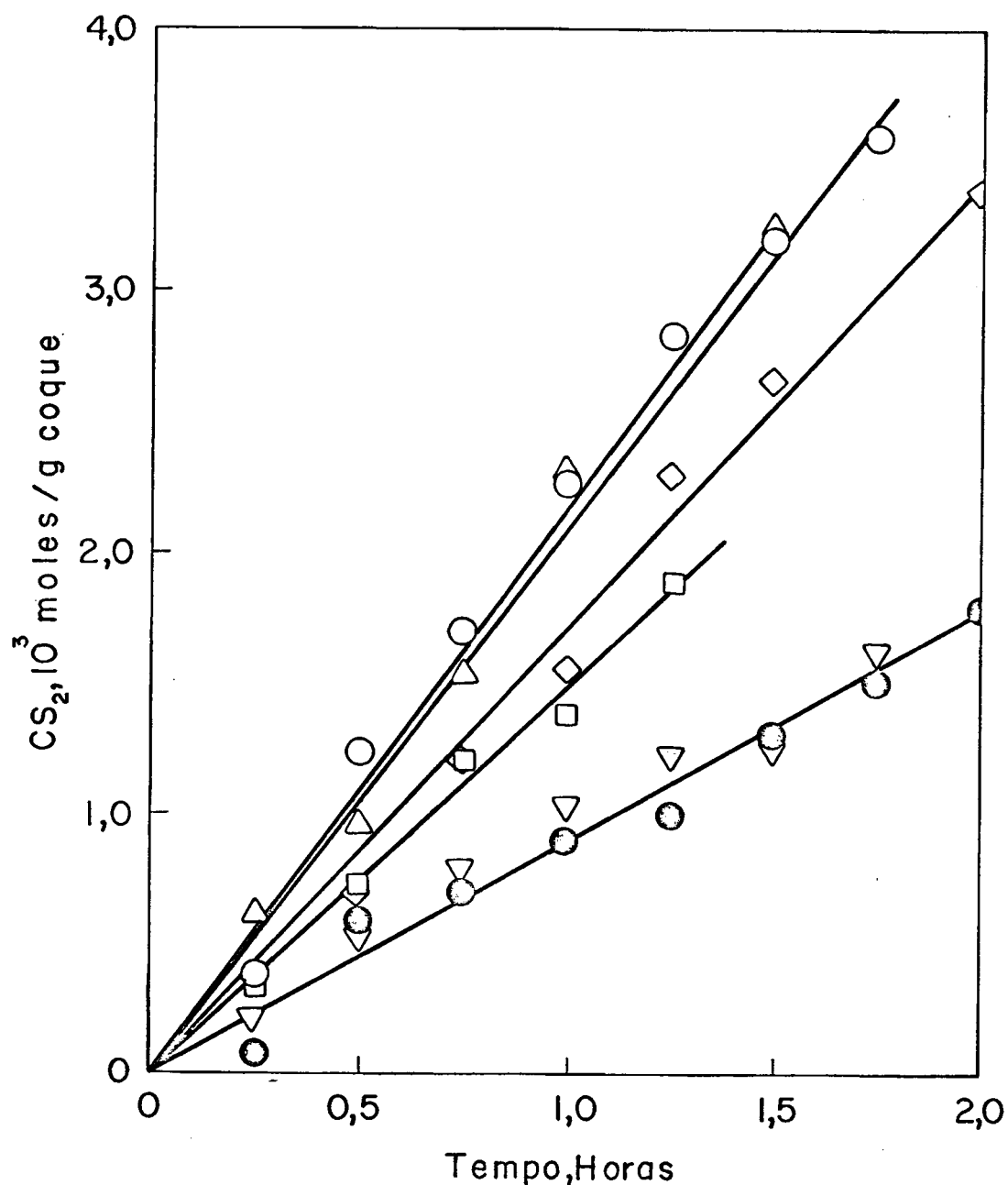


TABELA XVIII - Efeito do carbonato de potássio na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque					
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> at.gr K/g coque	-	0,52	0,95	2,13	2,66	5,32 <sup>b</sup>
15	0,08	0,34	0,35	0,38	0,62	0,21
30	0,60	0,72	0,70	1,13	0,97	0,55
45	0,70	1,20	1,09	1,70	1,55	0,77
60	0,89	1,37	1,55	2,26	2,32	1,02
75	0,99	1,89	2,18	2,83	3,24	1,20
90	1,29	-	2,64	3,21	-	1,24
105	1,49	-	-	3,58	-	1,63
120	1,79	-	3,38	-	-	-

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação :  
 temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador :  
 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  
 ≠ Tyler (0,589 mm).

b) Mistura mecânica.



**FIGURA 24** - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de carbonato de potássio.  $\square$   $0,52 \times 10^{-3}$  atg K/g coque;  $\diamond$   $0,95 \times 10^{-3}$  atg K/g coque;  $\circ$   $2,13 \times 10^{-3}$  atg K/g coque;  $\triangle$   $2,65 \times 10^{-3}$  atg K/g coque;  $\nabla$   $5,32 \times 10^{-3}$  atg K/g coque (mistura mecânica);  $\bullet$  sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $-28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA XIX - Efeito do carbonato de césio na formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	CS <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> moles/g coque			
CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> at.gr Cs/g coque	-	0,37	0,79	1,25
15	0,08	0,25	1,12	1,20
30	0,60	0,63	2,06	2,07
45	0,70	1,05	3,18	3,20
60	0,89	1,41	3,66	3,67
75	0,99	1,76	4,26	4,79
90	1,29	2,11	4,97	5,78
105	1,49	-	5,79	6,98
120	1,79	-	6,54	-

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; Reação :  
 temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador :  
 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28 +35  
 # Tyler (0,589 mm).

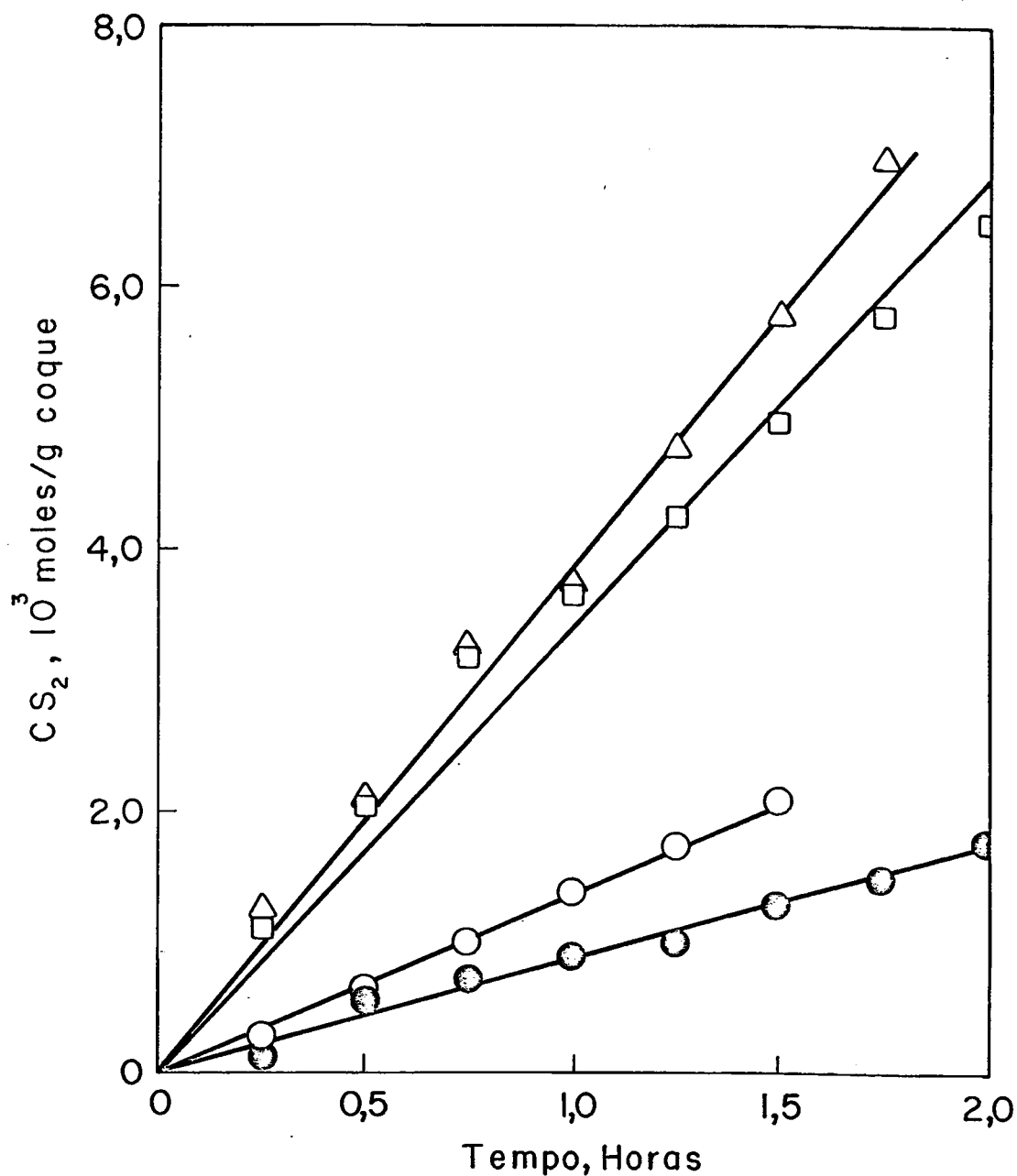


FIGURA 25 - Produção de sulfeto de carbono em relação à concentração de césio.  $\circ$   $0,37 \times 10^{-3}$  atg Cs/g coque;  $\square$   $0,78 \times 10^{-3}$  atg Cs/g coque;  $\triangle$   $1,25 \times 10^{-3}$  atg Cs/g coque;  $\bullet$  sem catalisador. Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; condições de reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $- 28 + 35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

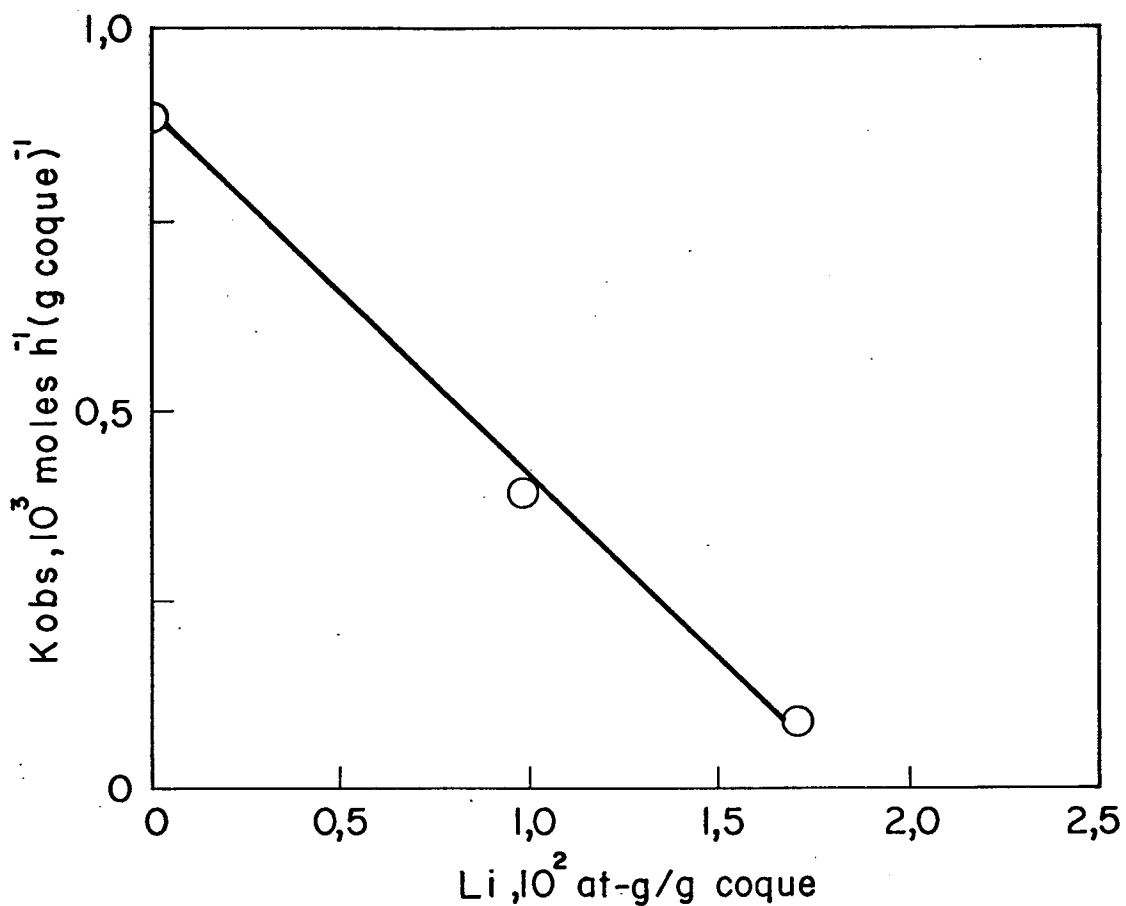


FIGURA 26 - Efeito da adição de nitrato de lítio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

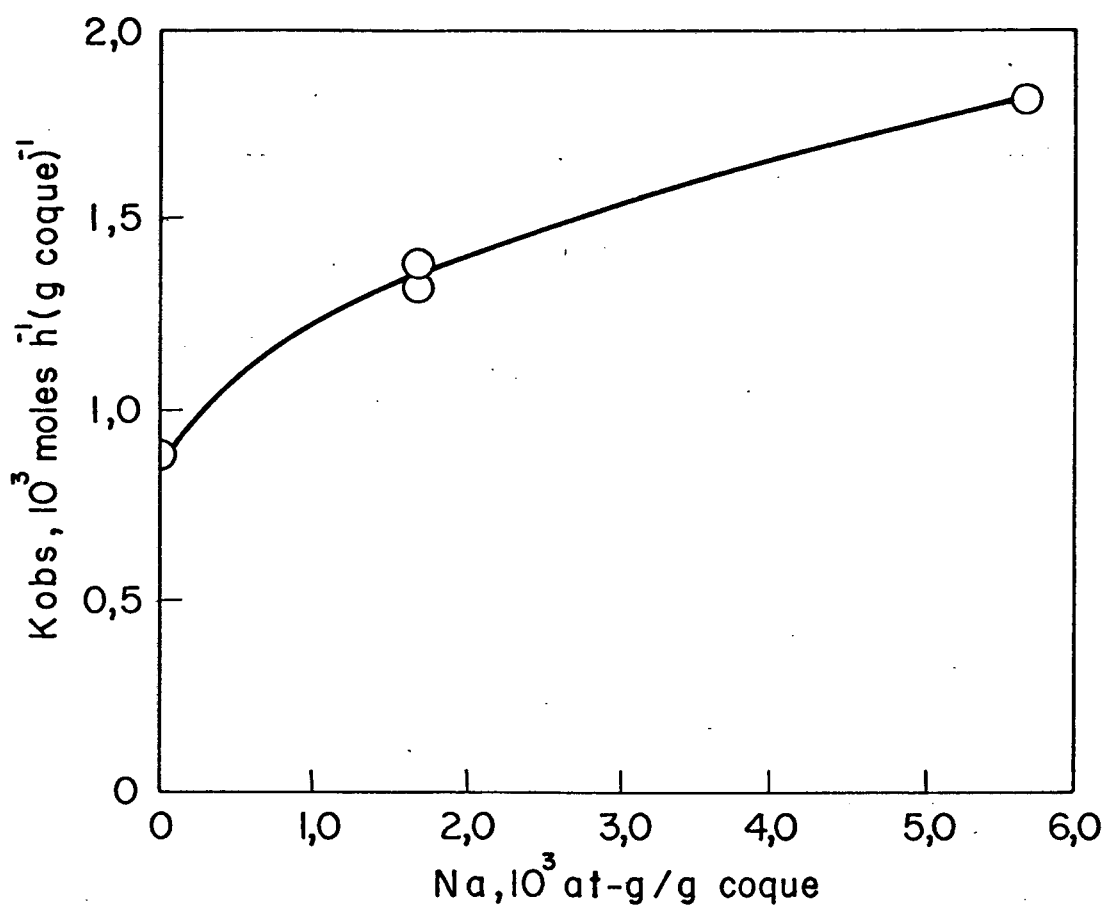
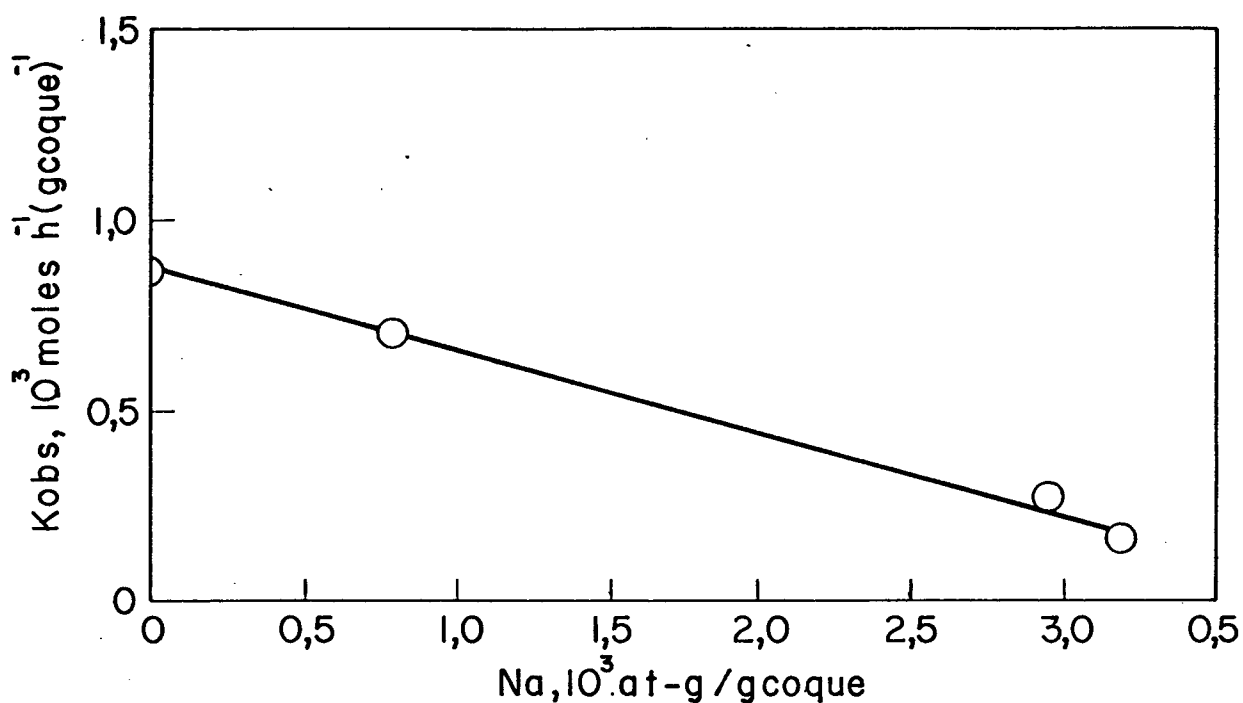


FIGURA 27 - Efeito da adição de nitrato de sódio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).



**FIGURA 28** - Efeito da adição de carbonato de sódio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Pré-tratamento a 760°C por 3 horas em ambiente de N<sub>2</sub>; reação: temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador: 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

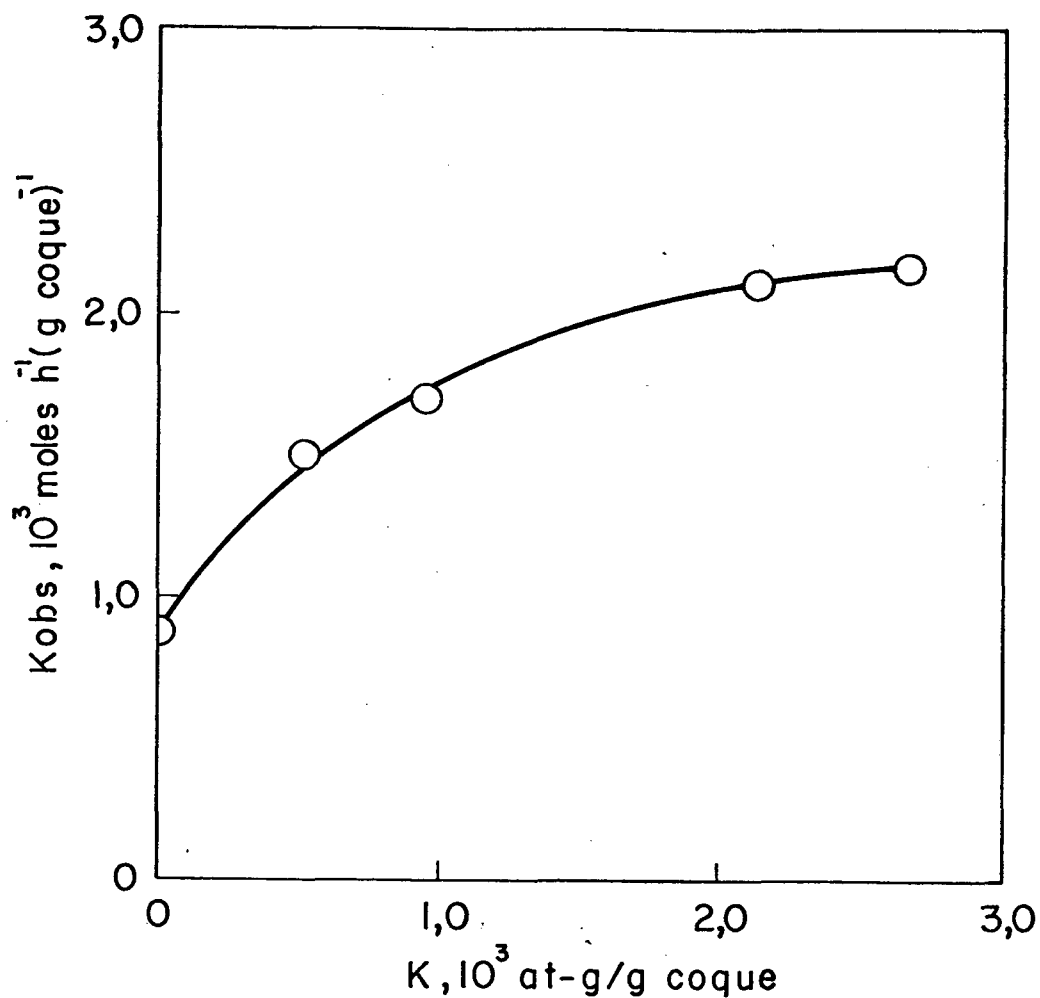


FIGURA 29 - Efeito da adição de carbonato de potássio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).



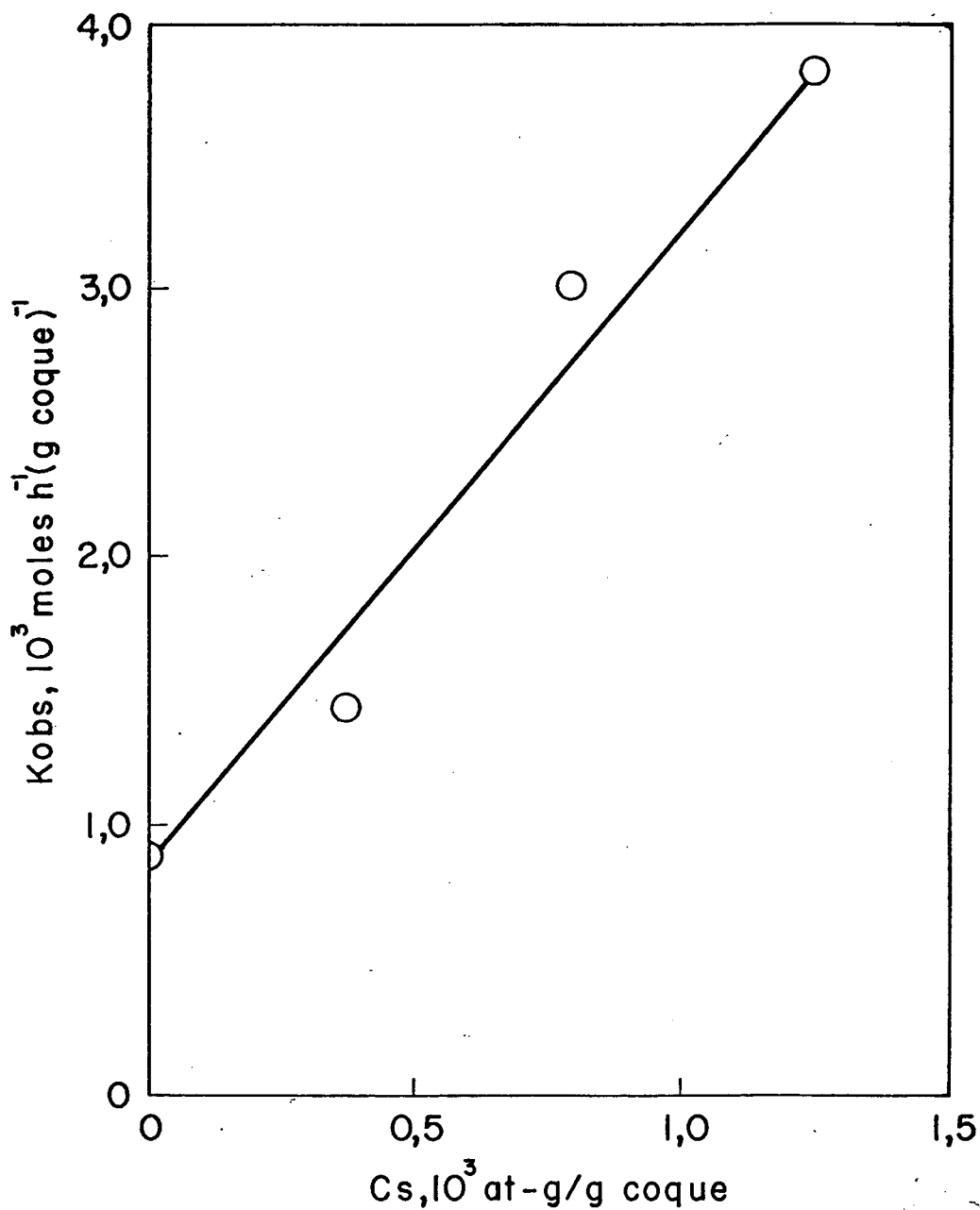


FIGURA 30 - Efeito da adição de carbonato de césio ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono. Prê-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

TABELA XX - Efeito da adição de diversos sais de metais alcali nos ao coque na velocidade de formação de sulfeto de carbono a 850°C <sup>a</sup>.

SAL METAL	10 <sup>3</sup> at.g/g coque	10 <sup>4</sup> .kobs, moles h <sup>-1</sup> (g coque) <sup>-1</sup>
sem	-	8,80 <sup>b</sup>
LiNO <sub>3</sub>	9,78	3,88
	17,00	0,84
NaNO <sub>3</sub>	1,69	13,90
	1,69	13,20
	5,69	18,20
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,80	6,99
	2,97	2,65
	3,19	1,16
KNO <sub>3</sub>	0,68	8,85
	1,19	9,22
	2,66	10,16
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,52	14,87
	0,95	16,90
	2,13	21,12
	2,66	21,62
	5,32	8,78 <sup>c</sup>
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,37	14,46
	0,79	31,40
	1,25	38,28

a) Pré-tratamento: 3 horas a 760°C em ambiente de N<sub>2</sub>; condições de reação: temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador: 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35 ≠ Tyler (0,589 mm).

b) Média de três valores.

c) Mistura mecânica do sal ao coque.

tanto, houve uma inversão entre nitrato de potássio e nitrato de sódio, sendo este mais efetivo que aquele.

Considerando as temperaturas de decomposição do nitrato de sódio e do nitrato de potássio (Tabela XIV), é bem provável que, nas condições de reação, estes tenham sido decompostos, estando no estado de óxido de sódio e óxido de potássio, respectivamente.

A inversão entre as atividades do nitrato de sódio e nitrato de potássio, como catalisadores, pode ser consequência de um fenômeno físico devido ao fato que o coeficiente de expansão térmica do óxido de potássio é menor do que do óxido de sódio (Tabela XXI).

Medidas de superfície específica das amostras de coque impregnado com nitrato de sódio ou nitrato de potássio, antes e depois da reação, indicam que antes da reação as duas amostras apresentam superfícies específicas pequenas e similares (Tabela XXII). Entretanto, após duas horas de reação, a superfície específica do coque contendo nitrato de sódio aumentou cerca de 13 vezes, enquanto a superfície do coque contendo nitrato de potássio aumentou cerca de 1,5 vezes. O grande aumento da superfície específica dá grandes indícios que houve uma quebra da estrutura da partícula de coque, acarretando um aumento da superfície e, portanto, da reatividade do coque contendo nitrato de sódio.

O nitrato de lítio exibiu um comportamento muito diferente dos demais nitratos de metais alcalinos estudados. Sua adição ao coque inibiu a formação de sulfeto de carbono.

A ordem decrescente de atividades catalíticas entre os nitratos de metais alcalinos estudados é a seguinte:

TABELA XXI - Coeficiente de expansão cúbica <sup>88</sup>.

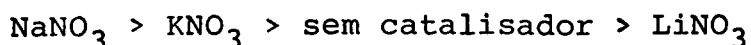
	10 <sup>7</sup> . coeficiente <sup>a</sup> . °C <sup>-1</sup>
Li <sub>2</sub> O	2,0
Na <sub>2</sub> O	10,0
K <sub>2</sub> O	8,5
CaO	5,0
NiO	4,0
TiO <sub>2</sub>	4,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,85
NaNO <sub>3</sub>	3,65
KNO <sub>3</sub>	4,65

a) Valores médios entre a temperatura ambiente e o ponto de fusão em mudança de volume por volume por °C.

TABELA XXII - Superfície específica do coque submetido à diversas condições <sup>a</sup>.

CONDIÇÕES <sup>b</sup>	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)
Sem reação, sem catalisador	1,96 <sup>c</sup>
Sem reação com $1,69 \times 10^{-3}$ atg Na/g coque <sup>f</sup>	0,29 <sup>c</sup>
Sem reação com $1,19 \times 10^{-3}$ atg K/g coque <sup>f</sup>	0,52 <sup>d</sup>
Sem catalisador após 10 horas de reação	9,90 <sup>e</sup>
Com $1,69 \times 10^{-3}$ atg Na/g coque após 2 horas de reação	3,61 <sup>e</sup>
Com $1,19 \times 10^{-3}$ atg K/g coque após 2 horas de reação	0,77 <sup>c</sup>

- a) Calculada pela equação de BET (Brunnauer - Emmett - Teller).
- b) Condições de reação: temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador: 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: -28 + 35  $\neq$  Tyler; aquecimento antes da reação a 760°C por 3 horas.
- c) Média de duas medidas.
- d) Média de três medidas.
- e) Média de quatro medidas.
- f) Impregnado na superfície do coque na forma de nitrato.



A adição de carbonato de potássio ou de carbonato de césio ao coque aumentou sua reatividade, enquanto a adição de carbonato de sódio a diminuiu (Figuras 26, 27 e 28 e Tabela XX).

O efeito da adição de carbonatos alcalinos na gaseificação do carvão tem sido estudado por vários pesquisadores 43, 61, 74, 78, 89.

Às temperaturas próximas de seus pontos de fusão, o carbonato de sódio (PF: 851°C) e o carbonato de potássio (PF: 891°C) iniciam sua decomposição deixando o respectivo óxido alcalino e desprendendo CO<sub>2</sub>. Entretanto, na presença de carbono ou char, carbonato de potássio começa a se decompor à temperaturas mais baixas, como 800°C<sup>90</sup>.

O efeito da temperatura na velocidade de reação entre coque e enxofre, com e sem a adição de carbonato de potássio, foi observado com a finalidade de calcular as energias de ativação aparentes da reação e os fatores de frequência aparentes. Os resultados desses ensaios aparecem na tabela XXIII, e o plote de Arrhenius, da figura 31, forneceu os valores de energia de ativação aparente, E<sub>a</sub>, e fator de frequência aparente, A (Tabela XXIV). Observamos que há uma diminuição da energia de ativação quando se adiciona carbonato de potássio (cerca de 2 Kcal/g de coque), enquanto que os fatores de frequência aparentes são muito próximos.

#### 3.4 - FORMAÇÃO DE COMPLEXOS SUPERFICIAIS

TABELA XXIII - Efeito da temperatura na velocidade de formação de sulfeto de carbono.

TEMPERATURA (°C)	COQUE SEM CATALISADOR	COQUE IMPREGNADO COM $9,46 \times 10^3$ at.g K/g coque, como $K_2CO_3$
	$k_{obs}, 10^4 \text{ moles h}^{-1} (\text{g coque})^{-1}$	$k_{obs}, 10^4 \text{ moles h}^{-1} (\text{g coque})^{-1}$
700	-	4,83
760	-	7,05
800	4,48	11,42
830	6,78	-
850	8,40	16,90
900	11,92	35,08

a) Pré-tratamento: 760°C por 3 horas sem ambiente de  $N_2$ ; Reação: temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador: 600°C; fluxo de  $N_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque: -28+35  $\neq$  Tyler (0,589 mm).

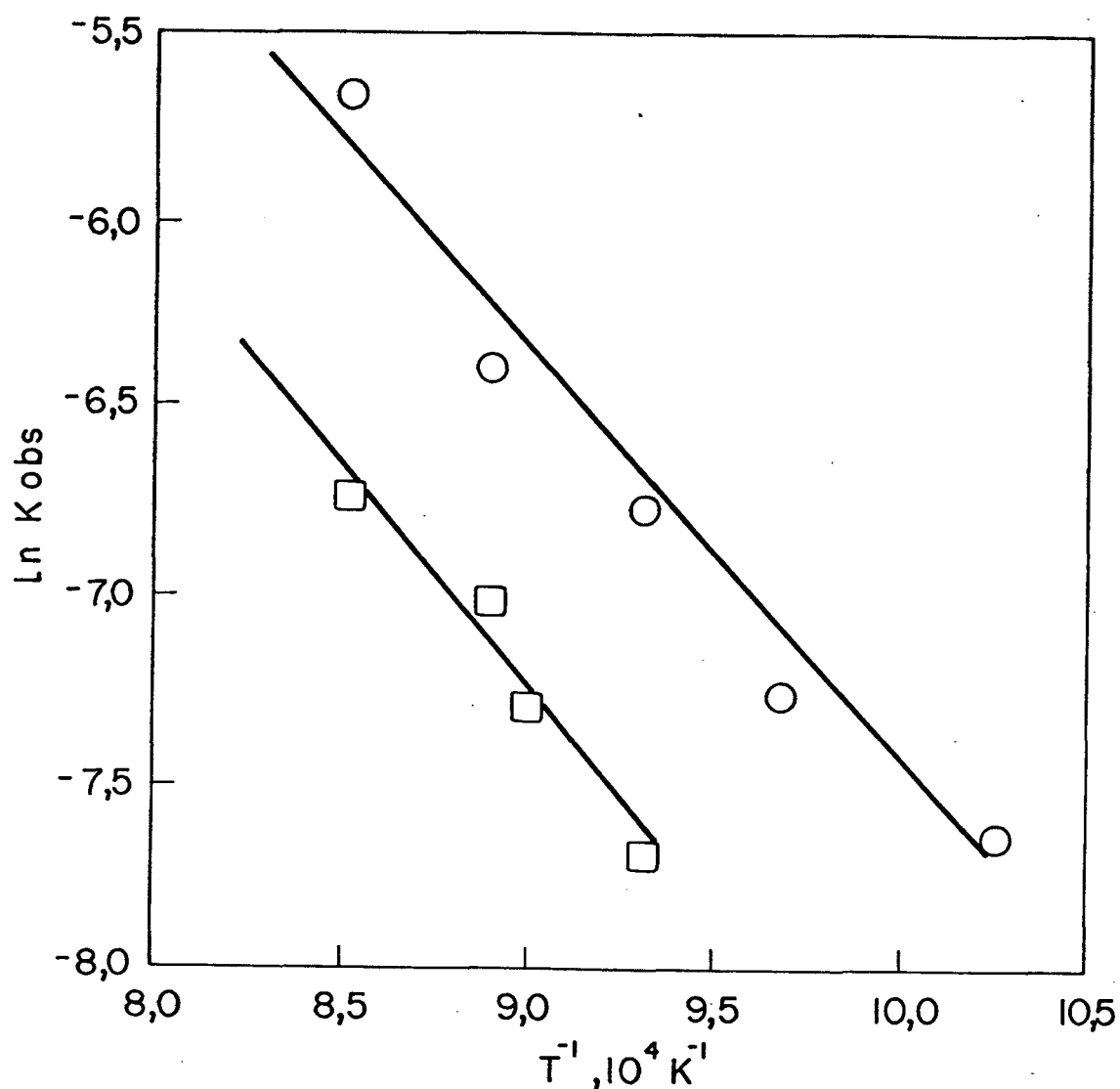


FIGURA 31 - Efeito da temperatura na produção de sulfeto de carbono. Plote de Arrhenius. Pré-tratamento a  $760^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $-28 +35 \neq$  Tyler (0,589 mm).  $\circ$  coque com  $9,46 \times 10^{-3}$  atg de potássio/g coque;  $\square$  coque sem catalisador.



TABELA XXIV - Energia de ativação aparente e fator de frequência aparente para a reação de formação de sulfeto de carbono, de ordem zero aparente, calculadas de um plote de Arrhenius.

	$E_a$ , Kcal/mol <sup>-1</sup>	FATOR DE FREQUÊNCIA moles h <sup>-1</sup> (g coque) <sup>-1</sup>
Reação sem catalisador	24,05	39,3
Reação catalisada por 9,46 x 10 <sup>-3</sup> at.g K/g coque, como K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22,03	38,6

Na faixa de 825 - 950°C, a reação entre carvão e enxofre para formar sulfeto de carbono pára antes que todo carbono esteja consumido. Esta característica foi observada com diversos coques catarinenses, sendo que o platô era atingido a conversões maiores quanto mais alto era o conteúdo de cinzas ou quanto mais alta era a temperatura <sup>31</sup>. Similarmente, carvão vegetal, que produz sulfeto de carbono com rendimentos maiores que o coque, alcança o platô ainda mais rapidamente <sup>31</sup>. Assim, tanto o coque como o carvão vegetal parecem produzir os mesmos tipos de complexos superficiais.

A adição de carbonato de potássio a carvão vegetal a 850°C mudou a posição do platô para rendimentos maiores de sulfeto de carbono, produzido a velocidades maiores (Tabela XXV e Figura 32). Portanto, é razoável concluir que a detenção da reação não é consequência de um fenômeno físico, tal como dificuldade de difusão do reagente ou do produto, mas a uma reação superficial do enxofre produzindo complexos estáveis que inibem a reação de formação de sulfeto de carbono.

Estudos da reação de diversas fontes de carbono com enxofre mostram que entre 15 a 25% do enxofre é fixado a 500-600°C, diminuindo esta porcentagem para 2 - 3% a 1000-1100°C <sup>42</sup>. Estes complexos são liberados como H<sub>2</sub>S ou CS<sub>2</sub>, a temperaturas superiores a 1200°C <sup>91 - 99</sup>. A quantidade de H<sub>2</sub>S depende do conteúdo de hidrogênio do carvão. Isso significa que à medida que a reação de formação de sulfeto de carbono avança, compete com a formação de um tipo de complexo estável que acaba inibindo totalmente a reação (Esquema 1). Não é possível distinguir citicamente a possibilidade do Esquema 2. A formação destes complexos depende de sítios não saturados que formam por adição

TABELA XXV - Efeito da adição de carbonato de potássio ao carbono vegetal na velocidade de formação de sulfeto de carbono <sup>a</sup>.

TEMPO (MINUTOS)	$\text{CS}_2$ , $10^3$ moles/g carvão vegetal	
	Sem	$2,34 \times 10^{-3}$ moles K/g carvão vegetal
60	6,64	11,58
90	14,93	26,24
120	20,57	37,82
150	-	47,46
180	23,89	49,78
240	24,88	50,46
300	25,54	51,23
360	25,88	-
420	25,88	-
480	25,88	-

a) Pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  por 3 horas em ambiente de  $\text{N}_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^\circ\text{C}$ ; temperatura do vaporizador:  $600^\circ\text{C}$ ; fluxo de  $\text{N}_2$ : 20 ml/min; granulometria do coque:  $-28+35 \neq$  Tyler (0,589 mm).

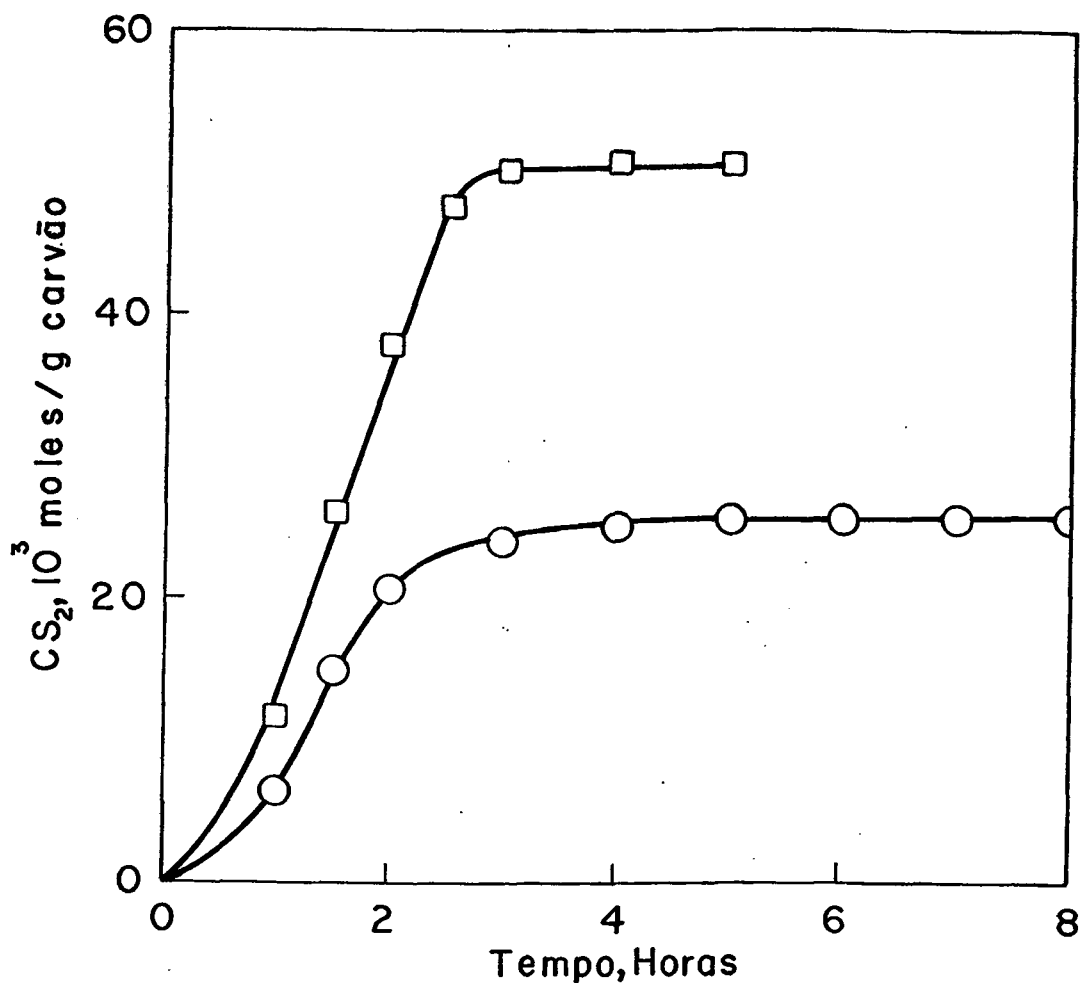
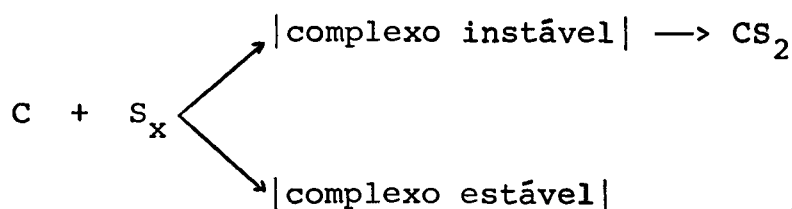
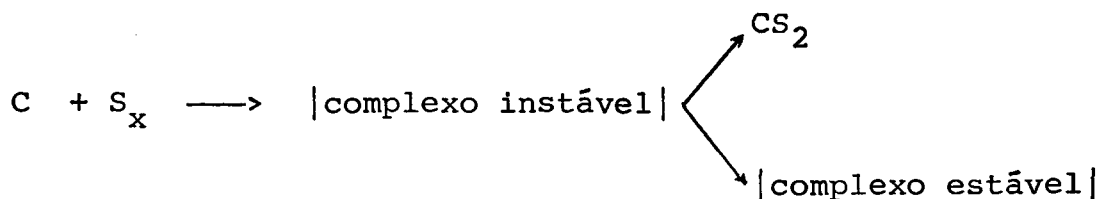


FIGURA 32 - Efeito da adição de carbonato de potássio ao carvão vegetal na produção de sulfeto de carbono. Prê-tratamento a  $760^{\circ}C$  por 3 horas em ambiente de  $N_2$ ; reação: temperatura do reator:  $850^{\circ}C$ ; temperatura do vaporizador:  $600^{\circ}C$ ; fluxo de  $N_2$ : 20 ml/min; granulometria do carvão vegetal: - 28 + 35  $\neq$  Tyler (0,589 mm); ○ sem catalisador; □  $2,34 \times 10^{-3}$  atg, K/g carvão vegetal.

grupos C - S - C ou C - S - S - C 92, 99.



Esquema 1



Esquema 2

O aumento real de enxofre após a reação pode servir de critério para mostrar a formação do complexo C - S durante a reação. Na tabela XXVI mostra-se as análises da amostra de co que antes e após 10 horas de reação.

Considerando a relação moles de carbono fixo / moles de enxofre total, resulta que antes da reação era 93,9 e após 10 horas de reação 37,2; isso significa que para cada 100 moles de carbono o enxofre aumentou de 1,065 para 2,688 moles. Concomitantemente a superfície específica do coque aumenta após este tempo de reação, o qual pode ou não favorecer a reação, mas certamente não a inibirá <sup>64</sup>.

A 850°C, a principal espécie presente do equilíbrio  $\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{S}_6 \rightleftharpoons \text{S}_2$  é enxofre singlete  $\text{S}_2$ , que é altamente reativo e um bom nucleófilo <sup>100</sup>, e, portanto, pode ser considerado o precursor do complexo formado com centros não saturados (25).

TABELA XXVI - Análise do coque utilizado nos experimentos sub  
metido a diferentes condições.

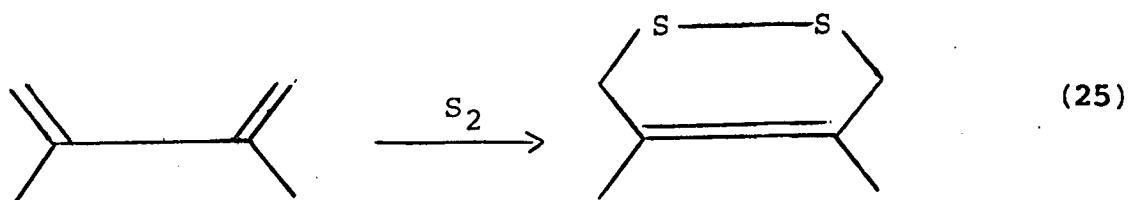
PORCENTAGEM	SEM REAÇÃO	APÓS 10 h DE REAÇÃO <sup>a</sup>
Umidade	1,24	0,28
Cinzas	14,32	21,32
Carbono fixo	81,30	72,82
Matéria volátil	3,14	5,58
Enxofre total	2,31	5,22
Enxofre pirítico	2,14	4,84
Superfície específica (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	1,96	9,90
Conversão (%) <sup>c</sup>	-	11,44
Moles de C/moles de enxofre total <sup>d</sup>	93,9	37,2

a) Condições de reação: temperatura do reator: 850°C; temperatura do vaporizador: 600°C; fluxo de N<sub>2</sub>: 20 ml/min; granulometria do coque: - 28 + 35 ≠ Tyler.

b) Calculado pela equação de BET (Brunnauer - Emmett - Teller).

c) Conversão =  $\frac{M_O(1 - V_O) - M_F(1 - V_F)}{M_O(1 - V_O - CZ)}$ , onde V<sub>O</sub> é o conteúdo de matéria volátil da amostra inicial; CZ é o conteúdo de cinzas; M<sub>O</sub> é a massa inicial do coque; M<sub>F</sub> é a massa de coque ao final da reação; V<sub>F</sub> é o conteúdo de matéria volátil da amostra final.

d) Em base livre de umidade, cinzas e voláteis.



Dissulfetos do tipo (25) são instáveis e poderiam ser o tipo de intermediários que gerariam  $CS_2$ .

É possível a reação ocorrer via formação do monossulfeto de carbono,  $CS$ , que reagiria em fase gasosa formando sulfeto de carbono. A estabilidade destes carbenos é muito baixa 102, 103, 104, 105, e podem reagir na presença de enxofre produzindo sulfeto de carbono. De toda forma, esta etapa não é determinante da formação de sulfeto de carbono porque não ocorre catálise quando carbonato de potássio é misturado mecanicamente ao coque (Tabela XX).

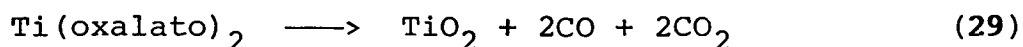
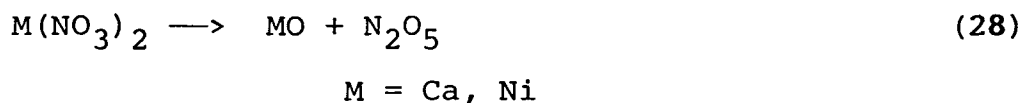
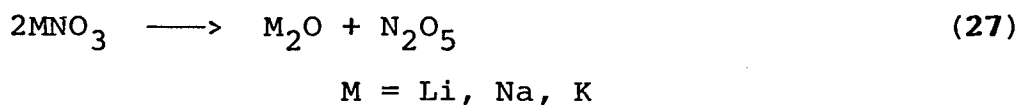
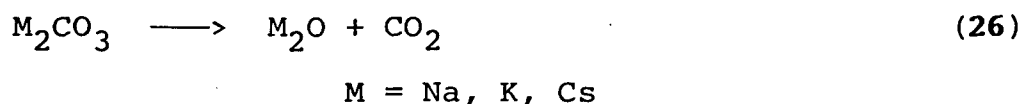
Por todos os dados expostos pode-se concluir que a etapa determinante da formação de sulfeto de carbono é diferente da que produz complexos sulfurados estáveis.

Foi mostrado anteriormente que um aumento de temperatura na faixa onde a constante de equilíbrio de formação de sulfeto de carbono diminui, aumenta a velocidade de formação de sulfeto de carbono. Portanto, a reação é determinada cineticamente e sujeita à catálise <sup>31</sup>.

### 3.5 - FORMAS ATIVAS DO CATALISADOR

Os sais usados para o estudo da catálise da formação de sulfeto de carbono podem decompor-se ou transformar-se nas condições de reação formando a espécie ativa do catalisador. O estudo a este respeito não tem chegado a conclusões claras.

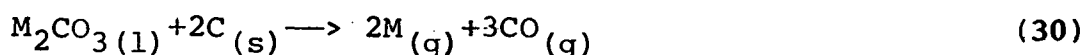
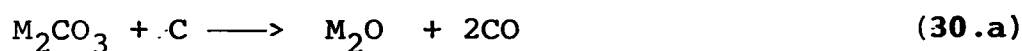
A decomposição de carbonatos, nitratos e oxalatos usados produz os correspondentes óxidos (26 a 29); dependendo da



temperatura (Tabela XIV). Porém, outras reações podem ocorrer na presença de carbono. Este pode atuar como catalisador da decomposição (26) ou como redutor (Equação 30), produzindo a forma metálica do metal alcalino <sup>47, 53, 54, 56, 90, 106</sup>. Tais processos podem ser precedidos da fusão do sal <sup>90</sup>. Considerando as reações de decomposição dos nitratos (27 e 28) e carbonatos (26) e a posterior redução dos óxidos em presença de coque (30.b), todos esses sais de metais alcalinos podem ter sido reduzidos ao estado metálico. Porém, os resultados obtidos da catálise por carbonato de potássio e por nitrato de potássio diferem sig



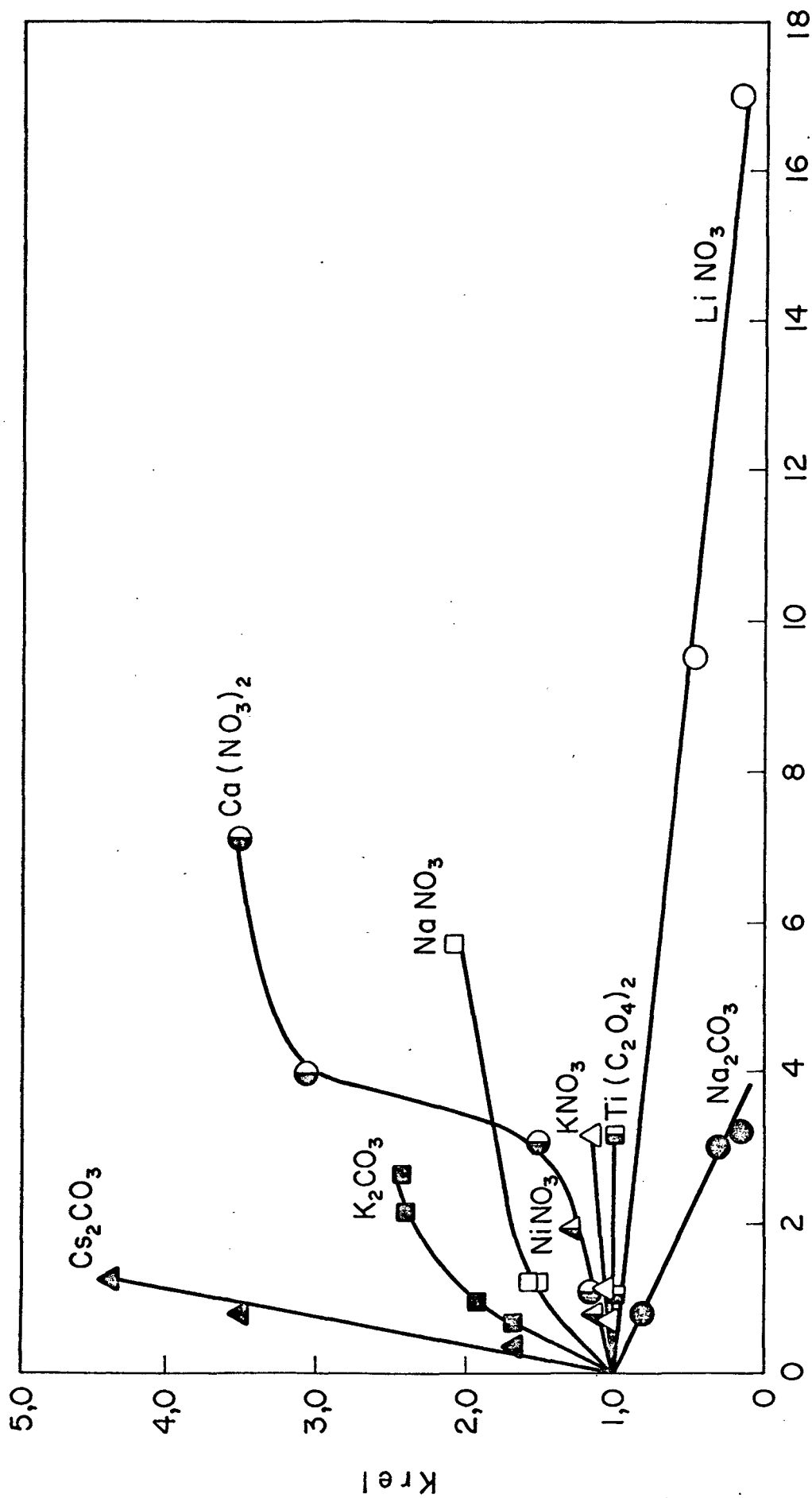
nificativamente (Tabela XX e Figura 33), assim como carbonato de sódio e nitrato de sódio (Tabela XX e Figura 33), sem período de indução. A reação (30) é fortemente endergônica ( $\Delta G^{\circ} = 75,2; 35,0$  e  $31,3 \text{ Kcal mol}^{-1}$  para  $M = \text{Li, Na, K}$ , respectivamente, a  $1200^{\circ}\text{C}$ ), e no caso da gaseificação do carvão é considerada a etapa determinante do ciclo <sup>48</sup>. Se compararmos a reação (30) para  $M = \text{Li, Na, K}$ ,  $\Delta G^{\circ}$ , para o lítio é muito maior do que para sódio ou potássio. Entretanto, o carbonato de césio se reduz rapidamente à forma metálica na presença de grafite à temperaturas próximas de  $800^{\circ}\text{C}$  <sup>53</sup>.



Os metais alcalinos, na forma metálica, potássio e césio podem vaporizar-se mais rapidamente que sódio ou lítio (ponto de ebulição:  $882,9^{\circ}\text{C}$  e  $1342^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) <sup>87</sup>. Portanto, o efeito inibidor do nitrato de lítio e do carbonato de sódio não deve ser consequência da perda do catalisador pela evaporação do metal.

O nitrato de cálcio deve ser mais instável que o carbonato de cálcio a altas temperaturas. Entre  $1000$  e  $1200 \text{ K}$ ,  $\Delta G^{\circ}$  da reação (28), onde  $M = \text{Ca}$ , chega a ser negativo; porém, ainda a  $1275 \text{ K}$ ,  $\text{CaO}$  é estável na presença de carvão <sup>107</sup>.

O nitrato de níquel decompõem-se a  $760^{\circ}\text{C}$  (Tabela XIV), e óxido de níquel é formado. Em ambiente de  $\text{CO}_2$ , na presença de carvão, óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) se reduz a níquel metálico <sup>79</sup>.



Sal, 10<sup>3</sup> at-gr do metal/g coque

FIGURA 33 - Efeito da adição de diversos sais na velocidade de formação de sulfeto de carbono.  $k_{rel}$  = razão entre  $k_{obs}$  e  $k_{ref}$ ;  $k_{ref}$  é a constante de velocidade de ordem zero observada na reação não catalisada;  $k_{obs}$  é a constante de velocidade de ordem zero observada na reação catalisada.

Não há evidência para a dissolução do níquel metálico no carbono <sup>108</sup>.

Não existem dados sobre a decomposição de oxalato de titânio na presença de carvão e por esse motivo não é possível assegurar sua presença como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nas condições de reação.

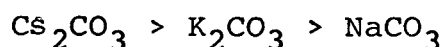
Em reações  $\text{C} - \text{O}_2$ , tem sido sugerido que os compostos de intercalação podem ser intermediários ativos ou, alternativamente, que a penetração do metal alcalino pode abrir a estrutura do carbono para posterior ataque <sup>53</sup>. A intercalação do metal alcalino nas camadas de grafite promove a quimissorção e dissociação de um gás reagente, enquanto que o efeito da área superficial absoluta é insignificante <sup>64</sup>. Além disso, a transferência de elétrons para a estrutura carbonosa produz uma redistribuição das ligações  $\pi$  e um enfraquecimento das ligações  $-\text{C}-\text{C}-$ , tornando-as suscetíveis ao ataque por um oxidante gasoso <sup>111, 112</sup>.

Dependendo do metal alcalino, o espaço livre entre as camadas de grafite nos compostos intercalados pode variar. Assim, quanto maior for o átomo do metal alcalino, maior será o espaço livre entre as camadas de grafite, e maior será a habilidade do complexo absorver gases. Por exemplo,  $\text{C}_{24}\text{K}$  não absorve argônio ou metano, mas  $\text{C}_{24}\text{Rb}$  e  $\text{C}_{24}\text{Cs}$  os absorvem em quantidade apreciável <sup>90</sup>.

$\text{C}_{24}\text{K}$  tem sido usado como catalisador na hidrogenação do benzeno, sendo que  $\text{C}_8\text{K}$ , sob condições de reação similares, exibe atividade catalítica muito menor <sup>113</sup>. Um composto lamelar, grafite -  $\text{FeCl}_3$  - K (10:1:10), catalisa a reação de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  para formar  $\text{NH}_3$  <sup>114</sup>.

Uma vez que o metal alcalino é gerado (30), os complexos doadores-aceptores de elétrons ( $CnM$ ,  $M$  = metal alcalino) podem ser formados na faixa de temperatura 250 a 700°C. Estes complexos poderiam, então, atuar como catalisadores <sup>90</sup>.

A ordem de atividade catalítica dos carbonatos estudados (Figura 31) é:



similar à observada na reação de gaseificação <sup>59, 106, 115</sup>.

Esta ordem pode ser consequência de diferentes formas ativas do metal conforme será discutido mais adiante.

A síntese de compostos organossulfurados, nas quais um dos reagentes é enxofre, como no caso da formação de sulfeto de carbono, frequentemente envolve o uso de metais, óxidos ou sais inorgânicos como catalisadores. À alta temperatura, ocorre sulfurização total ou parcial das espécies ativas do catalisador, de forma que o sulfeto chega a ser predominante <sup>80</sup>. Para a reação elementar de formação de sulfeto de carbono havia sido mencionado que carbonatos alcalinos aumentam a velocidade da reação, assim como sulfeto ferroso <sup>116</sup>. Já a reação entre hidrocarbonetos e enxofre tem sido estudada com maior detalhe. Como catalisadores são usados argilas ativadas, óxidos e sulfetos de níquel, ferro, manganês, cobre, cromo e molibdênio <sup>80</sup>.

Portanto, é possível que os carbonatos, nitratos e oxalatos usados, ou seus correspondentes óxidos, sejam sulfurados durante a reação e estes sulfetos sejam os catalisadores efetivos.

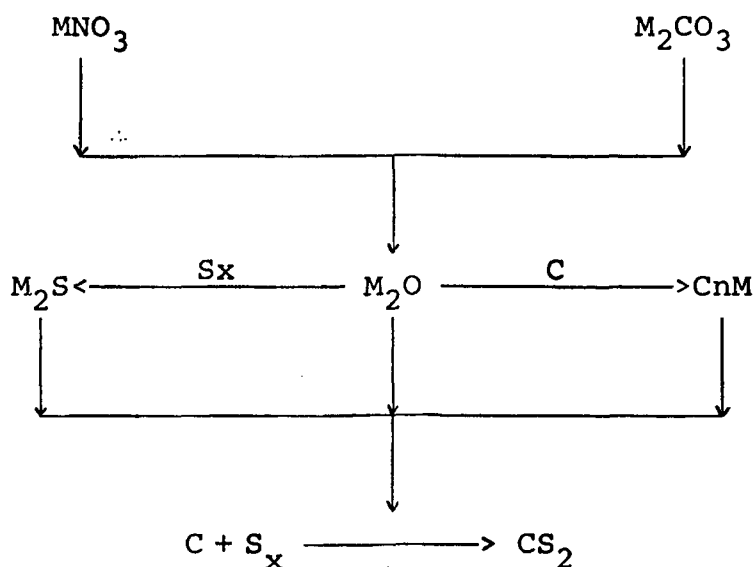
Na reação  $C - O_2$ , tem sido sugerido o mecanismo de transferência de oxigênio para aplicar a ação de catalisadores <sup>43</sup>. Nesta proposta sugere-se que o catalisador realiza uma ação promotora da transferência de oxigênio da fase gasosa para a superfície do carbono. Esta transferência dependeria de defeitos estruturas do catalisador, da possibilidade que existam diferentes estados de oxidação ou também do calor de desorção do oxigênio intersticial ou de espécies como  $O_2$  e  $O^-$  fracamente adsorvidas na superfície <sup>117, 118</sup>.

Portanto, na reação  $C - O_2$  a presença de compostos oxidados intermediários promove significativamente a interação do oxigênio com o carbono <sup>61</sup>. Os peróxidos parecem ser agentes particularmente ativos, em especial os formados por íons muito eletropositivos e de grande tamanho como o potássio, césio e cálcio. Nestes últimos, inclusive, é mais fácil a formação de superóxidos ( $K_2O_3$  e  $CS_2O_3$ ) do que a de peróxidos <sup>119</sup>.

Uma consideração análoga da reação de formação de  $CS_2$  permite supor que a formação de sulfetos e persulfetos pode ser a etapa ativadora da reação catalítica entre o enxofre e o carbono e aparentemente os mecanismos seriam muito semelhantes, pois os mesmos íons que promovem a reação de oxidação do carvão são também ativos na de sulfuração. Esta hipótese prevê que esses sulfetos teriam a mesma atividade que os respectivos óxidos.

No esquema 3 são resumidas todas as considerações feitas sobre as espécies ativas que catalisam a reação de formação de sulfeto de carbono.

Os nitratos e carbonatos de metais alcalinos podem se decompor através das reações (26) e (27), formando os res



Esquema 3

pectivos óxidos, que por sua vez podem ser reduzidos ao estado metálico e formar intercalados ou, na presença de enxofre, produzir sulfetos. Quaisquer dessas espécies poderia ser ativa cataliticamente.

Conforme a tabela XIV, a ordem de estabilidade térmica dos carbonatos de metais alcalinos é  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$ . No pré-tratamento do coque a  $760^\circ\text{C}$ , apenas do ponto de vista termodinâmico, somente o carbonato de césio poderia ter-se decomposto chegando a formar césio metálico (reação 30). Os carbonatos de sódio e de potássio são estáveis a essa temperatura, mesmo na presença de carvão<sup>52</sup>, mas a  $850^\circ\text{C}$  o carbonato de potássio pode decompor-se na presença de carvão produzindo óxido de potássio<sup>90</sup>, enquanto que a decomposição do carbonato de sódio não é provável a esta temperatura, ficando, então, na forma de sódio durante a reação ou, então, decompondo-se lentamente como a etapa determinante da reação.

O óxido de potássio resultante da decomposição do

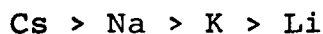
carbonato pode posteriormente reagir com o enxofre na temperatura de reação, formando o sulfeto que acabaria sendo a espécie catalítica ativa. Entre os carbonatos de metais alcalinos, a ordem decrescente observada de atividade catalítica foi  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figura 33), isto é, a ordem inversa de estabilidade térmica. Conseqüentemente, a ordem de atividade catalítica seria resultante de diferentes formas de metal alcalino: césio estaria como intercalado, potássio como sulfeto (ou óxido) e o sódio como carbonato.

Entre os nitratos de metais alcalinos, durante o pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$ , todos podem ter-se decompostos até os respectivos óxidos (Tabela XIV), assim como o carbonato de césio. Tais óxidos podem ter sido reduzidos ao estado metálico formando intercalados, de forma que ao início da reação, o metal alcalino estaria na forma de intercalado, podendo ser sulfurizado parcialmente, porém com velocidade diferente de sulfurização dos respectivos óxidos metálicos.

A comparação da velocidade de formação de  $\text{CS}_2$  no coque impregnado com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{KNO}_3$  (Figura 33) indica que nas condições de reação, o estado do catalisador é diferente nos dois casos, sendo que a forma em que o carbonato de potássio se encontra, provavelmente, sulfeto, é mais ativa do que aquela gerada pelo nitrato de potássio.

Se aceitarmos a formação de intercalados durante o pré-tratamento a  $760^\circ\text{C}$  quando se usam nitratos de metais alcalinos e carbonato de césio, podemos relacionar que a capacidade do coque para absorver vapores de enxofre deve crescer à medida que cresce o átomo do metal alcalino intercalado, já que foi observado que intercalados de césio e rubídio absorvem ga

ses melhor que intercalados de potássio <sup>90</sup>. Deste fato resultaria a ordem de atividade catalítica observada entre os nitratos de metais alcalinos e carbonato de césio.



Notamos que houve uma inversão entre as atividades do catalisador de sódio e de potássio. Esta inversão pode estar relacionada à formação do óxido de metal alcalino. A decomposição dos nitratos de sódio e de potássio (27) é seguida por uma dilatação, uma vez que os respectivos óxidos tem coeficientes de expansão cúbica diferente e maiores que os nitratos. Tal dilatação, maior na decomposição do nitrato de sódio do que do nitrato de potássio, pode causar quebras na estrutura da partícula de coque, expondo uma maior superfície para reação (Tabela XXII).



#### IV - C O N C L U S Õ E S

- 1) A produção de  $CS_2$  segue uma lei de ordem zero até aproximadamente 4 horas de reação, quando começa a diminuir até atingir um platô. A diminuição da velocidade de reação pode ser conseqüência de uma reação competitiva na superfície do coque, com a formação de um complexo estável.
- 2) A reação  $C - S_2$  é catalisada pela presença de sais alcalinos e alcalino-terrosos. Os sais de metais de transição, níquel e titânio, não afetam apreciavelmente a velocidade da reação. A ordem de atividade catalítica observada é semelhante à encontrada na literatura para a reação de oxidação do carvão.
- 3) As formas ativas do catalisador não são completamente conhecidas. É sugerido que o catalisador possa estar presente na reação como sulfeto, óxido ou intercalado, e atua de forma semelhante à reação de oxidação do carvão, por transferência de enxofre ou por transferência de elétrons.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. FOLKINS, H. O., Carbon disulfide. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. eds. Encyclopedia of Chemical Technology. New York, Interscience, 1949, v.3.
02. MANUAL do Sulfeto de Carbono. Instituto Brasileiro do Petróleo s/d.
03. MACHADO, E. R., Geologia do Carvão no Brasil. Curitiba. 3º Simpósio do Carvão Nacional, 1969.
04. COSTA NETO, C. C. et alii, Aproveitamento do Enxofre de Formação Irati, An. Acad. Bra. Ci., 570(2): 173 - 86, 1978.
05. MONTENEGRO, D. A. I., O enxofre do carvão, sua recuperação e industrialização. Criciúma. Indústria Carboquímica Catarinense, 1974.
06. SUMÁRIO Mineral. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1986.

07. MONTENEGRO, D. A. I., Enxofre. O panorama internacional e nacional de insumo. Atual. Cons. Nac. Petr., 9(52): 5 - 9, 1977.
08. SUMÁRIO Mineral. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1984.
09. CENTRAIS Elétricas do Sul do Brasil S/A. Departamento de Geração Térmica. Relatório Mensal Dez, 1984. Seção 44.
10. CAVALLARO, J. A. & DEURBROUCK, A. W. An Overview of coal preparation, Coal desulfurization - Chemical and Physical methods, 33 - 57, 1977.
11. ISHIOKA, T. et alii, Development of a moving bed fluidized bed reactor for CS<sub>2</sub> production. Proc. Int. Conf. Fluid 4<sup>th</sup>, 623 - 30, 1984.
12. THOMAS, W. J. & JOHN, B., Kinetics and catalysis of the reactions between sulfur and hydrocarbons, Trans. Inst. Chem. Eng., 45: 119 - 27, 1967.
13. MCGREGOR, D., Process for dissulfuring sulphur bearing coke, US. 4, 011, 303, 8 mar 1977.
14. PRICE, C. C. & OAE, S., Sulfur bonding, The Ronald Press Company, New York, 1962.
15. ALFANO, O. M. & ARCE, P. E., Non-catalytic gas-solid reactions and their application to combustion and gasification. A review, Lat Am. J. Heat Mass Trans., 6: 191 - 221, 1982.

16. SHADMAN, F. & CAVENDISH, J. C., An analytical model for the combustion of the coal particles, Canadian J. Chem. Eng., 58: 75, 1980.
17. VAN KREVELEN, D. W. & ZWIETERING, P., Fuel, 33: 331, 1954, apud KAM, A. Y. et alii, The oxidation of bituminous coal. I. Development of a mathematical model, Chem. Eng. Sci., 31: 851-19, 1976.
18. GAN, H. NANDI, S.P., WALKER, P. L., Fuel, 51: 272, 1972, apud KAM, A. Y. et alii, The oxidation of bituminous coal. I. Development of a mathematical model, Chem. Eng. Sci., 31: 815-19, 1976.
19. LAHIRI, A. et alii, J. Sci. Ind. Res., 21A: 84, 1962, apud KAM, A. Y. et alii, The oxidation of bituminous coal. I. Development of a mathematical model, Chem. Eng. Sci., 31: 815-19, 1976.
20. JENSEN, E. J. et alii, Advan. Chem. Ser., 55: 621, 1966, apud KAM, A. Y. et alii, The oxidation of bituminous coal. I. Development of a mathematical model, Chem. Eng. Sci., 31: 815-19, 1976.
21. KNACKE, O. & LEMPERLE, M., Kinetics of graphite oxidation, Seminário sobre Tecnologia do Carvão, UFSC - Núcleo de Alternativas Energéticas, 143-63, 1981.
22. WOLKENSTEIN, F. F., Zh. Fiz. Khim, 23 917, 1949, apud KAM, A. Y. et alii, The oxidation of bituminous coal. I. Deve

- lopment of a mathematical model, Chem. Eng. Sci., 31: 815 - 19, 1976.
23. TAYLOR, H. A. & THON, N. J., J. Am. Chem. Soc., 74: 4169, 1952, apud KAM, A. Y. et alii, The oxidation of bituminous coal. I. Development of a mathematical model, Chem. Eng. Sci., 31: 815 - 19, 1976.
24. KAM, A. Y. et alii, The oxidation of bituminous coal. I. Development of a mathematical model, Chem. Eng. Sci., 31: 815 - 19, 1976.
25. MON, E. & AMUNDSON, N. R., Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle. 4. The dynamical behavior, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19: 245 - 50, 1980.
26. MELLOR, J. W., Química Inorgânica Moderna, Porto Alegre, Globo, 1967. v.1
27. KELLEY, K. K., U. S. Bur. Mines, Bull, 406, 1937, apud STULL, D. R., Thermodynamics of carbon disulfide production. Ind. Eng. Chem., 41(9): 1968 - 73, 1949.
28. STULL, D. R., Thermodynamics of carbon disulfide production, Ind. Eng. Chem., 41(9): 1968 - 73, 1949.
29. PREUNER, G. & SCHUPP, W., Z. Physk. Chem., 68: 129 - 56, 1909, apud STULL, D. R., Thermodynamics of carbon disulfide production. Ind. Eng. Chem., 41(9): 1968 - 73, 1949.

30. FISCHER, R. A. & SMITH, S. M., Kinetics of reaction between methane and sulphur vapor, Ind. Eng. Chem., 42: 704, 1950.
31. SOUZA, I. G., Obtenção de Sulfeto de Carbono a partir de Carvões Catarinenses. Tese de Mestrado. UFSC, 1985.
32. MEYERS, R. A. Coal Handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
33. DENO, N. C., Fuel, 59(10): 694 (1980), apud MEYERS, R. A., Coal Handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
34. LARSEN, J. W. & KOVAC, J., ed. Inorganic Chemistry of Coal, Washington, Am. Chem. Soc., 1978. p. 36 - 49 (A. C. S. Symposium Series, 71), apud MEYERS, R., Coal Handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
35. FRANKLIN, R. E., Proc. R. Soc. Lond., 209: 196, 1951, apud MEYERS, R. A., Coal Handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
36. KWAN, J. T. & YEN, T. I. Am. Chem. Soc. - Div. Fuel. Chem., 21(7): 67, 1976, apud MEYERS, R. A., Coal Handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
37. THIBAUT, C. G., Solid products carbonization, apud LOWRY, H. H., Chemistry of coal utilization, New York, John & Sons, 1963.
38. HARRIS, L. A. & YUST, C. S., The ultrafine structure of coal determined by eletron microscopy, apud GORBATY, M.

- L. & OUCHI, K., Coal Structure, Am. Chem. Soc., 1981.
39. GORBATY, M. L. & OUCHI, K., Coal Structure, Am. Chem Soc., Washington, 1981.
40. LEVENSPIEL, O., Engenharia das Reações Químicas, 297 - 98, São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 1974. v.2
41. YAGI, S. & KUNII, D., Chem Eng. (Japão), 19: 500 (1955), apud LEVENSPIEL, O., Engenharia das Reações Químicas, 297 - 98, São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 1974. v.2
42. PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in Formation and Properties of carbon-sulphur surface complexes: Parte III. Formation on treatment of charcoal with sulphur and sulphur dioxide. J. Indian. Chem. Soc., 44(11) 975 - 9, 1967.
43. WOOD, B. J. & SANCIER, K. M., The mechanism of the catalytic gasification: A critical review, Catal. Rev. - Sci. Eng., 26(2): 233 - 79, 1984.
44. HOLSTEIN, W. L. & BOUDART, M., Transition metal and metal oxide catalysed gasification of carbon by oxygen, water and carbon dioxide, Fuel, 62(2): 162 - 5, 1983.
45. HUTTINGER, K. J., Fundamental problems in Iron-catalysed coal gasification - a survey, Fuel, 62(2): 166 - 9, 1983.
46. WALKER, P. L. Jr. et alii, Catalysis of gasification of coal-derived cokes and chars, Fuel, 62(2): 140 - 9, 1983.

47. HUH<sup>U</sup>N, F., KLEIN, J. & JÜ<sup>U</sup>NTGEN, H., Investigations on the al<sup>U</sup>kali-catalysed steam gasification of coal: kinetics and interactions of alkali catalyst with carbon, Fuel, 62(2): 196 - 9, 1983.
48. KIKUCHI, E., ADACHI, H., MOMOKI, T., HIROSE, M., MORITA, Y. Supported alkali catalysts for steam gasification of car<sup>U</sup>bonaceous residues from petroleum, Fuel, 62(2): 226 - 45, 1983.
49. KÜ<sup>U</sup>HN, L. & PLOGMANN, H., Reaction of catalysts with mineral matter during coal gasification, Fuel, 62(2): 205 - 8, 1983.
50. LEONHARDT, P. et alii, Steam gasification of german hard coal using alkaline catalysts, Fuel, 62(2): 200 - 4, 1983.
51. KAPTEIJN, F., JURRIANS, T., MOULIJN, J. A., Formation of intercalate-like structures by heat treatment of  $K_2CO_3$  - carbon in an inert atmosphere, Fuel, 62(2): 249 - 51, 1983.
52. WIGMANS, T. et alii, Temperature-programmed desorption stu<sup>U</sup>dy of  $Na_2CO_3$ -containing activated carbon, Fuel, 62(2): 1905 - 5, 1983.
53. McKEE, D. W., Mechanisms of the alkali metal catalysed ga<sup>U</sup>sification of carbon, Fuel, 62(2): 170 - 5, 1983.
54. WIGMANS, R., HARINGA, H., MOULIJN, J. A., Nature, Activity and stability of active sites during alkali metal carbo<sup>U</sup>



nate-catalysed gasification reactions of coal char, Fuel, 62(2): 185 - 9, 1983.

55. McKEE, D. W. et alii, Catalysis of coal char gasification by alkali metal salts, Fuel, 62(2) . 217 - 20, 1983.
56. MIMS, C. A. & PABST, J. K., Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification, Fuel, 62(2): 176 - 9, 1983.
57. MURALIDHARA, H. S. & SEARS, J. T., CEP Technical Manual, Coal Processing Technology, 22, 1978, apud SEARS, J. T., MURALIDHARA, H. S., WEN, C. Y., Reactivity correlation for the coal char - CO<sub>2</sub> reaction, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, 358 - 64, 1980.
58. SEARS, J. T., MURALIDHARA, H. S., WEN, C. Y., Reactivity correlation for the coal char - CO<sub>2</sub> reaction, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, 358 - 64, 1980.
59. McKEE, D. W. & CHATTERJI, D., Carbon, 13, 381 - 90, 1975, apud GUZMAN, G. L. & WOLF, E. E., Kinetics of the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-catalysed steam gasification of carbon and coal, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21: 25 - 9, 1982.
60. VERRA, M. J. & BELL, A. T., Fuel, 57, 149, 1978, apud GUZMAN, G. L. & WOLF, E. E., Kinetics of the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-catalysed steam gasification of carbon and coal, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21, 25 - 9, 1982.
61. WOOD, B. J. & SANCIER, K. M., A current view of the mecha-

- nism for the catalytic gasification of coal char. Prep. pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 29: 104 - 8, 1984.
62. 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 (Meulva), 1982. v.2, p. 583.
63. TAGER, S. A. et alii, Investigations of the behaviour of the mineral matter of acid composition in high temperature combustion of coal, Teploenergetika, 22(11): 42 - 5, 1975.
64. FRANKE, F. H. & MERAİKIB, M., Die katalytische wirkeung von alkalien auf die vergasungsreaktion des kohlenstoffs, Carbon, 8, 423 - 33, 1970.
65. PERALBA, M. C. R. et alii, Reatividade de um carvão redutor. Efeito de aditivos, granulometria e cinzas, Metalurgia-ABM, 36(271): 369 - 74, 1980.
66. THACKER, C. & MILLER, E., Carbon disulfide production - Effect of catalysts on reaction of methane with sulfur, Ind. Eng. Chem., 36(2): 182 - 4, 1944.
67. THOMAS, W. J. & STRICKLAND-CONSTABLE, R. F., Trans. Faraday Soc., 53, 972, 1957, apud THOMAS, W. J. & JOHN, B., Kinetics and catalysis of the reaction between sulfur and hydrocarbons, Trans. Inst. Chem. Eng., 45: 119 - 27, 1967.
68. THOMAS, W. J., Ind. Chemist, 35, 590, 1959, apud THOMAS, W.

- J. & JOHN, B., Kinetics and catalysis of the reaction between sulfur and hydrocarbons, Trans. Inst. Chem. Eng., 45: 119 - 27, 1967.
69. KERR, G. T. et alii, The catalytic oxidation of hydrocarbons in the presence of hydrocarbon sulfide to produce carbon disulfide and oxides of carbon, United States Patent Office, 3, 345, 135, 1967.
70. JOSÉ, H. J., Estudos da redução do dióxido de enxofre sobre coque catarinense aquecido ao rubro. Tese de Mestrado, UFSC, 1984.
71. BRAUER, G., Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 1214 - 8, Academic Press, 1963, vol II.
72. MANUAL Kanthal. Como calcular resistências de aquecimento. São Paulo, Aços Kanthal, s/d.
73. DROGUETT, S., Elementos de Catálise Heterogênea, Ed. Eva V. Chesneau, 1983.
74. DROGUETT, S. & ZUÑIGA, R., Catalytic gasification of coke by carbon dioxide, Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem., 11, 71 - 92, 1981.
75. KARR, C., Jr., Analytical Methods for coal and coal products, Academic Press, New York, 1978. v.1.
76. DUNKS, G. B., STELMAN, D. & YOSIM, S. J., Carbon, 18, 365, 1980, apud WOOD, B. J. & SANCIER, K. M., The mechanism

of the catalytic gasification of coal char: a critical review. Cat. Rev. - Sci. Eng., 26(2): 233 - 79, 1984.

77. SOLEDADE, M., Master Dissert., Univ. Pennsylvania (1976), apud PERALBA, M. C. R. et alii, Reatividade de um carvão redutor. Efeito de aditivos, granulometria e cinzas, Metallurgia - ABM, 36(271): 369 - 74, 1980.
78. GUZMAN, G. L. & WOLF, E. E., Kinetics of the  $K_2CO_3$ -catalysed steam gasification of carbon and coal. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21: 25 - 9, 1982.
79. YAMADA, T. et alii, Catalytic activity of physically - mixed nickel compounds on the  $CO_2$  gasification of Phenol-Formaldehyde resin char, Fuel, 62(2): 246 - 8, 1983.
80. WEISSER, O. & LANDA, S., Synthesis of carbon disulfide, Sulphide catalysts. Their properties and applications, Pergamon Press, Czechoslovakia, 260 - 1, 1973.
81. THOMAS, W. J. & NAIK, S. C., Catalysed synthesis of carbon disulphide from pentane and octane, Trans. Inst. Chem. Eng., 48: 129 - 39, 1970.
82. FOLKINS, H. O., MILLER, E., HENNING, H., Ind. Eng. Chem., 42, 2202 (1950), apud WEISSER, O. & LANDA, S., Synthesis of carbon disulfide, Sulphide catalysts. Their properties and applications, Pergamon Press, Czechoslovakia, 260 - 1, 1973.
83. FORNEY, R. C. & SMITH, J. M., Ind. Eng. Chem., 43, 1841

- (1951), apud WEISSER, O. & LANDA, S., Synthesis of carbon disulfide, Sulphide catalysts. Their properties and applications, Pergamon Press, Czechoslovakia, 260 - 1, 1973.
84. FOLKINS, H. O., Carbon disulfide, In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, 370 - 85, 1964. V.4.
85. WEISSER, O. & LANDA, S., Synthesis of carbon disulfide, Sulphide catalysts. Their properties and applications, Pergamon Press, Czechoslovakia, 260 - 1, 1973.
86. SNEED, M. C. & BRASTED, R. C., Comprehensive Inorganic Chemistry, D. Van Nostrand Company Inc., 1957, V. VI.
87. HANDBOOK of Chemistry and Physics, CRC Press, 60<sup>th</sup> Edition, 1969.
88. LANGE, N. A., Handbook of Chemistry, McGraw Hill, 10<sup>th</sup> Edition, 1966.
89. NANDI, S. P. & JOHNSON, J. L., Relation of coal particles to gasification reactivity and the effect of alkali metals catalysts on the kinetics of coal gasification, Propulsion and Fuels, 81(20): 4420, 1980.
90. WEN, W-Y., Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char or graphite, Catal. Rev. - Sci. Eng., 22(1): 1 - 28, 1980.

91. WIBAUT, J. P., Proc. Acad. Sci. - Amsterdam, 24, 144, 1921, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon - sulphur surface complexes. Part III. Formation on treatment of charcoal with sulphur and sulphur dioxide, J. Indian Chem. Soc., 44(11): 975 - 9, 1967.
92. McDVEDEV, K. P. et alii, Izvest. Akad. Nauk. SSR Otdel Tekh. Nauk., 12, 129, 1956, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon-sulphur surface complexes. Part III. Formation on treatment of charcoal with sulphur and sulphur dioxide, J. Indian Chem. Soc., 44(11): 975 - 9, 1967.
93. DOGADKIN, B. A. et alii, Kolloid Zhur., 20, 272, 1958, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon - sulphur surface complexes. Part III. Formation on treatment of charcoal with sulphur and sulphur dioxide, J. Indian Chem. Soc., 44(11): 975-9, 1967.
94. STUDEBAKER, & NABORS, Rubber Age, 80(4): 661, 1957, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon - sulphur surface complexes. Part III. Formation on treatment of charcoal with sulphur and sulphur dioxide, J. Indian Chem. Soc., 44(11): 975 - 9, 1967.
95. FISCHER & PRANSCHKEKE, Brennst Chemic, 10, 361, 1982, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and pro

- properties of carbon - sulphur surface complexes. Part III. Stability of carbon - sulphur complexes formed on charcoal, J. Indian Chem. Soc., 43(8): 554 - 57, 1966.
96. WIBAUT & VAN DER KAM, Proc. K. Akad. Wetensch., 32, 501, 1929, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon - sulphur surface complexes. Part II. Stability of carbon - sulphur complexes formed on charcoal, J. Indian Chem. Soc., 43(8): 554 - 7, 1966.
97. ENKSSON & WETTERHOLM, Acta. Chem. Scand., 1, 889, 1947, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon - sulphur surface complexes. Part III. Stability of carbon - sulphur complexes formed on charcoal, J. Indian Chem. Soc., 43(8) 554 - 7, 1966.
98. LEWIS & METZNER, Ind. Eng. Chem., 40, 849, 1957, apud PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon - sulphur surface complexes. Part II. Stability of carbon - sulphur complexes formed on charcoal, J. Indian Chem. Soc., 43(8): 554 - 7, 1966.
99. PURI, B. R. & HAZRA, R. S., Studies in formation and properties of carbon - sulphur surface complexes. Part II. Stability of carbon - sulphur complexes formed on charcoal, J. Indian Chem. Soc., 43(8): 554 - 7, 1966.
100. STELIOU, K. et alii, Diatomic sulfur, J. Am. Chem. Soc.,

109, 926 - 7, 1987.

101. J. Am. Chem. Soc., 106, 799, 1984.
102. FRANCHETTI, V. et alii, Int. J. Man. Spectrom. J. Phys.,  
23, 9 - 35, 1977, apud C. A. 86146498q.
103. MANVELYAN, R. Y. et alii, Mechanism of the dissociation  
for CS<sub>2</sub> ion S<sup>(+1)</sup>, Ekspklin, 14(2): 260 - 3, 1978, apud  
C. A. 89136394L.
104. PEDERSON, C. T., ODDERSHEDE, J., SADIN, J. R., The stability  
for the carbones from 1,2-dithiole and 1,3-dithiole  
in relation to the synthesis of 1,1',3,3' - and  
1,1',2,2'-tetrathiofubvalines, J. C. S. Perkin II,  
1062 - 5, 1981.
105. FROST, D. C. et alii, Preparation on tend pate of carbon  
monosulfide (CS) U. V. Photoeletron, Spectroscopic stu  
dy of the Thermolysis of 55 Dimethyl-1-Phenyl 3-1,3,4-  
triazoline-2-thione, Can. J. Chem., 55(21): 3677 - 80,  
1977, apud C. A. 8888859n
106. SPIRO, C. L. et alii, Catalytic CO<sub>2</sub> - gasification of gra  
phyte versus coal char, Fuel, 62(2): 180 - 4, 1983.
107. RADOVIC, L. R., WALKER, P. L., JENKINS, R. G., Effect of  
Lignite Pyrolysis conditions on calcium oxide dispersion  
and subsequent reactivity, Fuel, 62(2): 209 - 12, 1983.
108. COLLE, K. S., KIM, K., WOLD, A., Nickel-catalysed carbon



gasification: Crystallographic and magnetic studies,  
Fuel, 62(2): 155 - 7, 1983.

109. GOULD, E. S., Inorganic Reactions and Structure, Holt, Reinhart and Winston, New York, 1962.
110. RASHKOV, I. B., PAYOTOV, I. M., SHISHKOYA, V. C., Carbon, 17, 103, 1979, apud WEN, W-Y., Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char or graphite, Catal. Rev. - Sci. Eng., 22(1): 1 - 28, 1980.
111. LONG, F. J. & SYKES, K. W., J. Chem. Phys., 47, 361, 1950.
112. LONG, F. J. & SYKES, K. W., Proc. Roy. Soc. (London), A - 215, 100, 1952.
113. ICHIKAWA, M., INOUE, Y., TAMARU, K., J. Chem Soc., Chem. Commun, 928, 1972, apud WEN, W-Y., Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char or graphite, Catal. Rev. - Sci. Eng., 22(1): 1 - 28, 1980.
114. ICHIKAWA, M., KONDOW, T., KAWASE, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun, 176, 1972, apud WEN, W-Y., Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char or graphite, Catal. Rev. - Sci. Eng., 22(1): 1 - 28, 1980.
115. MCKEE, D. W. & CHATTERJI, D., Bienn. Conf. Carbon, 12, 189, 1975, apud WEN, W-Y., Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char or graphite, Catal. Rev. - Sci. Eng., 22(1): 1 - 28, 1980.

116. MUNDERLOH, H., Brennstoff-Chem., 38: 372, 1952, apud  
FOLKINS, H. O., Carbon disulfide, in: KIRK, R. E. &  
OTHMER, D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, Wi-  
ley-Interscience, 379 - 85, 1964. V.4.
117. VASTOLA, F. J. & WALKER, P. L., Jr., J. Chem Phys., 58,  
20, 1961.
118. BORESKOV, G. K., POPOVSKII, V. V., SAZONOV, V. A., Proc.  
4<sup>th</sup> Int. Cong. Catal., 1, 439, 1971.
119. MOELLER, T., Inorganic Chemistry, J. Wiley & Sons, Inc.,  
1955.