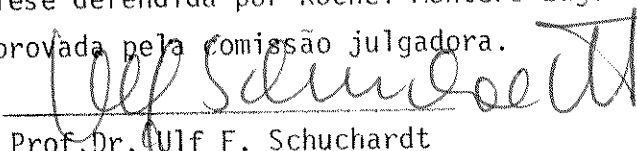


Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida por Rochel Montero Lago
e aprovada pela comissão julgadora.

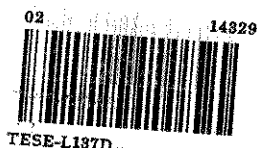

Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

24/07/91

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA



DESOXIGENAÇÃO DE METANOL COM MONÓXIDO DE
CARBONO CATALISADA POR COMPOSTOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO
Rochel Montero Lago
Tese de Mestrado
1991

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

IQ. 9108065



*Humildemente dedico este trabalho
aos meus pais Roger e Dirce e aos
meus "pais acadêmicos" Ulf e Inés.*

AGRADECIMENTOS

De coração ...

Ao Prof. Ulf, Homão, pela química que me ensinou e, muito mais, pelo carinho com que me amadureceu, criando em mim uma postura profissional que vai me seguir pelo resto da vida;

A Direção e aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades proporcionadas na execução do projeto;

A FAPESP e ao CNPq pelas bolsas de estudo concedidas durante a execução desta tese;

Ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli pelo empréstimo de equipamentos e materiais de laboratório;

Aos Profs. Maria Vargas, Celso e Carol pelas sugestões dadas no exame de qualificação;

Ao Daimler pela correção final da tese;

Ao Prof. Kawamura, Prof. Tsuji, Ohbora e Kajita (Universidade de Gifu) pela assistência e materiais dados durante a redação e preparo desta tese.

Se houvesse espaço suficiente, citaria aqui todos os nomes dos meus amigos, que pela convivência e o amor dedicado a mim sempre me apoiaram de uma maneira direta e linda.

ÍNDICE

-Resumo

-Summary

-Símbolos e abreviações

-Tabelas, figuras e esquemas

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Reação de gás d'água.	2
1.2. Química de C_1 nas condições do sistema estudado.	5
1.2.1. Química de C_1 .	5
1.2.2. Possíveis reações nas condições do sistema estudado.	6
1.3. Reatividade de compostos carbonílicos de cobalto.	8
1.3.1. Reações de octacarbonildicobalto em presença de metanol e base.	8
1.3.2. Reações de carbonilação e hidroformilação catalisadas por compostos carbonílicos de cobalto.	9
2. OBJETIVOS DO TRABALHO.	12
3. PARTE EXPERIMENTAL.	13
3.1. Autoclave.	13
3.2. Reagentes utilizados.	14
3.2.1. Secagem do metanol.	14
3.2.2. Secagem do $Ni(acac)_2$ e $Mn(acac)_2$.	15
3.2.3. Síntese do diclorotetracarbonildiródio $[Rh_2(CO)_4Cl_2]$.	15
3.2.4. Utilização de metóxido de potássio como base.	16
3.3. Procedimento experimental para as reações.	16
3.4. Análise dos produtos gasosos por cromatografia gasosa.	17
3.4.2. Construção das curvas de calibração.	19
3.5. Análise do resíduo líquido por cromatografia gasosa.	20
3.6. Análise espectroscópica dos resíduos líquido e sólido.	21

3.6.1. Análise do resíduo líquido por ^1H -RMN, IV e UV/vis.	21
3.6.2. Análise do resíduo sólido por IV.	23
3.7. Considerações sobre os métodos de cálculo e a precisão dos valores obtidos.	24
3.7.1. Método de cálculo.	24
3.7.2. Precisão das medidas.	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	27
4.1. Comportamento catalítico dos diferentes compostos de metais de transição.	27
4.2. Efeito da quantidade de hidróxido de potássio.	29
4.3. Efeito da concentração de octacarbonildicobalto e da utilização de metóxido de potássio como base.	29
4.4. Efeito da pressão de monóxido de carbono.	31
4.5. Efeito da presença de iodeto de potássio, do tempo e da temperatura de reação.	32
4.6. Decomposição dos ésteres formiato e acetato de metila.	36
4.6.1. Efeito da temperatura na decomposição dos ésteres formiato e acetato de metila.	36
4.6.2. Efeito do tempo de reação nas decomposições de acetato de metila.	37
4.6.3. Reação de octacarbonildicobalto em presença de acetato de metila, metanol e hidróxido de potássio.	41
4.7. Efeito da quantidade de formiato de metila e da pressão de monóxido de carbono.	43
4.8. Resíduo sólido das reações que utilizaram octacarbonildicobalto como precursor do catalisador.	44
4.9. Proposta de mecanismo para a desoxigenação de metanol a metano.	46
5. CONCLUSÕES.	49
6. BIBLIOGRAFIA.	51
7. APÊNDICE	55

*DESOXIGENAÇÃO DE METANOL COM MONÓXIDO DE CARBONO, CATALISADA
POR COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.*

Autor: Rochel Montero Lago

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13081- Campinas, SP, Brasil.

Estudou-se o efeito catalítico de compostos de metais de transição em presença de bases na reação de desoxigenação de metanol com monóxido de carbono. Utilizou-se como precursores dos catalisadores os compostos $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. A análise por cromatografia gasosa dos produtos gasosos e líquidos revelou a presença de hidrogênio, metano, monóxido e dióxido de carbono, os álcoois etanol, n-propanol, n-butanol e dos ésteres formiato e acetato de metila. Nas reações realizadas a 200°C não observou-se a formação de metano, mesmo na presença de catalisadores. A 280°C a produção de metano é catalisada por alguns dos compostos de metais de transição. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ não mostrou atividade catalítica e $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e $\text{Mn}(\text{acac})_2$ inibem a formação de metano no início da reação. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mostrou a maior atividade catalítica para a produção de metano, dependendo da concentração de base, da pressão de monóxido de carbono, da presença de iodeto de potássio, do tempo e da temperatura de reação. A quantidade ótima de base para a produção de metano foi de 50 mmol. O aumento na pressão de monóxido de carbono mostrou pouca influência na quantidade dos produtos líquidos, causando porém um aumento aproximadamente proporcional nos produtos gasosos. A reação realizada a 360°C e 300 min mostrou o maior rendimento em metano, correspondendo a cerca de 62 % do monóxido de carbono convertido. Iodeto de potássio atua como promotor nas reações realizadas a 360°C . As decomposições dos ésteres formiato e acetato de metila em presença de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sob atmosfera de argônio produziram quantidades relativamente grandes de metano. Isso mostra que estes ésteres são intermediários na conversão de metanol a metano. O efeito do tempo de reação foi estudado para a decomposição de acetato de metila, enquanto para a decomposição de formiato de metila o efeito da quantidade do éster e da pressão de monóxido de carbono foram investigados. Baseados nestes resultados, um mecanismo tendo os ésteres formiato e acetato de metila como intermediários é proposto.

DEOXYGENATION OF METHANOL WITH CARBON MONOXIDE, CATALYZED BY
TRANSITION METAL COMPOUNDS.

Author: Rochel Montero Lago

Supervisor: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, 13081- Campinas, S.P., Brasil

The catalytic effect of transition metal compounds in the presence of base has been studied for the deoxygenation of methanol with carbon monoxide. The compounds $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$, RuCl_3 and $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ were used as catalyst precursors. Gas chromatographic analysis of the gas and liquid reaction products show hydrogen, methane, carbon monoxide, carbon dioxide, the alcohols ethanol, n-propanol, n-butanol and the esters methyl formate and methyl acetate. In the reactions carried out at 200°C methane formation is not observed even in the presence of catalyst. At 280°C , methane production is catalyzed by some of the transition metal compounds. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ has no catalytic activity and $\text{Ni}(\text{acac})_2$ and $\text{Mn}(\text{acac})_2$ inhibit the methane formation at the beginning of the reactions. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ shows the highest catalytic activity for methane production, which also depends on the base concentration, the carbon monoxide pressure, the presence of potassium iodide, the reaction time and the temperature. The optimum quantity of base for methane production is 50 mmol. Increasing the carbon monoxide pressure produces an approximately proportional increase in the gas products and a small effect on the liquid products. The reactions carried out at 360°C for 300 min show the highest yields in methane, corresponding to about 62 % of the converted carbon monoxide. Potassium iodide acts as a promotor in the reactions carried out at 360°C . The decompositions of methyl formate and methyl acetate in the presence of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ under an argon atmosphere produce relatively large amounts of methane. This shows that these esters are intermediates in the conversion of methanol to methane. The effect of reaction time was studied for the methyl acetate decomposition while for the methyl formate decomposition the effects of carbon monoxide pressure and the quantity of ester were investigated. Based on these results, a mechanism is proposed which has methyl formate and methyl acetate as intermediates.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ΔH	= entalpia da reação
Pico	= pressão inicial de monóxido de carbono
t	= tempo
T	= temperatura
M	= metanol
E	= etanol
P	= n-propanol
B	= n-butanol
FM	= formiato de metila
AM	= acetato de metila
Cco	= conversão de monóxido de carbono
1H -RMN	= ressonância magnética nuclear de prótons
IV	= infravermelho
UV/vis	= ultravioleta/visível
acac	= acetilacetionato
p.a.	= grau analítico
RTR	= resposta térmica relativa
1 bar	= 10 N.cm^{-2} = 0.1 MPa

TABELAS

TABELA 1.	Dados termodinâmicos para as reações de carbonilação de metanol.	6
TABELA 2.	Estimativas do desvio médio (d) para os resultados obtidos.	26
TABELA 3.	Conversão de monóxido de carbono (C_{co}) e quantidades dos gases formados em função do composto de metal de transição.	27
TABELA 4.	Quantidades dos produtos gasosos para diferentes tempos de reação em presença de acetilacetato de níquel.	28
TABELA 5.	Conversão de monóxido de carbono (C_{co}) e quantidades dos gases formados em função da quantidade de hidróxido de potássio.	29
TABELA 6.	Efeito da quantidade de octacarbonildicobalto e da utilização de metóxido de potássio como base, sobre as quantidades dos produtos gasosos.	30
TABELA 7.	Influência da pressão da monóxido de carbono sobre as quantidades de produtos gasosos e líquidos formados.	31
TABELA 8.	Conversão de monóxido de carbono e quantidade dos produtos gasosos em função da presença de iodeto de potássio, do tempo e da temperatura de reação.	32
TABELA 9.	Porcentagem molar dos álcoois metanol (M), etanol (E), n-propanol (P), n-butanol (B), e dos ésteres formiato (FM) e acetato de metila (AM) no resíduo líquido das reações.	35
TABELA 10.	Quantidades dos produtos gasosos e líquidos formados na decomposição de formiato e de acetato de metila sob atmosfera inerte.	36
TABELA 11.	Quantidades dos produtos gasosos e líquidos nas decomposições de acetato de metila em presença de octacarbonildicobalto sob atmosfera de argônio, com diferentes tempos de reação.	38
TABELA 12.	Quantidades dos produtos gasosos e líquidos em reações em presença de diferentes quantidades de formiato de metila.	43
TABELA 13.	Quantidades de produtos gasosos e líquidos em reações na presença de formiato de metila com pressões menores de monóxido de carbono.	44

FIGURAS

FIGURA 1.	Esquema da autoclave e do sistema de agitação.	13
FIGURA 2.	Sistema utilizado para a síntese de $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ a partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e CO .	15
FIGURA 3.	Cromatograma típico da análise dos produtos gasosos.	18
FIGURA 4.	Cromatograma típico do resíduo líquido.	21
FIGURA 5.	Cela IV com janelas de polietileno para a análise do resíduo líquido.	22
FIGURA 6.	Espectro IV das janelas de polietileno e compensado por outra janela no feixe de referência.	23
FIGURA 7.	Conversão de monóxido de carbono e produção de hidrogênio, metano e dióxido de carbono, em função da presença de iodeto de potássio, do tempo e da temperatura de reação.	33
FIGURA 8.	Quantidades dos produtos gasosos em função do tempo de reação para a decomposição de acetato de metila em presença de octacarbonildicobalto.	39
FIGURA 9.	Espectros IV do resíduo líquido das decomposições de acetato de metila em presença de octacarbonildicobalto em atmosfera de argônio, com diferentes tempos de reação.	40
FIGURA 10.	a) Espectro UV/vis do resíduo líquido das decomposições de acetato de metila sob atmosfera de argônio; b) espectro UV/vis do resíduo líquido em presença de HCl c) espectro UV/vis da mistura metanol, acetato de metila, hidróxido de potássio e cloreto de cobalto(II).	41
FIGURA 11.	Acompanhamento por IV do desproporcionamento de octacarbonildicobalto em presença de metanol, acetato de metila e hidróxido de potássio, sob refluxo e atmosfera de argônio.	42
FIGURA 12.	Espectro IV representativo do resíduo sólido das reações realizadas a 280°C na presença de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.	45
FIGURA 13.	Espectro IV representativo do resíduo sólido das reações realizadas a 360°C na presença de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.	45

ESQUEMAS

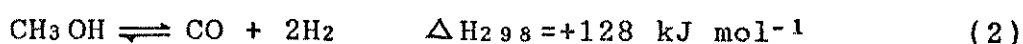
ESQUEMA 1. Blocos de síntese ("building blocks") na química de C_1 .	5
ESQUEMA 2. Reações de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em presença de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{OH}^-$.	8
ESQUEMA 3. Mecanismo proposto para a carbonilação de metanol para ácido acético, catalisada por $\text{HCo}(\text{CO})_4$.	10
ESQUEMA 4. Reações de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em presença de hidrogênio e monóxido de carbono.	11
ESQUEMA 5. Esquema do amostrador automático para a análise dos gases por cromatografia gasosa.	18
ESQUEMA 6. Formação de bicarbonato, oxalato e formiato no ciclo da reação de gás d'água catalisada por base.	46
ESQUEMA 7. Mecanismo proposto para a conversão de metanol a metano.	47

1. INTRODUÇÃO

Originalmente, a idéia deste trabalho surgiu de um estudo feito por Ulf Schuchardt [1] sobre as reações térmicas de metanol em presença de monóxido de carbono. Observou-se que a conversão de metanol a metano (equação 1), termodinamicamente favorável [2], praticamente não ocorria nas condições estudadas.



Por outro lado, predominava a decomposição térmica de metanol (equação 2), que é termodinamicamente desfavorável [2].



Estava, portanto, caracterizado um controle cinético da reação, sendo necessário um catalisador para a produção de metano em maiores quantidades.

Na busca de sistemas catalíticos homogêneos para esta reação, deparou-se com a bem estudada reação de gás d'água [3,4] (equação 3).



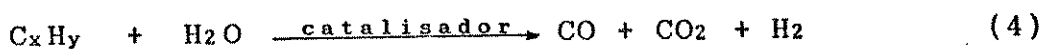
A reação de gás d'água é muito semelhante à desoxigenação de metanol com monóxido de carbono em aspectos termodinâmicos e cinéticos. Ambas são favorecidas termodinamicamente, porém controladas cineticamente até 400°C na ausência de catalisadores [5]. Visto que compostos carbonílicos de metais de transição em presença de bases são muito ativos como catalisadores para a reação de gás d'água [3,4] (equação 3), levantou-se a seguinte questão: -se estes sistemas catalíticos são efetivos para a reação de gás d'água, será que também são ativos para a reação análoga de desoxigenação de metanol com monóxido de carbono (equação 1) ? Após iniciar o trabalho, percebeu-se, no entanto,

que esta questão era em princípio " ingênua ", pois não atentava para a rica química de C₁ que poderia existir em um sistema envolvendo metanol, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, em presença de compostos de metais de transição. São possíveis reações de carbonilações e homologação de metanol, reações de monóxido e dióxido de carbono com hidrogênio ou base, enfim uma série de processos que são termodinamicamente favoráveis e catalisados por compostos de metais de transição.

Dentro deste contexto, procura-se abordar nesta introdução alguns aspectos da reação de gás d'água e de processos da química de C₁ que podem estar ocorrendo nas condições do sistema estudado. Visto que grande parte deste trabalho foi feita utilizando octacarbonildicobalto como precursor do catalisador, dedica-se uma pequena parte da introdução especificamente para a reatividade de compostos carbonílicos de cobalto nas condições do sistema estudado.

1.1. Reação de Gás D'água.

O gás d'água é a fonte mais importante para o suprimento mundial de hidrogênio, sendo produzido pela reforma a vapor de hidrocarbonetos, principalmente metano e nafta [4] (equação 4).



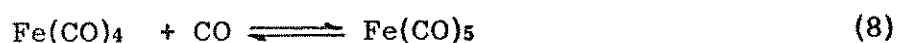
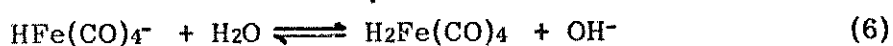
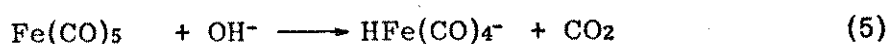
A reação de gás d'água (equação 3) é utilizada em essência para fornecer uma quantidade maior de hidrogênio a partir do gás d'água. Industrialmente, esta reação é catalisada em fase heterogênea, sendo realizada em duas etapas devido à presença de compostos sulfurados. A primeira etapa utiliza catalisadores

geralmente baseados em óxidos de ferro, crômio e/ou molibdênio a temperaturas elevadas ($\sim 350^{\circ}\text{C}$), que com H_2O converte 85% de monóxido de carbono em hidrogênio, e todos os compostos sulfurados em ácido sulfídrico (H_2S). Na segunda etapa, o ácido sulfídrico é removido e a reação realizada a 200°C aproximadamente, completando a conversão [6]. A reação de gás d'água também é aplicada nos processos industriais Haber-Bosch e Fischer-Tropsch [7], que utilizam hidrogênio como matéria prima. No processo Haber-Bosch (síntese da amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio) a reação de gás d'água é utilizada para fornecer hidrogênio livre de monóxido de carbono. A presença de monóxido de carbono neste processo desativa seu sistema catalítico que é baseado em ferro. Na síntese de Fischer-Tropsch a reação de gás d'água é utilizada para adequar a proporção hidrogênio/monóxido de carbono para a obtenção dos produtos desejados.

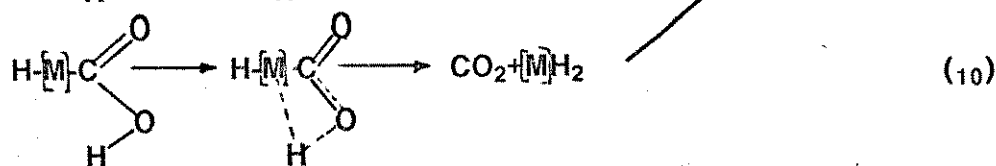
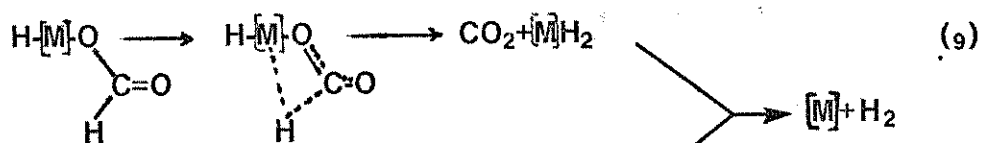
O interesse em sistemas catalíticos homogêneos para a reação de gás d'água está no desenvolvimento de um processo de etapa única, inerte a compostos sulfurados, e que opere a baixas temperaturas, onde a reação é mais favorável [4]. O primeiro sistema homogêneo para a reação de gás d'água, baseado em pentacarbonilferro, foi sugerido por Reppe em 1953 [8]. No entanto, o interesse neste tema foi retomado somente em 1977, quando três grupos de pesquisadores independentemente relataram sistemas catalíticos homogêneos baseados em compostos carbonílicos polinucleares de rutênio [9], pentacarbonilferro [10] (ambos em meio básico) e diiodotetracarbonildiródio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-I})_2(\text{CO})_4]$ (em meio ácido) [11]. Alguns anos depois, Haenel *et alii* [12] descreveram que acima de 200°C , compostos carbonílicos de metais de transição como pentacarbonilferro, hexacarbonilmolibdênio,

hexacarboniltungstênio, hexacarbonilcrômio e octacarbonildicobalto, em presença de hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos, são capazes de catalisar a reação de gás d'água com 95% de rendimento em hidrogênio.

Na maioria dos sistemas catalíticos usados na reação de gás d'água, ocorre primeiramente a ativação de monóxido de carbono, através de sua complexação ao metal ou pela reação com hidróxido, formando formiato. Quando complexado, monóxido de carbono pode reagir com OH^- , H_2O ou H_3O^+ [13-15]. O mecanismo da reação em presença de pentacarbonilferro e hidróxido, proposto por Pettit *et alii* [10] é mostrado nas equações 5-8.



Quando o monóxido de carbono se encontra ativado na forma de formiato, pode ocorrer complexação com o centro metálico [16,17], formando dois intermediários: o formiato metálico $[HM(\eta^1\text{-O}_2\text{CH})]$ ou $[\eta^2\text{-O}_2\text{CH}]$ e o carboxilato metálico ($HMCOOH$) [17]. Uma vez formados, estes intermediários se decompõem produzindo igualmente dióxido de carbono e o hidreto metálico, que fornece hidrogênio e o complexo inicial (equações 9 e 10).



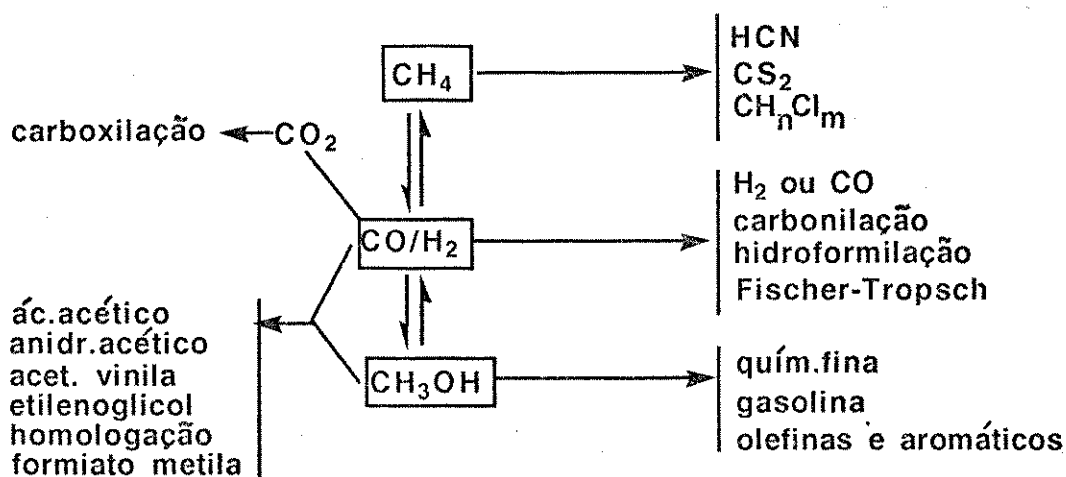
Os produtos obtidos não permitem, portanto, uma distinção dos dois caminhos possíveis.

1.2. Química de C₁ nas Condições do Sistema Estudado.

1.2.1. Química de C₁.

A química das moléculas com um átomo de carbono (também conhecida como química de C₁) é uma importante área de pesquisa dentro da química orgânica industrial. Isso é função da necessidade de fontes alternativas de insumos para esta indústria, devido às razões econômicas e a rápida diminuição das reservas de petróleo [18].

De maneira geral, os blocos de síntese ("building blocks") mostrados no esquema 1 formam a base da química de C₁.



Esquema 1. Blocos de síntese ("building blocks") na química de C₁ [19].

Os compostos listados no esquema 1 poderiam, em potencial, ser obtidos a partir de qualquer material carbonáceo. No entanto, grande atenção tem sido dada a metano e carvão mineral, devido às suas grandes reservas mundiais [18].

Dentro deste contexto, a catálise homogênea é extremamente importante, pois existe uma grande variedade de reações e produtos (como pode ser visto pelo esquema 1), sendo a seletividade um ponto chave nestes processos. Os catalisadores homogêneos mostram muitas vantagens na seletividade, na atividade e na facilidade de modificação de suas características. Adicionalmente, operam em condições mais brandas que os catalisadores heterogêneos, o que significa uma economia em energia.

1.2.2. Possíveis reações nas condições do sistema estudado.

a) Reações de carbonilação de metanol.

A carbonilação de metanol pode fornecer tanto o éster formiato de metila quanto o ácido acético. A produção de ácido acético é mais favorável termodinamicamente na mesma faixa de pressão e temperatura [20] (tabela 1).

TABELA 1. Dados termodinâmicos para as reações de carbonilação de metanol [20].

reação	$\Delta H_{298}(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{298}(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3(\text{g})$	-10,2	+0,06
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$	-30,2	-19,8

Os metais de transição que mostram a melhor performance catalítica para estas reações são cobalto, níquel e ródio, em baixo estado de oxidação, sendo que iodeto atua como promotor. Estes sistemas cata-

líticos operando com pressões de monóxido de carbono de 200 a 300 bar e temperaturas de 200 a 700°C, mostram rendimento em ácido acético maior que 90% [20].

b) Reações de homologação de metanol.

Metanol em presença de gás de síntese (CO/H₂) pode ser homologado, formando-se etanol (e posteriormente *n*-propanol e *n*-butanol) (equação 11).



Processos típicos para a homologação de metanol, conduzidos a 185°C e 270 atm (CO/H₂ : 1/2) em presença de octacarbonildicobalto, fornecem etanol com 39% de seletividade e 70% de conversão de metanol [21]. Iodetos também atuam como promotores para a homologação de metanol, que tem como sub-produtos principais ácido acético e formiato de metila [21].

c) Reações de hidrogenação.

As reações de hidrogenação de monóxido e dióxido de carbono são também muito favorecidas termodinamicamente [22] (equações 12-14).



Sistemas catalíticos típicos para estas reações são baseados em níquel, sendo também possível ferro e cobalto [19].

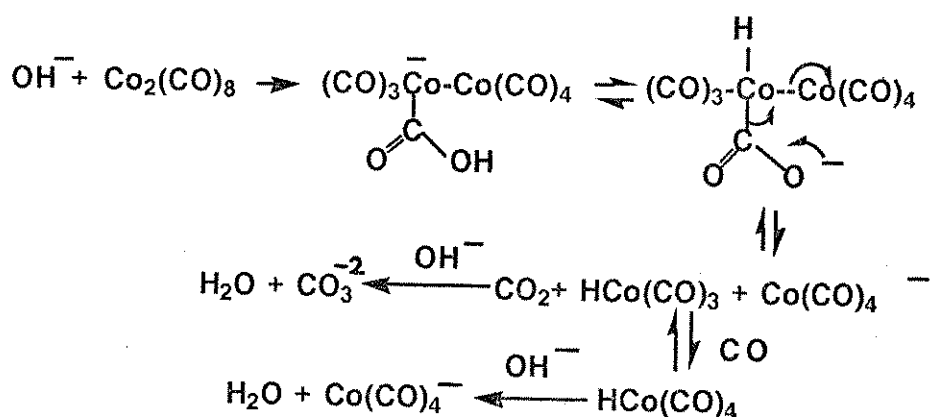
1.3. Reatividade de compostos carbonílicos de cobalto.

1.3.1. Reações de octacarbonildicobalto em presença de metanol e base.

Em soluções metanólicas, octacarbonildicobalto pode sofrer desproporcionamento segundo a equação 15 [23].



Segundo Alper [24], octacarbonildicobalto também sofre desproporcionamento em presença de bases, produzindo $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ e Co^{+2} . Se a reação é conduzida sob atmosfera de monóxido de carbono, a conversão de octacarbonildicobalto em tetracarbonilcobaltato é quantitativa. A reação se inicia pelo ataque nucleofílico da hidroxila ao monóxido de carbono coordenado, como mostrado no esquema 2.

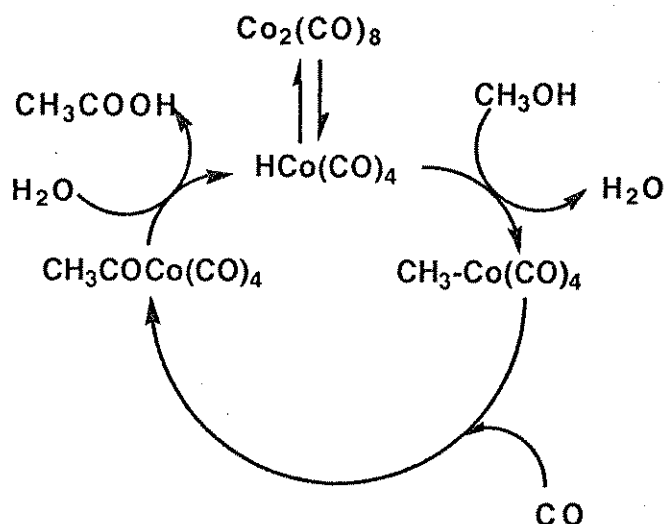


Esquema 2. Reações de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em presença de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{OH}^-$

O composto hidretotetracarbonilcobalto $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ é um sólido amarelo claro, quase incolor, com ponto de fusão -30°C [25]. Os cinco ligantes rodeando o centro metálico estão arran­jados na geometria bipirâmide trigonal e a molécula possui simetria C_{3v} [26]. O hidretotetracarbonilcobalto tem uma boa solubilidade em solventes orgânicos. No entanto, mostra uma baixa solubilidade em água ($5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ [27]), se comportando como um ácido de Brönsted, com o valor de pK_a entre os pK_a de HNO_3 e HCl [28].

1.3.2. Reações de carbonilação e hidroformilação catalisadas por compostos carbonílicos de cobalto.

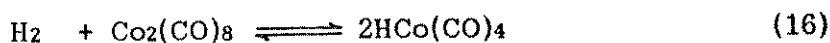
A carbonilação de metanol para ácido acético, utilizando compostos de cobalto como catalisadores, tem sido desenvolvida como um processo industrial já há mais 20 anos [29]. Mecanismos propostos para esta reação mostram o ânion tetracarbonilcobaltato $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ e o hidretotetracarbonilcobalto $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, como as espécies cataliticamente ativas [23,30,31]. O ciclo catalítico para esta reação tem sua base no trabalho de Wender *et alii* [32], que considera a primeira etapa do mecanismo a protonação de metanol devido à espécie $\text{HCo}(\text{CO})_4$, fortemente ácida, seguida pela substituição nucleofílica bimolecular (esquema 3).



ESQUEMA 3. Mecanismo proposto para a carbonilação de metanol para ácido acético, catalisada por HCo(CO)_4 [32].

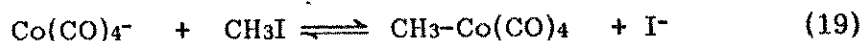
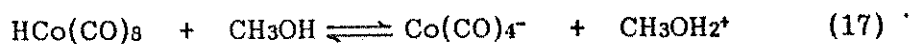
Patentes depositadas por Reppe e Friedrich [33,34] na década de 60, descrevem que a adição de hidrogênio ou um haleto (principalmente iodeto) aumentam muito a atividade catalítica do sistema. As possíveis causas do aumento da atividade catalítica são:

- a presença de hidrogênio propicia uma rota alternativa para a produção das espécies cataliticamente ativas (equação 16);



-iodeto atua como promotor em uma determinada etapa da reação.

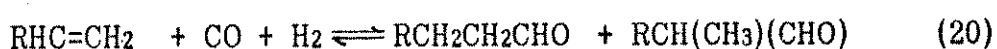
A presença de iodeto causa mudanças no mecanismo e consequentemente na cinética da reação. Hohenschultz *et alli* [29], propuseram que a função do iodeto é produzir iodeto de metila, que por sua vez é mais suscetível ao ataque nucleofílico da espécie tetracarbonilcobaltato (equações 17-19).



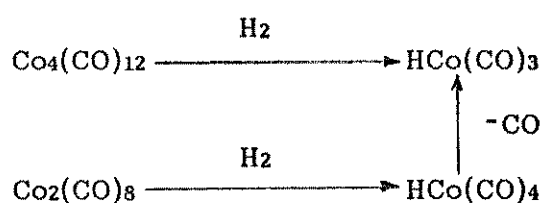
O intermediário iodeto de metila tem também sido verificado nos

trabalhos de Röper e Loevenich [35] e Gautheir *et alii* [36]. Röper e Loevenich examinaram a mistura de produtos gerada na reação de homologiação, contendo $\text{CD}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{OH}$ ou $\text{CH}_3\text{I} + \text{CD}_3\text{OD}$, e mostraram que a espécie envolvida é o iodeto de metila. Similarmente, os resultados de Gautheir *et alii* implicam na geração *in situ* de iodeto de metila a partir $\text{HCo}(\text{CO})_4$, I^- e metanol.

No caso da hidroformilação de olefinas (equação 20) a espécie cataliticamente ativa proposta é hidretotricarboniltocobalto $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ [21].



O precursor típico do catalisador para esta reação é octacarbonildicobalto. No entanto, Lennertz *et alii* [37] relataram que o cluster dodecacarboniltetracobalto $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ apresenta uma atividade catalítica para a hidroformilação de olefinas muito maior que octacarbonildicobalto. Os autores afirmam que o cluster dodecacarboniltetracobalto, em presença de hidrogênio, forma diretamente e com maior facilidade a espécie cataliticamente ativa $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$, justificando assim a maior atividade catalítica que octacarbonildicobalto (esquema 4).



ESQUEMA 4. Reações de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em presença de hidrogênio e monóxido de carbono [37].

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento catalítico de compostos de metais de transição em presença de bases na reação de desoxigenação de metanol com monóxido de carbono, produzindo metano. Dentro deste contexto três aspectos são importantes, a saber: i) através dos produtos gasosos e líquidos verificar os processos da química de C1 que estão ocorrendo no sistema, ii) estudar o efeito de diversas variáveis do sistema, como a natureza e a concentração do precursor do catalisador e da base, a presença de iodeto como promotor, a pressão de monóxido de carbono, tempo e temperatura da reação e iii) obter-se informações sobre o mecanismo da conversão de metanol a metano na presença desses sistemas catalíticos. Acredita-se que as informações obtidas neste trabalho possam contribuir para um melhor entendimento da química de C1 nas condições do sistema estudado e do mecanismo da reação de gás d'água.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Autoclave

A autoclave utilizada neste trabalho, construída em aço inox 316, com volume interno de 188,3 mL (figura 1), foi projetada para pressões de até 500 bar a 350°C [38]. O aquecimento da autoclave foi efetuado através de uma manta recoberta em aço inox, com potência de 2000 W, montada sobre uma mesa oscilante, que agita a autoclave com uma frequência de aproximadamente 1 Hz (figura 1).

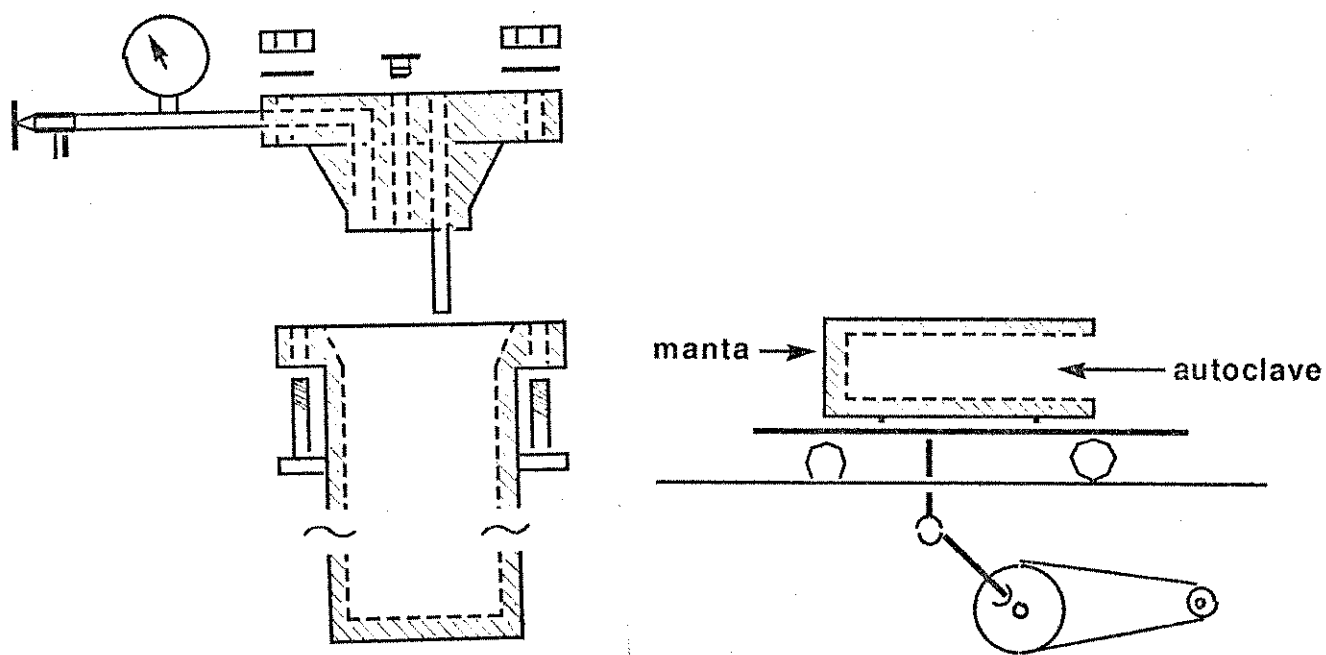


FIGURA 1. Esquema da autoclave e do sistema de agitação

A temperatura foi lida através de um termopar ferro-constantan, alocado na cabeça da autoclave, e controlada por um reostato. Visto que a temperatura da cabeça da autoclave é inferior que a do corpo, é necessário corrigir as temperaturas medidas. A calibração foi feita através de medidas de pressão de vapor d'água no interior da autoclave quando aquecida nas temperaturas desejadas.

3.2.Reagentes Utilizados

Os seguintes reagentes foram utilizados como disponíveis comercialmente, sem tratamento prévio:

- hidróxido de potássio p.a. Merck
- formiato de metila p.a. Merck
- acetato de metila p.a. Merck
- etanol p.a. Merck
- n-propanol p.a. Merck
- n-butanol p.a. Merck
- pentacarbonilferro BASF
- octacarbonildicobalto purum Fluka
- hexacarbonilmolibdênio Johnson Matthey
- tricloreto de rutênio Johnson Matthey
- tricloreto de ródio trihidratado Johnson & Matley
- monóxido de carbono e argônio (comerciais) White Martins

3.2.1. Secagem do metanol: O metanol foi pré-tratado através de refluxo na presença de óxido de cálcio, que reduz o teor de água a cerca de 1%. Colocou-se 0.5 g de iodo, 5 g de magnésio e 50 mL de metanol pré-tratado em um balão de fundo redondo(1 L), equipado com condensador de refluxo. Aqueceu-se até o desapa-

recimento da cor do iodo. Adicionou-se então 900 mL de metanol pré-tratado e refluxou-se durante 1 h. Destilou-se, coletando o metanol anidro sob peneira molecular 3Å.

3.2.2. Secagem do $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e $\text{Mn}(\text{acac})_2$: $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e $\text{Mn}(\text{acac})_2$ foram secos sob vácuo a 100°C por 4 h e usados imediatamente.

3.2.3. Síntese do diclorotetracarbonildiródio $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ [39].

Para a síntese do diclorotetracarbonildiródio foi utilizado o sistema mostrado na figura 2.

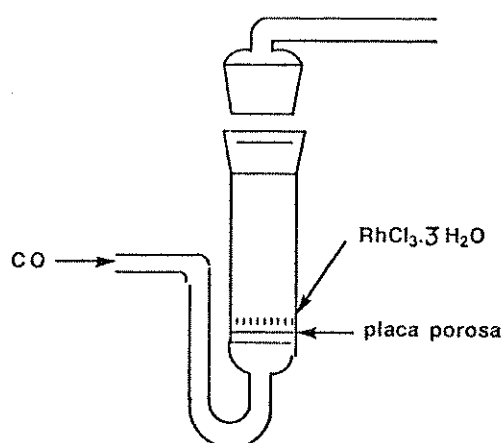


FIGURA 2. Sistema utilizado para a síntese do $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ a partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e CO

1 g do sal tricloreto de ródio trihidratado foi colocado sobre a placa porosa e esta parte do sistema mergulhada em um banho de óleo a 100°C . Com a passagem de monóxido de carbono o complexo foi formado, sublimando e cristalizando nas paredes do

tubo, de onde foi coletado e caracterizado por IV.

3.2.4. Utilização do metóxido de potássio em metanol.

Metóxido de potássio foi utilizado em uma solução metanólica, preparada pela reação de potássio metálico com metanol seco. A concentração de base foi determinada pela titulação volumétrica da solução metanólica com ácido clorídrico (0,3 M), utilizando fenolftaleína como indicador.

3.3. Procedimento Experimental para as Reações

Todas as reações foram feitas seguindo um mesmo procedimento para permitir a comparação entre os resultados obtidos em diferentes experimentos.

Tomou-se o cuidado de secar a autoclave e os reagentes utilizados, visto que nas condições estudadas, a reação de gás d'água (equação 3) produz grandes quantidades de dióxido de carbono e hidrogênio, podendo mascarar os resultados.

A autoclave foi seca em estufa a 100°C por 2 h. Depois de fria foi carregada com metanol seco (2; 1 ou 0,5 mol), hidróxido ou metóxido de potássio (28; 50 ou 100 mmol) e catalisador (10 meq do metal). Em algumas reações foi também utilizado iodeto de potássio (6 mmol) como promotor. No estudo das decomposições dos ésteres formiato ou acetato de metila adicionou-se também 50 a 500 mmol do éster. A autoclave foi então fechada, pressurizada e purgada com o gás a ser usado (argônio ou monóxido de carbono) para retirar o nitrogênio e oxigênio

proveniente do ar. Em seguida foi levada a pressão inicial desejada (monóxido de carbono 25, 40, 70 ou 100 bar ou argônio 70 bar) a temperatura ambiente.

A autoclave foi em seguida montada sobre a mesa oscilante e a agitação iniciada. Para diminuir o tempo de aquecimento, utilizou-se inicialmente a potência máxima da manta até uma temperatura 10°C abaixo da desejada (200, 280 ou 360°C). Este tempo de aquecimento foi aproximadamente de 25, 40 e 60 min, respectivamente. Depois de atingida, a temperatura foi então controlada manualmente pelo reostato, de maneira a não variar mais do que 5°C. O tempo da reação foi contado a partir do momento em que foi atingida a temperatura desejada.

Após o tempo de reação (0 a 360 min) a autoclave foi retirada da manta de aquecimento e resfriada rapidamente até 100°C, utilizando-se um jato d'água. A amostragem dos gases foi feita a 100°C para reduzir as perdas de dióxido de carbono por solubilização. A mistura gasosa foi coletada em uma bolsa plástica de 1 L e imediatamente analisada por cromatografia gasosa. A amostra foi passada pelo amostrador automático com "loop" de amostragem de 1,00 mL. Na saída do "loop" conectou-se um fluxímetro de filme para o controle e ajuste do fluxo de amostra em 20 mL.min⁻¹.

3.4. Análise dos Produtos Gasosos por Cromatografia Gasosa

As análises cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo Siemens Sichromat 1, equipado com um detector por condut. térmica, uma coluna em aço inox (4,5 m x 1/8") empacotada com Porapak-Q e um integrador CG 300. Utilizou-se argônio como gás de arraste com vazão de 20 mL min⁻¹. Não utilizou-se nitrogênio ou hélio como gás de arraste pois, devido à semelhança entre as condutividades térmicas [40],

haveria uma perda de sensibilidade para a análise de monóxido de carbono e hidrogênio, respectivamente.

As análises foram feitas isotermicamente com a coluna a 60°C e os módulos do injetor e do detector a 200°C. Um cromatograma típico dos produtos gasosos é mostrado na figura 3.

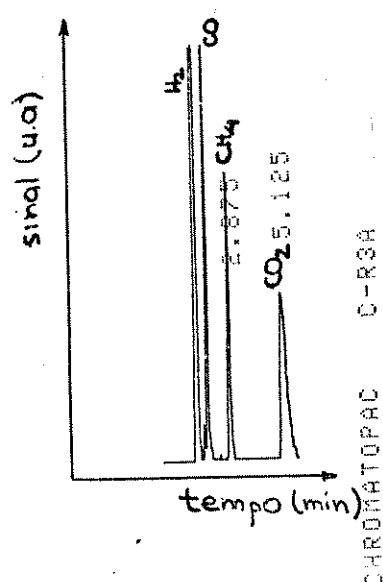
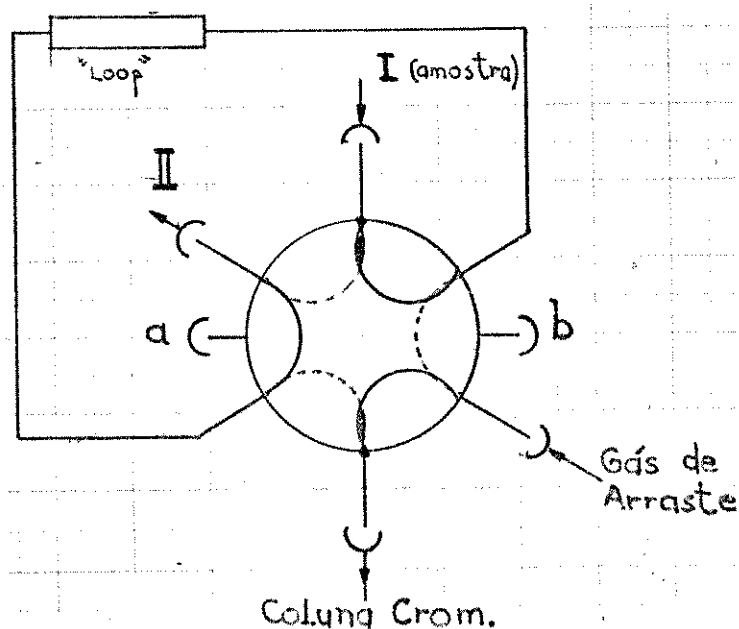


FIGURA 3. Cromatograma típico da análise dos produtos gasosos.

As injeções das amostras gasosas foram feitas utilizando-se um amostrador automático, mostrado no esquema 5.



Esquema 5. Esquema do amostrador automático para a análise dos gases por cromatografia gasosa.

Existem duas condições para o amostrador automático: na primeira (linhas cheias) o gás de arraste entra diretamente na coluna, enquanto a amostra gasosa é passada no amostrador ("loop"). Na segunda condição (linhas tracejadas), o gás de arraste entra no amostrador e a amostra é injetada na coluna.

Estas duas condições são obtidas através da inversão de pressão nos pontos "a" e "b" (esquema 5), feita automaticamente por uma válvula solenóide.

3.4.2. Construção das curvas de calibração

Foram construídas curvas de calibração para hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono através da injeção dos gases puros, utilizando-se volumes de amostragem de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 mL. Não foi possível obter metano puro para a construção de sua curva de calibração, sendo portanto sua porcentagem determinada por diferença:

$$\% \text{CH}_4 = 100 - (\% \text{H}_2 + \% \text{CO} + \% \text{CO}_2)$$

O valor obtido possui um erro cumulativo (erro da determinação de H_2 , CO e CO_2) que, em análises realizadas fora das condições padronizadas, pode ser relativamente grande. Simultaneamente, realizou-se o cálculo da porcentagem de cada gás através do método da Resposta Térmica Relativa (RTR) [41]. No método da RTR (utilizado para detectores por condutividade térmica) considera-se que a resposta térmica de uma determinada substância com relação a um padrão (normalmente benzeno) é constante, sendo independente de qualquer variável da análise cromatográfica (equi-

pamento, gás de arraste e fluxo, temperatura do detector, etc) [41]. Portanto, através de valores tabelados das RTR [40] e das análises cromatográficas, calculou-se a porcentagem de cada gás na mistura gasosa. Os valores obtidos pelo método da RTR e pelas curvas de calibração mostraram normalmente diferenças em torno de 5%.

3.5. Análise do Resíduo Líquido por Cromatografia Gasosa.

Após a retirada dos gases, a autoclave foi resfriada em banho de gelo, aberta e, utilizando uma pipeta volumétrica calibrada de 5 mL, adicionou-se o padrão interno (4-metil-2-pentano-na) ao resíduo líquido. Agitou-se vigorosamente para a homogeneização do padrão interno no resíduo líquido e coletou-se a mistura em frasco para a posterior análise cromatográfica. A análise do resíduo líquido das reações foi feita em um cromat. CG 37, equipado com um detector por ionização em chama, uma coluna em aço inox (4m * 1/8"), empacotada com Carbowax 20M 5% em Chromosorb W-HP, um programador linear de temperatura e um integrador CG 300, utilizando nitrogênio como gás de arraste (20 mL min⁻¹). As condições de análise foram: temperatura do detector 230°C, temperatura do injetor 150°C, a temperatura da coluna ficou por 8 min a 45°C e foi programada com 10°C min⁻¹ até 120°C, onde permaneceu por 5 min. Um cromatograma típico pode ser visto na figura 4. Através da injeção simultânea de amostras autênticas, foram identificados os ésteres formiato e acetato de metila, e os álcoois metanol, etanol, *n*-propanol e *n*-butanol.

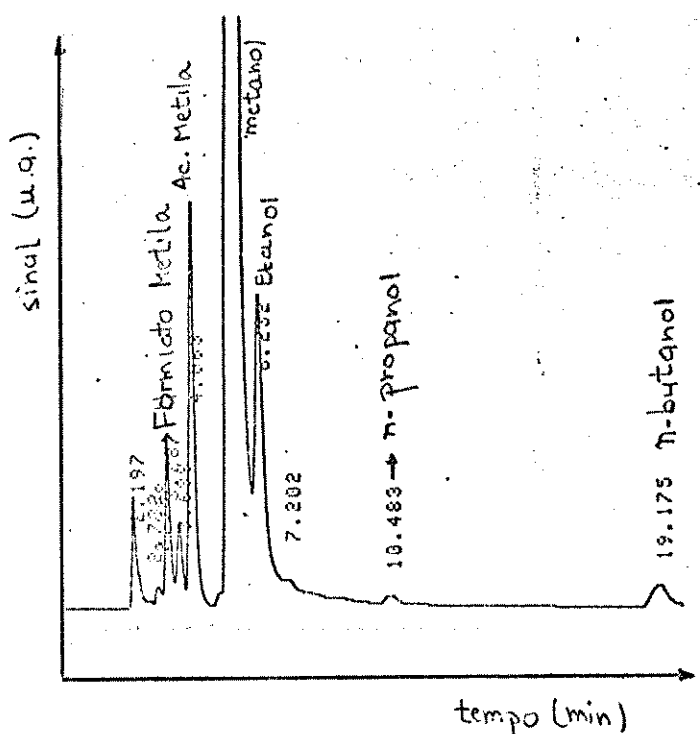


FIGURA 4. Cromatograma típico do resíduo líquido

3.6. Análises Espectroscópicas dos Resíduos Líquido e Sólido.

3.6.1. Análise do resíduo líquido por ^1H -RMN, IV, e UV/vis.

O resíduo líquido foi analisado como obtido, sem tratamento algum. Os espectros de ^1H -RMN foram obtidos em um aparelho Varian T-60 (60 MHz), utilizando-se clorofórmio deutera-do como solvente e tetrametilsilano como referência interna. Os espectros de IV foram obtidos na região de $2400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, através de um aparelho Jasco A202, utilizando uma cela com janelas de polietileno, que pode ser vista na figura 5.

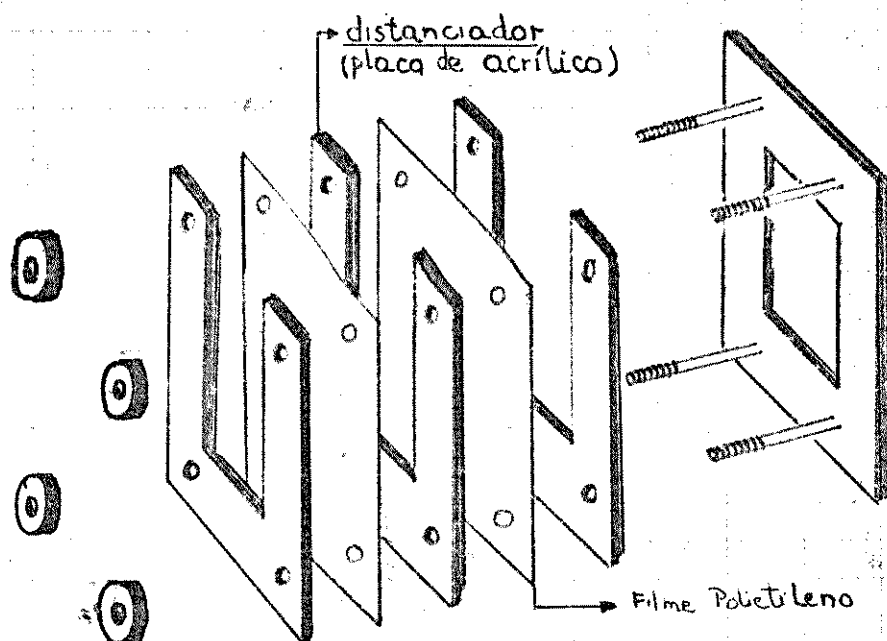


FIGURA 5. Cella IV com janelas de polietileno para a análise do resíduo líquido

Na região de $2400-1600\text{ cm}^{-1}$ foram observadas as frequências de estiramento de CO na tentativa de se identificar a espécie de metal de transição presente no resíduo líquido. Nessa região do espectro, as janelas do filme de polietileno utilizado apresentaram algumas absorções, que, no entanto, foram compensadas pela utilização de filmes de polietileno em ambos os feixes, de referência e de amostra, o que pode ser visto pela figura 6.

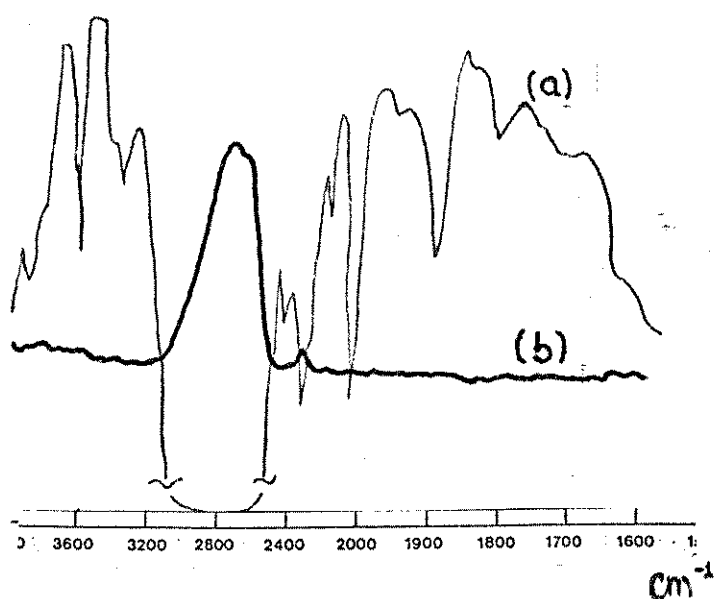


FIGURA 6. Espectro IV das janelas de polietileno (a) e compensado por outra janela no feixe de referência (b).

Os espectros de UV/vis foram obtidos em um aparelho Baush & Lomb Spectronic 2000, utilizando cubetas de quartzo (caminho ótico de 1 cm) e metanol como solvente.

3.6.2. Análise do resíduo sólido por IV

Após a evaporação dos voláteis em um evaporador rotativo, o resíduo sólido foi seco em uma estufa a 110°C por 2 h. As análises por IV foram feitas em um aparelho Jasco A202, através de pastilhas em brometo de potássio.

3.7. Considerações Sobre os Métodos de Cálculo e Precisão dos Valores Obtidos.

3.7.1. Método de cálculo.

A quantidade inicial de monóxido de carbono em cada experimento foi calculada utilizando-se a equação de van der Waals para gases reais (equação 21).

$$\frac{[p + \frac{n^2 a}{V^2}].[V - nb]}{V^2} = nRT \quad (21)$$

onde as constantes para monóxido de carbono são [42]:

$$a = 1,50468 \text{ L}^2 \text{ bar.mol}^{-2}$$

$$b = 0,03985 \text{ L.mol}^{-1}$$

A pressão (p) foi lida diretamente no manômetro da autoclave.

O volume de gás foi obtido pela subtração do volume total da autoclave (188,3 mL) do volume adicionado de líquido (metanol e/ou éster) e do volume de sólido (KOH e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, onde $V_{\text{sólido}} = m_{\text{sólido}} \cdot 0,2$).

A equação de van der Waals foi resolvida da seguinte maneira: primeiramente calculou-se aproximadamente a quantidade de CO pela equação dos gases ideais (equação 22)

$$n = pV/RT \quad (22)$$

Com o valor obtido de "n" calculou-se a temperatura correspondente pela equação de van der Waals. Aumentou-se então o número de moles, n, em passos de 0.001 mol até a temperatura, T, calculada pela equação de van der Waals, se igualar a temperatura real.

O cálculo do número de moles inicial de monóxido de carbono feito simplesmente pela equação de gases ideais apresenta um erro de cerca de 5% com relação ao valor obtido pela equação de van der Waals.

Após a reação, a pressão foi lida a 100°C, onde a solubili-

dade de CO₂ é menor que na temperatura ambiente. A quantidade de gás, n_t, foi calculada pela equação dos gases ideais, visto que as constantes a e b da equação de van der Waals não são conhecidas para a mistura gasosa (H₂, CO, CO₂ e CH₄). Este cálculo não leva em conta o comportamento real dos gases, a pressão de vapor dos líquidos a 100°C e a imprecisão do valor do volume ocupado pelos gases. Estima-se, portanto, que um erro de pelo menos 5% seja introduzido nesta etapa do cálculo.

A quantidade de cada gás foi determinada a partir do número de mol total, n_t, dos gases e da porcentagem de cada gás obtida pela análise cromatográfica.

$$n^{\circ} \text{ mol do gás } i = n_t * \%i$$

Todos os cálculos foram feitos em um microcomputador, utilizando um programa em linguagem BASIC (Apêndice I)

3.7.2. Precisão das medidas

Para expressar numericamente a precisão dos resultados obtidos utilizou-se a estimativa de desvio médio, calculado pela equação (23)

$$d = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{N} \quad (23)$$

onde X_i = o valor de uma determinada medida

$\bar{X}$ = média aritmética das medidas

N = número de medidas

Esta equação foi aplicada para os resultados obtidos em uma reação repetida 4 vezes.

Os resultados podem ser vistos na tabela 2:

TABELA 2. Estimativas do desvio médio (d) para os resultados obtidos ($\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 5 \text{ mmol}$, 360°C , 60 mim, Pico = 70 bar, metanol = 1 mol, KOH = 50 mmol)

	Análise dos gases (mmol)			
	H ₂	CO ₂	CH ₄	Cco
	46	66	64	270
	46	64	66	269
	51	68	71	252
	48	70	63	265
$\bar{X}(\text{mmol})$	48	67	66	264
$d(\text{mmol})$	2	2	2	6
%	4	3	3	2

Observa-se que as medidas possuem uma boa precisão, mantendo um desvio médio (d) de no máximo 4% em relação a média ($\bar{X}$). No entanto, existem outros fatores que podem comprometer a exatidão das medidas. Entre eles:

- a leitura de pressão em um manômetro de 600 bar classe 1.5, que pode introduzir um erro de até 9 bar, correspondente a cerca de 13% da pressão inicial de monóxido de carbono;

- uso da equação dos gases reais, que pode introduzir um erro de até 5%, como mencionado anteriormente;

- análise cromatográfica dos gases, onde estima-se um erro de até 10%;

Considera-se portanto, que os valores obtidos neste trabalho podem conter um erro de até 30%. Por essa razão os dados devem ser analisados em conjunto para mostrar tendências e não serem avaliados separadamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. Comportamento Catalítico dos Diferentes Compostos de Metais de Transição

Na primeira parte do trabalho estudou-se diferentes compostos de metais de transição na reação de desoxigenação de metanol com monóxido de carbono. Os resultados podem ser vistos na tabela 3.

TABELA 3. Conversão de monóxido de carbono (C_{CO}) e quantidades dos gases formados em função do composto de metal de transição (2.0 mol CH_3OH , 50 mmol de KOH , 10 meq de catalisador, 30 min, $P_{CO} = 70$ bar)

Entr.	catalisador	T (°C)	análise dos gases (mmol)				C_{CO} (mmol)
			CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	
1	-----	280	154	45	25	6	142
2	Mo(CO) ₆	200	148	62	19	traços	148
3	Mo(CO) ₆	280	133	45	26	8	135
4	Fe(CO) ₅	200	172	55	12	traços	130
5	Fe(CO) ₅	280	140	51	23	22	164
6	Co ₂ (CO) ₈	280	116	30	17	53	189
7	RhCl ₃ ·3H ₂ O	280	162	69	39	15	150
8	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂ ^a	280	308	82	47	21	136
9	RuCl ₃ ^b	280	300	98	40	18	171
10	Mn(acac) ₃ ^c	280	312	46	traços	traços	113
11	Ni(acac) ₂	280	124	55	25	traços	186

a) 1.1 mmol, b) 1.0 mmol, c) 2.3 mmol

Iniciou-se o estudo realizando as reações a 200°C (entradas 2 e 4), onde foram observados apenas traços de metano, caracterizando ainda um controle cinético da reação. A 280°C, com exceção de hexacarbonilmolibdênio, que não possui atividade catalítica (entrada 3) e dos acetilacetatos de níquel e de manganês, que inibem a reação (entradas 10 e 11), todos os outros compostos de metais de transição catalisam a produção de metano.

Com o aumento do tempo de reação em presença de acetilaceto-

nato de níquel observa-se a produção de metano (tabela 4).

Acredita-se que a espécie cataliticamente ativa (provavelmente tetracarbonilníquel) seja formada pela redução lenta de níquel(II) no início da reação, ocorrendo após isso a produção de metano. Por outro lado, a quantidade de metano produzida é apenas razoável.

TABELA 4. Quantidades dos produtos gasosos para diferentes tempos de reação em presença de acetilacetonato de níquel ($\text{Ni}(\text{acac})_2 = 10 \text{ mmol}$, $\text{CH}_3\text{OH} = 2 \text{ mol}$, $\text{KOH} = 50 \text{ mmol}$, $P_{\text{ico}} = 70 \text{ bar}$, $T = 280^\circ\text{C}$)

Ent.	tempo (min)	análise dos gases (mmol)				C_{co} (mmol)
		CO	H_2	CO_2	CH_4	
11	30	124	55	25	traços	186
12	60	136	79	41	25	231

Na presença de tricloreto de ródio trihidratado (entrada 7), a água contida no catalisador ($\sim 30 \text{ mmol}$) ocasiona a produção de quantidades relativamente grandes de hidrogênio e dióxido de carbono, através da reação de gás d'água (equação 3). Para estudar a atividade catalítica de ródio, na ausência de água, utilizou-se o composto diclorotetracarbonildiródio(I) (entrada 8). Apesar deste composto mostrar uma atividade catalítica razoável para a produção de metano, observou-se que catalisa a decomposição de metanol, produzindo quantidades elevadas de hidrogênio e monóxido de carbono (equação 2). Tricloreto de rutênio (entrada 9) mostra um comportamento semelhante ao diclorotetracarbonildi-ródio, catalisando também a decomposição do metanol.

Nestas primeiras reações feitas, octacarbonildicobalto mostrou a maior atividade catalítica para a produção de metano (entrada 6). Estudou-se, portanto, para este catalisador, os efei-

tos da natureza e concentração da base, da pressão de monóxido de carbono, da presença de iodeto de potássio como promotor, do tempo e da temperatura da reação.

4.2. Efeito da Quantidade de Hidróxido de Potássio

A influência da quantidade de hidróxido de potássio nas quantidades de gases formados pode ser vista na tabela 5.

TABELA 5. Conversão de monóxido de carbono (C_{co}) e quantidades dos gases formados em função da quantidade de hidróxido de potássio (2.0 mmol CH_3OH , 5 mmol $Co_2(CO)_8$, 30 min, $280^\circ C$, $P_{ico} = 70$ bar)

Entr.	KOH (mmol)	análise dos gases (mmol)				C_{co} (mmol)
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	
6	50	116	30	17	53	189
13	28	132	31	15	27	167
14	100	97	31	19	20	179

Observa-se o maior rendimento em metano com 50 mmol de hidróxido de potássio (entrada 6), havendo uma queda neste rendimento com quantidades maiores ou menores de base (entrada 13 e 14).

A base possui a função primária de desproporcionar octacarbonildicobalto, produzindo o hidretocarbonilcobalto [24] (esquema 2), que provavelmente é a espécie cataliticamente ativa para a conversão de metanol a metano. Acredita-se que 50 mmol de hidróxido de potássio produza uma concentração de base mais próxima da ideal para a geração de uma quantidade ótima deste hidreto metálico.

4.3. Efeito da Concentração de Octacarbonildicobalto e da Utilização de Metóxido de Potássio como Base.

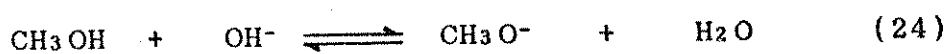
Os efeitos da concentração do precursor do catalisador e da

utilização de metóxido de potássio como base podem ser vistos na tabela 6.

TABELA 6. Efeito da quantidade de octacarbonildicobalto e da utilização de metóxido de potássio como base nas quantidades dos produtos gasosos ($\text{CH}_3\text{OH} = 1 \text{ mol}$, base = 50 mmol, $P_{\text{co}} = 70 \text{ bar}$, $t = 30 \text{ min}$ e $T = 280^\circ\text{C}$).

Ent.	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (mmol)	base	análise dos gases (mmol)				C_{co} (mmol)
			CO	H_2	CO_2	CH_4	
15	5	KOH	271	63	43	16	209
16	0,8	KOH	234	61	30	13	181
17	0,8	CH_3OK	323	43	14	14	124
18	5	NC_5H_5	281	10	22	25	134
19	5	NEt_3	308	14	traços	25	112

Observa-se através das entradas 15 e 16 que a produção de hidrogênio e metano depende pouco da quantidade do precursor do catalisador. A conversão de monóxido de carbono e a produção de dióxido de carbono aumentam com a quantidade de octacarbonildicobalto, o que é esperado, considerando-se os equilíbrios mostrados na esquema 2. A utilização de metóxido de potássio como base praticamente não altera a produção de metano (entradas 16 e 17). Por outro lado, observa-se uma menor produção de hidrogênio e dióxido de carbono e uma menor conversão de monóxido de carbono. Nas reações utilizando hidróxido de potássio como base existem os seguintes equilíbrios:



A formação de água pela equação 24 deve promover a reação de gás d'água (equação 3), que aumenta as quantidades de hidrogênio e de dióxido de carbono produzidos e a conversão de monóxido de carbono.

no na entrada 16 em comparação com a entrada 17. A equação 25 pode também ser responsável pela maior conversão de monóxido de carbono quando se utiliza hidróxido de potássio como base. Através das quantidades de hidrogênio (entradas 15-19), observa-se que bases fortes como hidróxido e metóxido de potássio favorecem a decomposição de metanol (equação 2) em comparação com bases mais fracas, como piridina e trietanolamina (entradas 18 e 19). A utilização de piridina ou trietanolamina como base proporciona ainda uma maior produção de metano, evitando a reação de gás d'água e a conversão de monóxido de carbono devido às equações 24 e 25.

4.4. Efeito da Pressão de Monóxido de Carbono.

O efeito da pressão de monóxido de carbono sobre as quantidades de produtos gasosos e líquidos pode ser visto na tabela 7.

TABELA 7. Influência da pressão de monóxido de carbono sobre as quantidades de produtos gasosos e líquidos formados ($\text{CH}_3\text{OH} = 1$ mol, $\text{CO}_2(\text{CO})_8 = 5$ mmol, $\text{KOH} = 50$ mmol, $T = 280^\circ\text{C}$ e $t = 60$ min)

Entr.	P_{Co} (bar)	prod gas.(mmol)					C_{Co} (mmol)	prod. Líq. (% molar)					
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	FM		AM	M	E	P	B	
20	40	114	24	30	16	137	2,4	2,1	92,5	2,8	-	0,2	
21	70	197	39	39	22	216	2,9	2,2	93,8	1,0	-	0,2	
22	100	311	58	72	34	321	2,7	4,4	90,5	2,0	0,4	-	

FM= formiato de metila, AM= acetato de metila, M=metanol, E= etanol, P= n-propanol, B= n-butanol

O aumento nas quantidades dos produtos gasosos e da conversão de monóxido de carbono é aproximadamente proporcional ao aumento da pressão de monóxido de carbono. Isso mostra que, nas condições

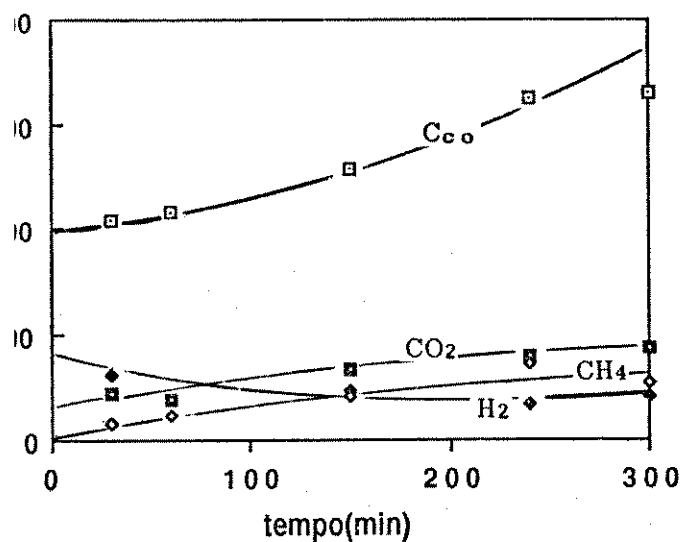
estudadas, monóxido de carbono participa da etapa determinante da velocidade da reação. Observa-se pouca influência da pressão de monóxido de carbono sobre as quantidades dos produtos líquidos, havendo apenas um pequeno aumento na quantidade de acetato de metila detectada.

4.5. Efeito da Presença de Iodeto de Potássio, do Tempo e da Temperatura de Reação.

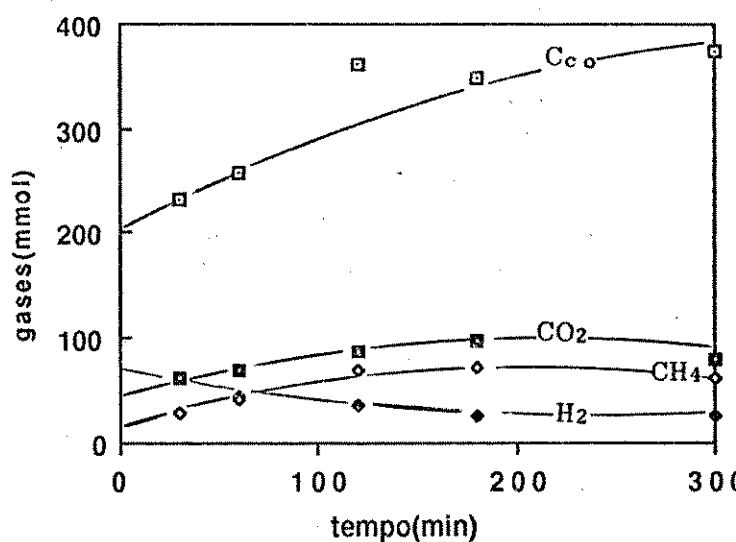
Os efeitos da presença de iodeto de potássio, do tempo e da temperatura de reação podem ser vistos na tabela 8 e na figura 7.

TABELA 8. Conversão de monóxido de carbono e quantidades dos produtos gasosos em função da presença de iodeto de potássio, do tempo e da temperatura de reação. ($\text{CH}_3\text{OH} = 1 \text{ mol}$, $\text{KOH} = 50 \text{ mmol}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 5 \text{ mmol}$, $P_{\text{ico}} = 70 \text{ bar}$ e $\text{KI} = 6 \text{ mmol}$).

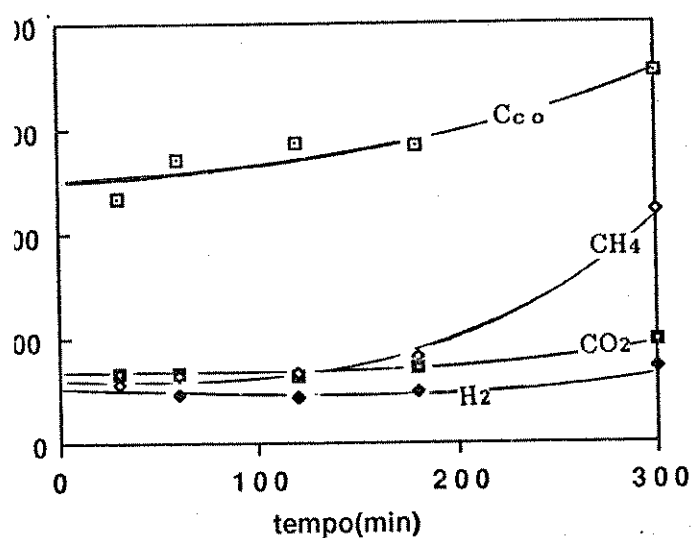
Entr.	KI	t (min)	T (°C)	prod. gasosos (mmol)				C _{co} (mmol)
				CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	
15	--	30	280	271	63	43	16	209
21	--	60	280	197	39	39	22	216
23	--	150	280	156	47	67	41	257
24	--	240	280	99	33	80	73	325
25	--	300	280	132	41	87	53	330
26	KI	30	280	241	61	61	28	231
27	KI	60	280	151	43	69	41	258
28	KI	120	280	93	37	88	69	360
29	KI	180	280	69	26	99	72	349
30	KI	300	280	70	27	80	61	375
31	--	30	360	192	58	67	57	235
32	--	60	360	151	46	66	64	270
33	--	120	360	139	43	64	68	287
34	--	180	360	130	48	72	82	284
35	--	300	360	106	72	98	222	354
36	KI	30	360	126	42	71	72	325
37	KI	60	360	124	55	80	111	332
38	KI	120	360	128	58	94	124	325
39	KI	240	360	150	71	99	183	298
40	KI	300	360	70	68	115	249	399



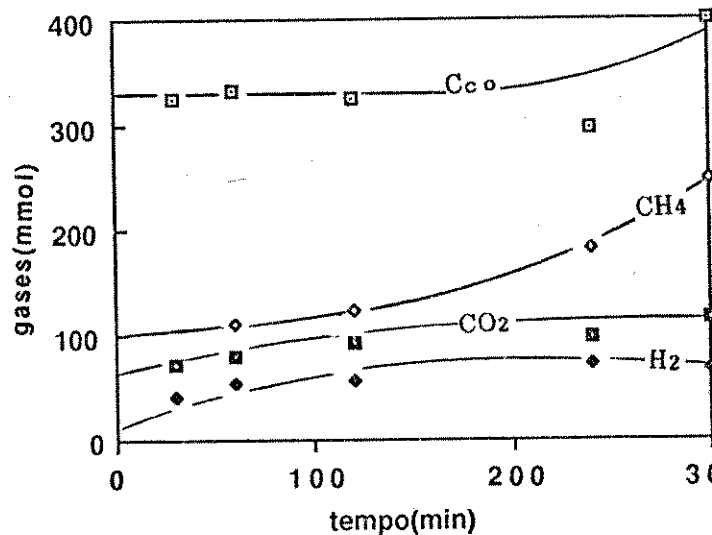
(a) 280°C



(b) 280°C / KI



(b) 360°C



(c) 360°C / KI

FIGURA 7. Conversão de monóxido de carbono e quantidades de hidrogênio, metano e dióxido de carbono produzidas, em função da presença de iodeto de potássio, do tempo e da temperatura de reação ($\text{CH}_3\text{OH} = 1 \text{ mol}$, $\text{KOH} = 50 \text{ mmol}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 5 \text{ mmol}$, $P_{\text{ico}} = 70$ e $\text{KI} = 6 \text{ mmol}$).

Observa-se que a 280°C, a conversão de monóxido de carbono e a produção de dióxido de carbono aumentam com o tempo de reação. O rendimento em metano passa por um máximo próximo a 240 min e o hidrogênio produzido é consumido ao longo da reação. A presença de iodeto de potássio nesta temperatura não altera significativamente a quantidade formada dos produtos gasosos, sendo observado apenas um pequeno aumento na conversão de monóxido de carbono (figuras 7a e 7b).

Nas reações a 360°C, observa-se um forte aumento na produção de metano e um aumento moderado nas produções de hidrogênio e dióxido de carbono, com o aumento do tempo de reação (figuras 7c e 7d). Fica evidente aqui o efeito promotor de iodeto de potássio, visto que as mesmas quantidades de gases são produzidas em menores tempos, quando as reações são feitas em sua presença. Além disso, a presença de iodeto não altera a distribuição final dos produtos, sendo que após 300 min, as quantidades dos gases produzidos são semelhantes para as reações realizadas na presença e na ausência de iodeto de potássio. Com 300 min de reação a quantidade de metano produzido corresponde a cerca de 62% do monóxido de carbono convertido. No início da reação, a porcentagem de monóxido de carbono consumido que é convertida para metano é muito pequena, indicando que o mesmo está sendo absorvido pelo sistema reacional, formando um(s) intermediário(s) que se decompõe para metano através de uma reação mais lenta. Ainda não é bem claro o fato das quantidades de metano e dióxido de carbono serem tão diferentes com tempos prolongados de reação. Sabe-se que parte do dióxido de carbono é consumido pela reação com hidróxido, formando bicarbonato, que é detectado no resíduo

sólido das reações. Adicionalmente, em condições de pouca disponibilidade de monóxido de carbono, dióxido de carbono é hidrogenado (reação de gás d'água, equação 3), formando monóxido de carbono [12]. Isto é observado após 120 min de reação, onde a maior parte do monóxido de carbono já é consumida e a discrepância entre as quantidades formadas de metano e de dióxido de carbono começa a aumentar fortemente. Monóxido de carbono também é consumido através de reações de hidrogenação (equações 12 e 13) [22], explicando o consumo de hidrogênio e o forte aumento de metano formado com tempos prolongados de reação.

Através das análises cromatográficas, identificou-se no resíduo líquido das reações os álcoois etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, e os ésteres formiato e acetato de metila. Os álcoois são formados por reações de homologação de metanol e os ésteres por reações de carbonilação. A composição molar percentual desses álcoois e ésteres no resíduo líquido das reações pode ser vista na tabela 9.

TABELA 9. Porcentagem molar dos álcoois metanol (M), etanol (E), *n*-propanol (P), *n*-butanol (B), e dos ésteres formiato (FM) e acetato de metila (AM) no resíduo líquido das reações. (1,0 mol CH₃OH, 50 mmol KOH, 5 mmol Co₂(CO)₈, P_{ico}=70 bar, 6 mmol KI)

Entr.	KI	T(°C)	t(min)	%FM	%AM	%M	%E	%P	%B
21	--	280	60	2,4	2,2	93,8	1,0	---	0,1
23	--	280	150	1,3	2,1	91,7	1,8	0,1	0,1
25	--	280	300	1,5	2,0	91,7	3,3	0,1	0,2
28	KI	280	120	1,8	2,4	94,5	1,3	---	---
30	KI	280	300	0,6	5,4	86,9	6,8	0,1	0,2
32	--	360	60	1,3	2,7	93,5	2,1	0,1	0,3
33	--	360	120	0,9	2,6	94,1	1,2	0,3	0,1
34	--	360	180	0,9	1,9	95,8	1,2	0,4	0,2
35	--	360	300	0,6	0,9	97,1	0,8	0,4	0,1
37	KI	360	60	0,7	2,3	95,1	1,6	0,2	0,1
38	KI	360	120	0,7	2,6	94,5	1,9	0,2	0,1
40	KI	360	300	0,4	1,1	96,5	1,3	0,4	0,3

Observa-se, de maneira geral, que a porcentagem molar de formiato de metila diminui ao longo das reações, enquanto para acetato de metila essa diminuição é significativa apenas nas reações a 360°C. Os melhores rendimentos em etanol são obtidos a temperatura de 280°C com tempos prolongados de reação. Os álcoois *n*-propanol e *n*-butanol são observados principalmente a 360°C. Porém, as quantidades obtidas são pequenas.

4.6. Decomposição dos Ésteres Formiato e Acetato de Metila.

4.6.1. Efeito da temperatura na decomposição dos ésteres formiato e acetato de metila.

Para verificar a possibilidade dos ésteres formiato e acetato de metila serem intermediários na conversão de metanol a metano, estudou-se suas decomposições em presença de octacarbonyldicobalto sob atmosfera de argônio. Os resultados podem ser vistos na tabela 10.

TABELA 10. Quantidades dos produtos gasosos e líquidos formados na decomposição de formiato e de acetato de metila sob atmosfera inerte. (500 mmol CH₃OH, 500 mmol éster, 5 mmol Co₂(CO)₈, 50 mmol KOH, P_{Ar}=70 bar e t=60 min)

Entr. éster (mmol)		T(°C)	gases (mmol)				líquidos (%)					
			CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	FM	AM	M	E	P	B
41	FM	280	240	70	62	34	2.6	0.8	96.1	0.5	--	--
42*	FM	360	331	99	123	63	1.9	1.2	95.9	1.8	0.1	0.1
43	AM	280	20	56	40	22	0.8	41.2	58.0	--	--	--
44	AM	360	7	39	104	12	---	51.7	48.3	--	--	--

* reação interrompida após 5 min

Através das quantidades de monóxido de carbono das reações de for-

miato de metila (entradas 41 e 42), observa-se que mais de 60% do éster é descarbonilado, formando monóxido de carbono e metanol, os quais então seguem o caminho normal de formação de metano. O equilíbrio entre formiato de metila, metanol e monóxido de carbono é atingido rapidamente, enquanto a reação de formação de metano é relativamente lenta, necessitando de tempo e temperaturas elevadas para completar-se. Etanol e acetato de metila são também formados em pequenas quantidades, além do hidrogênio, provavelmente formado pela decomposição de metanol. As reações de acetato de metila (entradas 43 e 44), sob as mesmas condições, produzem apenas traços de monóxido de carbono que não possibilita a formação de etanol, *n*-propanol e *n*-butanol. Por outro lado, são formadas quantidades relativamente grandes de metano e dióxido de carbono, mostrando claramente que acetato de metila também é um intermediário na conversão de metanol a metano.

4.6.2. Efeito do tempo de reação nas decomposições de acetato de metila.

Estudou-se o efeito do tempo de reação sobre as quantidades dos produtos gasosos e líquidos na decomposição de acetato de metila em presença de octacarbonildicobalto sob atmosfera de argônio. Os resultados podem ser vistos na tabela 11.

TABELA 11. Quantidades dos produtos gasosos e líquidos na decomposição de acetato de metila em presença de octacarbonildicobalto sob atmosfera de argônio, com diferentes tempos de reação (AM=500 mmol, M=500 mmol, KOH=50 mmol, $Co_2(CO)_8$ =5 mmol, P_{Ar} =70 bar, $T=280^{\circ}C$)

Entr.	t(min)	gases (mmol)				líquidos (mmol)		
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	FM	AM	M
45	0	20	8	12	9	8	403	500
46	60	14	57	14	45	10	312	514
47	240	9	52	21	47	4	318	510
48	360	-	50	17	50	-	310	517

FM=formiato de metila, AM=acetato de metila e M=metanol

Os dados da tabela 11 mostram que menos de 40% do éster reage e que essa reação ocorre nos primeiros 60 min. Pela figura 8 percebe-se que são formados principalmente metano e hidrogênio, sendo o último consumido lentamente após 60 min. A produção de monóxido de carbono é menor e se dá, aparentemente, durante a fase de aquecimento (onde a autoclave ainda não atingiu a temperatura de reação), diminuindo posteriormente, até seu consumo total com 360 min de reação. A quantidade de dióxido de carbono aumenta levemente até 240 min de reação, havendo um leve consumo depois disso.

Para os produtos líquidos, observa-se que formiato de metila é produzido em pequenas quantidades no início da reação, sendo então consumido pela reação de descarbonilação, favorecida pela baixa concentração de monóxido de carbono no meio. As quantidades de acetato de metila e de metanol permanecem aproximadamente constantes após 60 min de reação.

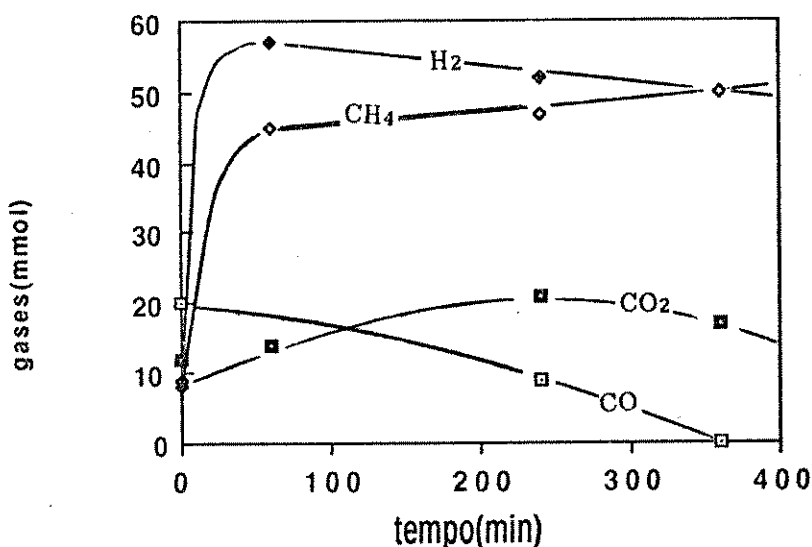


FIGURA 8. Quantidades dos produtos gasosos em função do tempo de reação para a decomposição de acetato de metila em presença de octacarbonildicobalto sob atmosfera de argônio.

A análise do resíduo líquido da reação por IV mostra que o aumento no tempo de reação causa um aumento gradual em bandas nas regiões de 2050 e 1600 cm^{-1} (figura 9). Acredita-se que estas bandas estejam relacionadas com clusters carbonílicos de cobalto, p.ex. $\text{HCo}_3(\text{CO})_9^-$ [43], $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}^{2-}$ [44], $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$ e $\text{Co}_6(\text{CO})_{14}^{4-}$ [45], sendo atribuídas as absorções na região de 2050 cm^{-1} a CO terminais, 1850 cm^{-1} a μ_2 -CO (carbonilas terminais ligadas a cobalto carregado negativamente também absorvem nesta região) e 1600 cm^{-1} a μ_3 -CO. A produção destes clusters pode ser realizada a partir de tetracarbonilcobaltato, através da diminuição da concentração de monóxido de carbono (forçando uma relação CO/Co menor) [43-45], que são condições semelhantes às obtidas nas reações estudadas. Estes clusters, na presença de hidrogênio, formam muito facilmente a espécie cataliticamente ativa de cobalto $\text{HCo}(\text{CO})_3$ (esquema 4) [37].

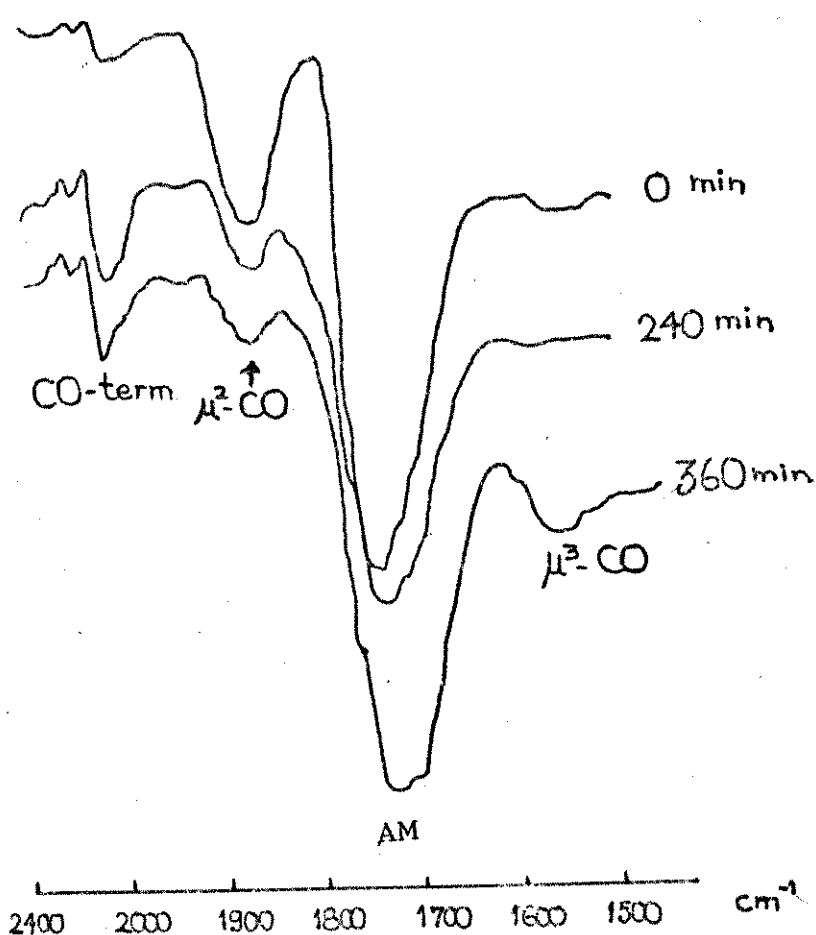


FIGURA 9. Espectros IV do resíduo líquido de decomposições de acetato de metila em presença de octacarbonildicobalto em atmosfera de argônio, com diferentes tempos de reação.

Os espectros UV/vis do resíduo líquido destas reações se mostraram idênticos (figura 10a), com duas bandas parcialmente sobrepostas com λ_{max} na região de 530 e 580 nm. Na presença de HCl, a banda com λ_{max} em 580 nm desaparece (figura 10b). A mistura de acetato de metila, metanol, hidróxido de potássio e cloreto de cobalto(II) apresentou um espectro muito semelhante ao da figura 10a (figura 10c), sugerindo que os compostos presentes nos resíduos líquidos das reações são complexos de cobalto (II) com acetato de metila, metanol e hidróxido. Não foi feita tentativa de isolamento e caracterização destes complexos.

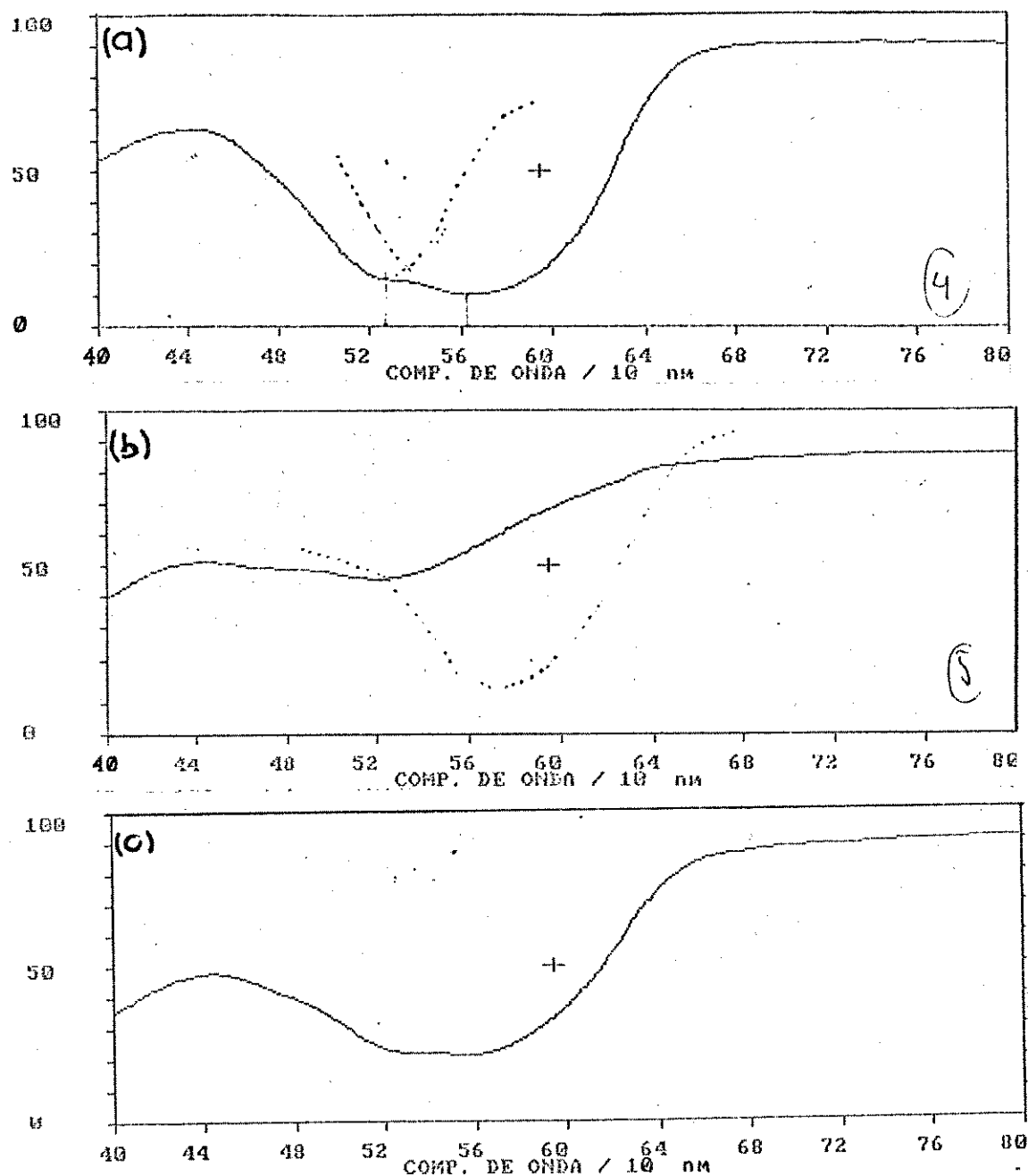


FIGURA 10. a) espectro UV/vis do resíduo líquido das decomposições de acetato de metila sob atmosfera de argônio;
 b) espectro UV/vis do resíduo líquido em presença de HCl;
 c) espectro UV/vis da mistura metanol, acetato de metila, hidróxido de potássio e cloreto de cobalto (II).

4.6.3. Reações de octacarbonildicobalto em presença de acetato de metila, metanol e hidróxido de potássio.

Para se acompanhar as transformações que octacarbonildicobalto sofre no início das reações de decomposição dos ésteres sob argônio, simulou-se um sistema utilizando acetato de metila, metanol e hidróxido de potássio, sob refluxo em argônio (pressão atmosférica). Foram obtidos espectros de IV em intervalos de 5 min e observou-se o rápido

desproporcionamento de octacarbonildicobalto, produzindo tetracarbonilcobaltato, que pode ser visto pelos espectros mostrados na figura 11. As bandas na região de 2050 cm^{-1} , devidas ao estiramento CO terminal em $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, desaparecem rapidamente, havendo um pequeno aumento na banda em cerca de 1860 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao aparecimento da espécie $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. O hidreto $\text{HCo}(\text{CO})_4$ também mostra absorção na região de 2050 cm^{-1} . No entanto, devido à sua forte acidez e à basicidade do meio, considera-se que a concentração desta espécie seja muito baixa. O decréscimo na frequência de estiramento de monóxido de carbono na espécie $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ é devido à maior densidade eletrônica no metal, que torna a retrodoação $d\pi \rightarrow p\pi^*$ muito mais efetiva, diminuindo a ordem de ligação do $\text{C}\equiv\text{O}$.

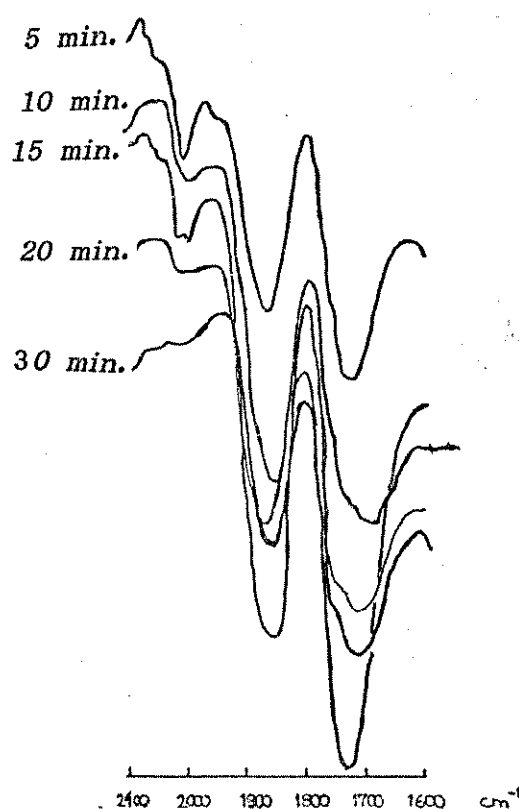


FIGURA 11. Acompanhamento por IV do desproporcionamento de octacarbonildicobalto em presença de metanol, acetato de metila e hidróxido de potássio, sob refluxo e atmosfera de argônio.

4.7. Efeito da Quantidade de Formiato de Metila e da Pressão de Monóxido de Carbono.

Reações sob atmosfera de argônio mostraram que formiato e acetato de metila são intermediários na conversão de metanol a metano (tabela 10). Para verificar se a formação destes intermediários é a etapa determinante da velocidade, foram feitas reações em presença de diferentes quantidades de formiato de metila. Os resultados podem ser vistos na tabela 12.

TABELA 12. Quantidade dos produtos gasosos e líquidos nas reações em presença de diferentes quantidades de formiato de metila. (M=500 mmol, KOH=50 mmol, $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 5$ mmol, $P_{\text{CO}} = 70$ bar, $T = 280^\circ\text{C}$ e $t = 30$ min)

Entr.	FM (mmol)	gases (mmol)				C_{CO} (mmol)	líquidos (mmol)			
		H_2	CO	CO_2	CH_4		FM	AM	M	E
49	0	47	296	30	14	188	27	17	475	14
50	67	50	233	33	14	160	25	13	520	10
51	134	48	269	34	14	143	21	11	577	10

FM=formiato de metila, AM=acetato de metila, M=metanol, E=etanol e C_{CO} =conversão de CO

Observa-se que a quantidade dos produtos gasosos (principalmente metano) praticamente é indiferente à quantidade de formiato de metila adicionado, mostrando que este éster é apenas um intermediário, não participando da etapa determinante da velocidade da reação. A adição de formiato de metila ocasiona um aumento na quantidade de metanol e uma diminuição da conversão de monóxido de carbono devido à reação de descarbonilação. Através da análise do resíduo líquido, observa-se praticamente as mesmas quantidades de formiato de metila no final das reações. Isso mostra que o equilíbrio entre formiato de metila com metanol/CO (reação de descarbonilação) se estabelece rapidamente, sendo uma outra etapa responsável pelo controle da velocidade de reação. No entanto, quando em atmosfera de argônio, formiato tem um papel

fundamental para a formação de metano (tabela 10), provavelmente na produção de monóxido de carbono que depois segue o caminho normal para a conversão de metanol a metano. Portanto, em condições de pouca disponibilidade de monóxido de carbono, a reação de descarbonilação de formiato de metila se torna importante para a formação de metano. Foram feitas reações em presença de formiato de metila com pressões menores de monóxido de carbono para verificar se formiato de metila passa a ter alguma influência na velocidade de reação quando reduzida a pressão de monóxido de carbono. Os resultados podem ser vistos na tabela 13.

TABELA 13. Quantidades dos produtos gasosos e líquidos em reações em presença de formiato de metila com pressões menores de monóxido de carbono. (M=500 mmol, KOH=50 mmol, $Co_2(CO)_8$ =5 mmol, T=280°C, t=30 min e P_{iCO} =25 bar)

Entr.	FM (mmol)	gases (mmol)					líquidos (mmol)			
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C _∞	FM	AM	M	E
52	----	18	81	14	9	151	7	4	485	4
53	150	34	160	22	10	107	15	8	621	9

onde FM=formiato de metila, AM=acetato de metila, M=metanol e E=etanol

Observa-se que, quando presente (mesmo em pressões relativamente baixas), monóxido de carbono passa a controlar a velocidade de reação e a produção de metano é independente da quantidade de formiato de metila adicionado.

4.8. Resíduo Sólido das Reações que Utilizaram Octacarbonildi-cobalto como Precursor do Catalisador.

As análises por espectroscopia no IV mostraram grande semelhança na composição dos resíduos sólidos das reações realizadas a 280°C. Observam-se elevadas quantidades de bicarbonato (700, 825, 975, 1000,

1365 e 1400 cm^{-1}) e, aparentemente, pequenas quantidades de formiato (780 e 1350 cm^{-1}) e oxalato (530, 620, 770 e 1310 cm^{-1}) (figura 12).

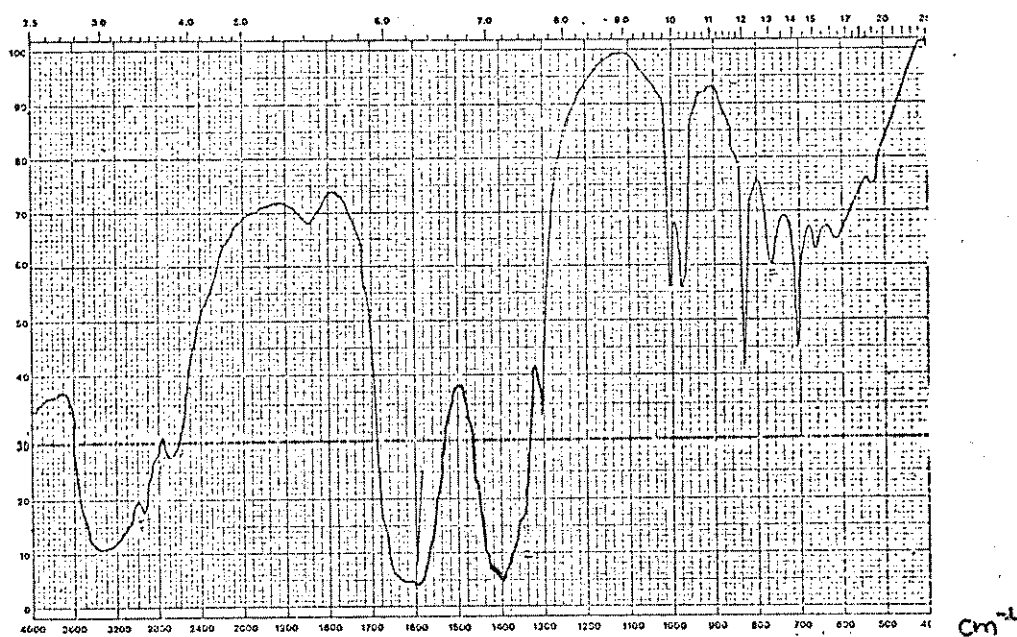


FIGURA 12. Espectro IV representativo do resíduo sólido das reações realizadas a 280°C na presença de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

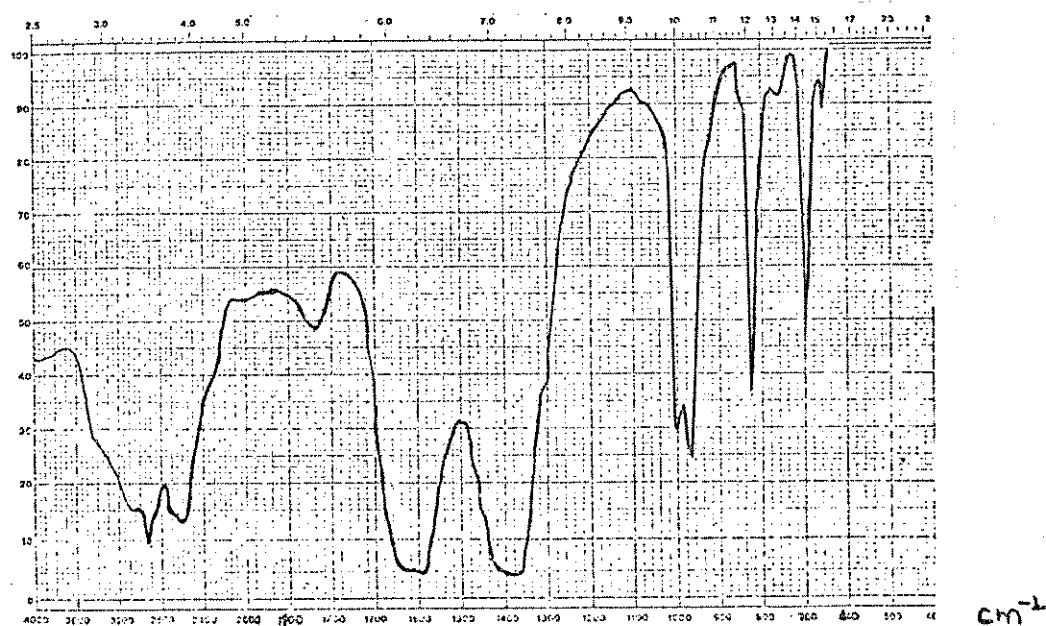
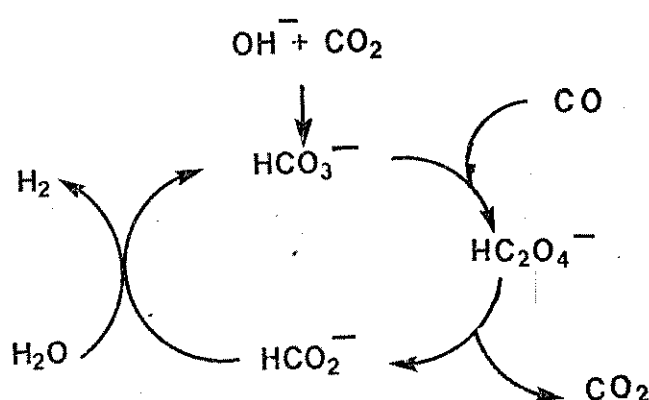


FIGURA 13. Espectro IV representativo do resíduo sólido das reações realizadas a 360°C em presença de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

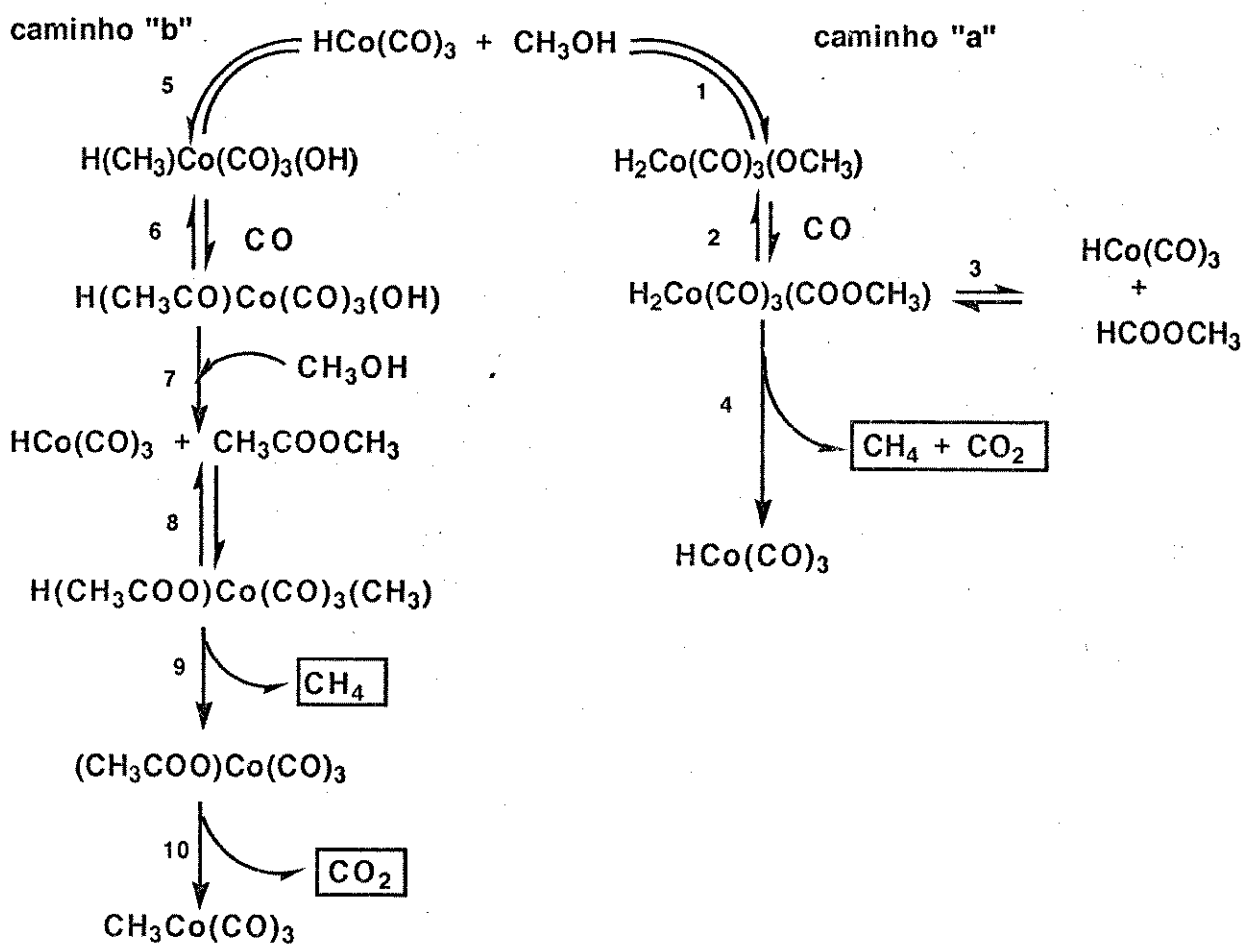
Nas reações a 360°C observou-se principalmente bicarbonato. A formação dessas espécies (bicarbonato, formiato e oxalato) é bem conhecida e caracterizada no ciclo da reação de gás d'água catalisada por bases [46-48] (esquema 6), que normalmente é realizada em condições semelhantes às utilizadas neste trabalho (altas temperaturas e pressões de monóxido de carbono).



ESQUEMA 6. Formação de bicarbonato, oxalato e formiato no ciclo da reação de gás d'água catalisada por base [48].

4.9. Proposta de Mecanismo para a Desoxigenação de Metanol a Metano.

Uma proposta de mecanismo para a conversão de metanol a metano, tendo os ésteres formiato e acetato de metila como intermediários, pode ser vista no esquema 7.



ESQUEMA 7. Mecanismo proposto para a conversão de metanol a metano.

O mecanismo proposto considera dois caminhos, tendo os ésteres formiato (caminho a) e acetato de metila (caminho b) como intermediários da reação. No caminho "a", formiato de metila é formado pela

adição oxidativa da ligação O-H do metanol (etapa 1), seguida pela carbonilação (etapa 2) e eliminação redutiva do éster (etapa 3).

As etapas 1, 2 e 3 são rápidas, estabelecendo facilmente o equilíbrio entre formiato, metanol e monóxido de carbono. Formiato de metila não participa da etapa determinante da velocidade da reação, mesmo com pressões relativamente baixas de monóxido de carbono (tabelas 12 e 13).

A formação do complexo $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3(\text{COOCH}_3)$ (etapas 2 ou 3) e sua decomposição (etapa 4) devem controlar a velocidade de formação de metano.

Altas pressões de monóxido de carbono favorecem a produção de metano.

Isso se dá através da etapa 2, onde o aumento da pressão de monóxido de carbono desfavorece a reação de descarbonilação de formiato de metila, aumentando a concentração do complexo $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3(\text{COOCH}_3)$, que se decompõe formando metano e dióxido de carbono (etapa 4). No caminho

"b", ocorre a formação de acetato de metila via carbonilação de metanol e esterificação (etapas 5, 6 e 7). A 360°C, iodeto de potássio atua nestas etapas, mostrando um efeito promotor para a produção de metano. Nesta temperatura, iodeto de potássio promove a produção de acetato de metila que posteriormente se decompõe formando metano. A 280°C, iodeto de potássio não altera a produção de metano. Isso pode ser atribuído ao iodeto de potássio não promover a formação de acetato de metila a 280°C e/ou a posterior decomposição de acetato de metila para metano ser muito lenta nesta temperatura. A etapa 8 envolve a adição oxidativa de uma ligação C-O ao centro metálico, que não é uma etapa termodinamicamente muito favorecida. Isso, provavelmente, torna o acetato de metila um intermediário menos importante que formiato de metila na formação de metano.

5. CONCLUSÕES.

A reprodução dos resultados apresentados é bastante difícil, visto que depende fortemente do reator e do sistema de agitação utilizados e da velocidade de aquecimento. Além disso, o sistema é sensível a traços de umidade presentes na mistura reacional. Mesmo assim os valores apresentados são perfeitamente comparáveis entre si e permitem tirar as seguintes conclusões:

- Octacarbonildicobalto na presença de uma base na concentração apropriada fornece um catalisador eficiente para a desoxigenação de metanol com monóxido de carbono;

- Esta reação inicia-se pela carbonilação de metanol formando tanto formiato quanto acetato de metila;

- Formiato forma-se muito rapidamente e está em equilíbrio com metanol e monóxido de carbono, não participando da etapa lenta da reação;

- Na ausência de KI a formação de acetato de metila é relativamente lenta. A sua conversão para metano e dióxido de carbono não é termodinamicamente muito favorável, o que limita esta conversão a aproximadamente 8 % a 280°C;

- Em presença de KI a formação de acetato de metila é mais rápida. Isto pode ser observado pela quantidade bem maior de acetato de metila e etanol nos produtos da reação a 280°C após 300 min;

- A maior velocidade de formação de metano, observada a 360°C na presença de KI, deve ser atribuída ao favorecimento da formação e decomposição de acetato de metila;

- Como os dois intermediários levam aos mesmos produtos, o resultado final a 360°C, obtido após 300 min, é basicamente igual na presença ou na ausência de KI.

Sem dúvida, os resultados apresentados nesta tese não estão completos. Embora detectamos que a reação passa tanto pelo formiato quanto pelo acetato de metila, não temos condições de quantificar a porcentagem de metano obtida por cada um destes intermediários. A marcação de metanol ou monóxido de carbono por isótopos talvez resolveria este problema, porém não temos condições de realizar este tipo de experimento.

Grande parte deste trabalho foi apresentado no 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise e encontra-se publicado em seus anais, volume 2, p.262-269, editado pelo Instituto Brasileiro do Petróleo em 1990. A proposta de mecanismo para a reação foi apresentada como painel no VII International Symposium on Homogeneous Catalysis, em Lyon, França, em 1990 (Abstracts p. 405-406).

Dando continuação a este trabalho, pretendemos inverter esta reação e oxidar hidrocarbonetos saturados com dióxido de carbono a temperaturas elevadas. A oxidação com dióxido de carbono é endotérmica, o que deve possibilitar um controle de seletividade pela quantidade de calor cedida ao sistema reacional. Assim seria possível funcionalizar diretamente e com boa seletividade hidrocarbonetos saturados, o que não é possível por métodos clássicos.

6. BIBLIOGRAFIA.

- [1] U. Schuchardt, *Quím. Nova*, 6 (1983) 119.
- [2] U. Schuchardt, Tese de Livre-Docencia, Universidade Estadual de Campinas, 1982, pg. 51.
- [3] R.M. Laine e R.B. Wilson Jr. em "Aspects of Homogeneous Catalysis", R. Ugo (ed.), vol. 5, D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht/Boston/Lancaster, 1984, pg. 217.
- [4] R.M. Laine e E.J. Crawford, *J.Mol.Catal.*, 44 (1988) 357.
- [5] H. Schrader, *Gesammelte Abh.Kenntnis Kohle*, 6 (1923) 65.
- [6] M.I. Temkin, *Adv.Catal.*, 28 (1979) 263.
- [7] C.L. Thomas, "Catalytic Process and Proven Catalysts", Academic Press, New York, 1970, pg. 186.
- [8] W.Reppe, *Liebigs Ann.Chem.*, 582 (1953) 119.
- [9] R.M.Laine, R.G. Rinker e P.C. Ford, *J.Am.Chem.Soc.*, 99 (1977) 252.
- [10] H. Kang, H. Mauldin, T. Cole, W. Sleglir, K. Cann e R. Pettit, *J.Am.Chem.Soc.*, 99 (1977) 8323.
- [11] C.Cheng, D.E. Hendricsen e R. Einsenberg, *J.Am.Chem.Soc.*, 99 (1977) 2791.
- [12] M.W. Haenel, L. Schanne e A. Westefeld, *Erdoel, Kohle, Erdgas, Petrochem.*, 39 (1986) 505; C.A. 106:20865 (1987).
- [13] D.C. Gross e P.C. Ford, *J.Am.Chem.Soc.*, 107 (1985) 585.
- [14] D.J. Darensbourg e J.A. Froerlich, *J.Am.Chem.Soc.*, 99 (1977) 4727.
- [15] R.L. Kump e L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3715.
- [16] R.S. Paonessa e W.C. Trogler, *J.Am.Chem.Soc.*, 104 (1982) 1444.

- [17] R.A. Grey, G.P. Pez e A. Wallo, *J.Am.Chem.Soc.*, 103 (1981) 7536.
- [18] C.A. Jones, J.J. Leonard e J.A. Sofranko, *Energy Fuels*, 1 (1987) 12.
- [19] W. Keim (ed.), "Catalysis in C₁ Chemistry", D.Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, 1983, cap.1.
- [20] F. Piacenti e M. Bianchi em "Organic Synthesis via Metal Carbonyl Compounds" I.Wender e Y. Pino (eds.), vol.2, John Wiley & Sons, New York, 1977, pg. 38.
- [21] R.A. Sheldon, "Chemicals from Synthesis Gas", D.Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, 1983, pg. 149.
- [22] J. Falbe, "Chemierohstoffe aus Kohle", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, pg. 176 e 118.
- [23] D. Forster e W.T. Dekleva, *Adv.Catal.*, 34 (1986) 81.
- [24] H. Alper, *Adv.Organomet.Chem.*, 19 (1981) 183.
- [25] M. Orchin, *Acc.Chem.Res.*, 14 (1981) 259.
- [26] J.A.Roth e M.Orchin, *J.Organomet.Chem.*, 187 (1980) 103.
- [27] W.H. Sternberg, I. Wender, R.F. Friedel e M. Orchin, *J.Am.Chem.Soc.*, 75 (1953) 2718.
- [28] I. Wender, H. Greenfield, S. Metlin e M. Orchin, *J.Am.Chem.Soc.*, 74 (1952) 4074.
- [29] H. Hohenschultz, N. von Ketepow e W. Himmele, *Hydro-carbon Process*, 45 (1966) 141.
- [30] C. White, "Organometallic Compounds of Co, Rh and Ir", Chapman and Hall Publishers, London, 1985, pg.10.
- [31] J. Falbe, "Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer Verlag, New York, 1970, pg. 78.
- [32] I. Wender, S. Metlin e M. Orchin, *J.Am.Chem.Soc.*, 73

(1951) 5704.

[33] W. Reppe e H. Friedrich, Deutsche Offen. (to BASF) 902495 (1951).

[34] H. Friedrich, Deutsch Offen. (to BASF) 933148 (1953).

[35] M. Röper e H. Loevenich, *J.Organomet.Chem.*, 255 (1983) 55.

[36] J. Gauthier, R.P. le-Faye e Y. Collewille, *J.Mol. Catal.*, 17 (1982) 339.

[37] A.M. Lennertz, J. Laege, M.J. Mirbach e A. Saus, *J.Organomet.Chem.*, 171 (1979) 203.

[38] U. Schuchardt, F.A.P. Matos, C. Leal e E.M.A. Peixoto, *Química Nova*, 3 (1980) 161.

[39] J.A. McClaverty e G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 211.

[40] W.A. Dietz, *J.Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 68.

[41] R. Ciola, "Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa", EDUSP, Sao Paulo, 1973, pg. 138.

[42] "Handbook of Chemistry and Physics", R.C. Weast (ed.), 49^a Ed., CRC Press, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1968, pg. C506.

[43] G. Fachinetti, L. Balochi, F. Secco e M. Venturini, *Angew.Chem., Int.Ed.Eng.*, 20 (1981) 204.

[44] S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland, C.D.M. Mann e R.J. O'brien, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1970) 181.

[45] W.R. Mc Clean, *J.Am.Chem.Soc.*, 83 (1961) 1548.

[46] D.C. Elliott e L.J. Jr. Sealock, *Ind.Eng.Chem. Prod.Res.Dev.*, 22 (1983) 426.

[47] K. Yoneda, S. Kondo e R. Abe, *J.Chem.Soc.Jpn.*, 47 (1944)

5.

[48] U. Schuchardt e M.F.B. Sousa, *Fuel*, 65 (1986) 669.

7. APÊNDICE

```

10 REM "ju ESTER
15 INPUT "*****QUANTAS ANALISES FORMA FEITAS";N
20 DIM E(4)
30 DIM A(4*N)
40 DIM D(4)
50 DIM R(4*N)
60 DIM B(4*N)
65 DIM W(S)
70 DIM G(3*N)
80 DIM K(3*N)
90 DIM P(4*N)
100 DIM V(12)
110 DIM M(4)
120 DIM C(4)
130 FOR S=1 TO N
140 PRINT "##### ANALISE";S
150 INPUT "HIDROGENIO"; A(S)
160 INPUT "MANOXIDO DE CARBONO"; A(N+S)
170 INPUT "METANO"; A(3*N+S)
180 INPUT "DIOXIDO DE CARBONO"; A(2*N+S)
190 NEXT S
200 D(1)=788384!-A(1)
210 D(2)=454472!-A(N+1)
220 D(3)=342056!-A(2*N+1)
230 IF D(1)>0 THEN GOTO 240 ELSE GOTO 280
240 FOR S=1 TO N
250 R(S)=A(S)/3153500!
260 NEXT S
270 GOTO 320
280 FOR S=1 TO N
290 R(S)=A(S)+217134!/2236900!
300 R(S)=(A(S)-577243!)/844565!
310 NEXT S
320 IF D(2)<0 THEN GOTO 330 ELSE GOTO 370
330 FOR S=(N+1) TO 2*N
340 R(S)=(A(S)-330164!)/248616!
350 NEXT S
360 GOTO 400
370 FOR S=(N+1) TO 2*N
380 R(S)=(A(S)-285514!)/299645!
390 NEXT S
400 IF D(3)<0 THEN GOTO 410 ELSE GOTO 440
410 FOR S=(2*N+1) TO 3*N
420 R(S)=(A(S)+217134!)/2236900!
430 NEXT S
440 FOR S=(2*N+1) TO 3*N
450 R(S)=A(S)/1368400!
460 NEXT S
470 FOR S=1 TO N
480 B(S)=A(S)/156.791
490 B(S+N)=A(S+N)/42
500 B(2*N+S)=A(2*N+S)/71.943;B(S+3*N)=A(S+3*N)/32.88
510 G(S)=B(S)+B(S+N)+B(S+2*N)+B(S+3*N)
520 NEXT S
530 FOR S=1 TO N
540 R(S+3*N)=1-R(S)-R(S+N)-R(S+2*N)
550 P(S)=B(S)/G(S)
560 P(S+N)=B(S+N)/G(S)
570 P(S+2*N)=B(S+2*N)/G(S)
580 P(S+3*N)=B(S+3*N)/G(S)
590 NEXT S
600 E(1)=P(1)/N;E(2)=P(N+1)/N;E(3)=P(2*N+1)/N;E(4)=P(3*N+1)/N
610 C(1)=R(1)/N;C(2)=R(N+1)/N;C(3)=R(2*N+1)/N;C(4)=R(3*N+1)/N
650 FOR S=2 TO N
700 C(1)=(R(S)/N)+C(1)

```

```

710 C(2)=(R(S+N)/N)+C(2)
720 C(3)=(R(S+2*N)/N)+C(3)
730 C(4)=(R(S+3*N)/N)+C(4)
740 E(1)=(P(S)/N)+E(1)
750 E(2)=(P(S+N)/N)+E(2)
760 E(3)=(P(S+2*N)/N)+E(3)
770 E(4)=(P(S+3*N)/N)+E(4)
780 NEXT S
790 CLS
800 PRINT "***** COMPOSICAO DA MIST. GASOSA EM MMOL*****"
801 X=.082
805 INPUT "FOI USADO ACETATO (a) OU FORMIATO (f) DE METILA";D$
806 INPUT "QUAL A MASSA DE ESTER";W(1)
807 IF D$="a" THEN GOTO 810
808 W(1)=W(1)/.974
809 GOTO 820
810 W(1)=W(1)/.932
820 INPUT "QUAL A MASSA DE METANOL";V(1)
830 INPUT "QUAL A MASSA DE BASE UTILIZADA";V(2)
840 V(3)=(189.3-((V(2)*.1923+V(1))/(.613)-W(1))/1000
842 INPUT "A REACAO UTILIZOU MONOXIDO DE CARBONO (c) OU ARGONIO (a)";T$
843 IF T$="a" THEN GOTO 1155
850 INPUT "QUAL A PRESSAO INICIAL DE CO";V(4)
860 INPUT "EM QUE TEMPERATURA";V(5)
870 INPUT "QUAL A PRESSAO APÓS A REACAO";V(10)
890 INPUT "EM QUE TEMPERATURA";V(11)
905 X=.082057
906 Y=1.50468
910 Z=.03985
915 V(11)=V(11)+273
920 V(3)=V(3)+273
930 V(4)=V(4)*1.01325
940 I=(V(3)*V(4))/(V(5)*X)*1.1
950 K=-.2
960 I=I+K
970 H=(V(4)+1^2*Y/V(3)^2)*(V(3)-T*Z)/(I*X)
980 L=(V(5)-H)
990 IF L<.1 AND L>-.1 THEN GOTO 1030
1000 IF L>.1 THEN GOTO 960
1010 IF L<-.1 THEN I=I-K;K=K/2
1020 GOTO 960
1030 FOR J=1 TO 4*N
1040 PRINT "AREA:";" "; "%1:";R(J); "%2:";P(J)
1050 NEXT J
1150 PRINT I
1151 V(12)=V(10)*V(3)/(X*V(11))
1152 GOTO 1170
1155 INPUT "QUAL A PRESSAO INICIAL DE ARGONIO";W(2)
1156 INPUT "EM QUE TEMPERATURA";W(3)
1157 INPUT "QUAL A PRESSAO FINAL DA REACAO";V(10)
1158 INPUT "EM QUE TEMPERATURA";V(11)
1160 V(12)=(V(10)*V(3))/(X*(273+V(11)))-(W(2)*V(3)/(X*(W(3)+273)))
1170 PRINT "*****"
1190 PRINT "FORMULARIO":INPUT "QUAL A REACAO";V(6):INPUT "QUAL A DATA";D$: INPUT
"QUAL A BASE UTILIZADA";D1$:INPUT "QUAL O CATALISADOR UTILIZADO";C$:INPUT "A MA
SSA DE CATALISADOR";V(7):INPUT "QUAL A TEMPERATURA DE REACAO";V(8)
1190 INPUT "QUAL O TEMPO DE REACAO";V(9)
1200 CLS
1210 PRINT "*****"
*****
1220 PRINT "REACAO ";V(6);" "; "(";D$;"")
1230 PRINT "*****"
*****
1240 PRINT "
1250 PRINT "METANOL:";V(1);"g";" ";D1$;" ";V(2);"g"
1260 PRINT C$;" ";V(7);"g";" "; "Pi (CO)";V(4);"bar"

```

```

270 PRINT "TEMPO DE REACAO;" ; V(9); "MIN"; " " ; "TEMPERATURA DA REACAO;" ; V(8)
"C"
280 PRINT "
"
290 FOR S=1 TO N
300 PRINT "
"
310 PRINT "ANALISE"; S
320 PRINT "
"
330 PRINT "-----COMPOSICAO %-----"
"
340 PRINT "A.H2 :"; A(S); " " ; "% ABS:" ; R(S); " " ; "% REL:" ; P(S)
350 PRINT "A.CO :"; A(S+N); " " ; "% ABS:" ; R(S+N); " " ; "% REL:" ; P(S+N)
360 PRINT "A.CO2 :"; A(S+2*N); " " ; "% ABS:" ; R(S+2*N); " " ; "% REL:" ; P(S+2*N)
370 PRINT "A.CH4 :"; A(S+3*N); " " ; "% ABS:" ; R(S+3*N); " " ; "% REL:" ; P(S+
*N)
380 PRINT "
"
385 NEXT S
390 PRINT "-----PORCENTAGENS MEDIAS-----"
"
400 PRINT "% ABS H2(MEDIA) :"; C(1); " " ; "% REL H2(MEDIA) :"; E(1)
410 PRINT "% ABS CO(MEDIA) :"; C(2); " " ; "% REL CO(MEDIA) :"; E(2)
420 PRINT "% ABS CO2(MED ) :"; C(3); " " ; "% REL CO2(MED ) :"; E(3)
430 PRINT "% ABS CH4(MED ) :"; C(4); " " ; "% REL CH4(MED ) :"; E(4)
450 PRINT "
"
490 PRINT "CALCULAR A PORCENTAGEM FINAL PELA MEDIA DAS PORCENTAGENS ABSOLUTAS(A
OU RELATIVAS(R)"
491 INPUT M$
492 IF M$="A" THEN GOTO 1796 ELSE GOTO 1693
493 FOR S=1 TO 4
494 M(S)=E(S)
495 NEXT S
700 GOTO 1880
796 FOR S=1 TO 4
797 M(S)=C(S)
798 NEXT S
880 PRINT "H2:" ; (M(1)*V(12)*1000); "MMOL"
890 PRINT "CO:" ; (M(2)*V(12)*1000); "MMOL"
900 PRINT "CO2:" ; (M(3)*V(12)*1000); "MMOL"
910 PRINT "CH4:" ; (M(4)*V(12)*1000); "MMOL"
930 PRINT "
"
940 PRINT "OBS:" ; I*1000; "MMOL INICIAL DE CO"
950 PRINT (I*1000)-(M(2)*V(12)*1000); "MMOL DE CO CONVERTIDO"
990 INPUT "DESEJA IMPRIMIR"; J$
910 IF J$="n" THEN GOTO 3000
913 CLS
915 INPUT "LIGAR A IMPRESSORA E APERTAR QUALQUER TECLA"; J$
170 LPRINT "*****"
210 LPRINT "*****"
*****
220 LPRINT "REACAO " ; V(6); " " ; "(" ; D$ ; ")"
230 LPRINT "*****"
*****
240 LPRINT "
"
250 LPRINT "METANOL:" ; V(1); "g"; " " ; D1$ ; " " ; V(2); "g"
260 LPRINT C$ ; " " ; V(7); "g"; " " ; "PI(CO) :"; V(4); "bar"
270 LPRINT "TEMPO DE REACAO;" ; V(9); "MIN"; " " ; "TEMPERATURA DA REACAO;" ; V(8)
"C"
280 LPRINT "
"
"
290 FOR S=1 TO N
300 LPRINT "
"

```

```

310 LPRINT "ANALISE";S
320 LPRINT "
330 LPRINT "-----COMPOSICAO %-----"
340 LPRINT "A.H2 :";A(S);"          "; "% ABS:";R(S);"          "; "% REL:";P(S)
350 LPRINT "A.CO :";A(S+N);"          "; "% ABS:";R(S+N);"          "; "% REL:";P(S+N)
360 LPRINT "A.CO2 :";A(S+2*N);"          "; "% ABS:";R(S+2*N);"          "(S+2*N)
370 LPRINT "A.CH4 :";A(S+3*N);"          "; "% ABS:";R(S+3*N);"          "; "% REL:";(S
3*N)
380 LPRINT "
395 NEXT S
390 LPRINT "-----PORCENTAGENS MEDIAS-----"
400 LPRINT "% ABS H2(MEDIA) :";C(1);"          "; "% REL H2(MEDIA):";E(1)
410 LPRINT "% ABS CO(MEDIA) :";C(2);"          "; "% REL CO(MEDIA):";E(2)
420 LPRINT "% ABS CO2(MED ) :";C(3);"          "; "% REL CO2(MED ):";E(3)
430 LPRINT "% ABS CH4(MED ) :";C(4);"          "; "% REL CH4(MED ):";E(4)
450 LPRINT "
690 PRINT "CALCULAR A PORCENTAGEM FINAL PELA MEDIA DAS PORCENTAGENS ABSOLUTAS(A
CU RELATIVAS(R)"
691 INPUT M$
692 IF M$="A" THEN GOTO 2796 ELSE GOTO 2693
693 FOR S=1 TO 4
694 M(S)=E(S)
695 NEXT S
700 GOTO 2880
796 FOR S=1 TO 4
797 M(S)=C(S)
798 NEXT S
880 LPRINT "H2:";(M(1)*V(12)*1000);"MMOL"
890 LPRINT "CO:";(M(2)*V(12)*1000);"MMOL"
900 LPRINT "CO2:";(M(3)*V(12)*1000);"MMOL"
910 LPRINT "CH4:";(M(4)*V(12)*1000);"MMOL"
930 LPRINT "
940 LPRINT "OBS:";I*1000;"MMOL INICIAL DE CO"
950 LPRINT (I*1000)-(M(2)*V(12)*1000);"MMOL DE CO CONVERTIDO"
3000 PRINT "*****FINAL DE ANALISE*****"

```