



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0604607-0 A**

(22) Data de Depósito: 17/10/2006
(43) Data de Publicação: **03/06/2008**
(RPI 1952)



(51) Int. Cl.:
H01M 8/18 (2008.04)
C01B 3/26 (2008.04)
C07B 35/04 (2008.04)
C07D 233/58 (2008.04)

(54) Título: PROCESSO DE ARMAZENAMENTO REVERSÍVEL DE HIDROGÊNIO EM RESERVATÓRIOS MOLECULARES BASEADOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio Grande do Sul (BR/RS)

(72) Inventor(es): Jairton Dupont, Gunter Ebeling, Marcelo Paulo Stracke, Renato Cataluna

(57) Resumo: Processo de Armazenamento Reversível de Hidrogênio em Reservatórios Moleculares Baseados em Líquidos iônicos A presente invenção descreve processos reversíveis de armazenamento de hidrogênio em líquidos iônicos. Em um aspecto preferencial, os líquidos iônicos são resultantes da junção do cátion imidazólico com o anel do ciclo-hexano, proporcionando estruturas moleculares capazes de estocar quantidades significativas de hidrogênio, sendo sua recuperação obtida por simples aquecimento dos derivados hidrogenados em presença de catalisadores. O processo da invenção é seguro, limpo e econômico, além de satisfazer os requisitos de pressão de vapor desprezível, densidade alta, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica alta.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção
Processo de Armazenamento Reversível de Hidrogênio em Reservatórios
Moleculares Baseados em Líquidos Iônicos

5 **Campo da Invenção**

A presente invenção diz respeito ao emprego de líquidos iônicos como reservatórios moleculares capazes de estocar quantidades significativas de hidrogênio. Mais especificamente, a presente invenção relata um processo de recuperação de hidrogênio através do simples aquecimento dos líquidos iônicos hidrogenados em presença de catalisadores, processo este seguro, limpo e econômico. Assim, a invenção apresenta uma forma de estocagem de hidrogênio que consegue satisfazer os requisitos de pressão de vapor desprezível, densidade alta, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica alta.

15

Antecedentes da Invenção

Têm-se como certo que grande parte da demanda mundial de energia neste século será suprida por células de combustíveis operando com hidrogênio. Para tanto, a estocagem de grandes quantidades de hidrogênio sob pressões seguras é um dos fatores primordiais, especialmente em veículos, que, por sua própria natureza, exigem reservatórios de hidrogênio leves, seguros e compactos.

Da técnica sabe-se que o hidrogênio líquido é utilizado em alguns protótipos de veículos, porém a forma de estocagem utilizada apresenta diversas desvantagens, entre elas a perda significativa por evaporação.

A compressão de hidrogênio seria uma outra possibilidade a ser considerada, entretanto baixas densidades são alcançadas com as pressões e concentrações usualmente empregadas na indústria (350atm e 15g/L, respectivamente). Em sistemas onde as pressões pudessem ser maiores, permitir-se-ia o alcance de densidades maiores de hidrogênio. Entretanto, isso acarretaria maiores obstáculos nos aspectos de segurança e logísticos.

30

A busca por outros métodos e materiais de estocagem, incluindo adsorção de hidrogênio molecular sobre sólidos de grande superfície, átomos de hidrogênio ligados em hidrocarbonetos ou em hidretos metálicos e hidratos clatratos é, mundialmente, objeto de intensas pesquisas.

5 Hidrocarbonetos podem ser considerados como materiais de estocagem de hidrogênio, caso possam participar de um ciclo reversível de hidrogenação / des-hidrogenação. Por exemplo, ciclo-hexano fornece seis átomos de hidrogênio (7,1% em massa) quando des-hidrogenado a benzeno, que pode, por sua vez, ser hidrogenado de volta a ciclo-hexano. Esta seqüência de
10 reações é bem conhecida e praticada industrialmente em larga escala. Entretanto, a adaptação plena destes processos de hidrogenação / des-hidrogenação à realidade veicular é dificultada pelas características físicas (volatilidade; baixa densidade, conseqüentemente menos hidrogênio por volume) e pelas características químicas (inflamabilidade; estabilidade térmica)
15 destes hidrocarbonetos. A literatura científica associada à presente invenção, mas que não antecipa seus objetos ou sequer os sugere, inclui:

- L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353-358.
- G. Ferey, *Nature* **2005**, *436*, 187-188.
- C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science* **1999**, *286*, 1127-1129.
- P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **1999**, *285*, 91-93.
- P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, *Nature* **2002**, *420*, 302-304.
- M. E. Bluhm, M. G. Bradley, G. Mark, R. Butterick III, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748-7749.
- H. Lee, J. W. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y. T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Nature* **2005**, *434*, 743-746.
- W. L. Mao, H. K. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 708-710.
- S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10439-10444.
- Y. G. Wang, N. Shah, G. P. Huffman, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1429-1433.
- Y. G. Wang, N. Shah, G. P. Huffman, *Catal. Today* **2005**, *99*, 359-364.

- P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 3773-3789.
- J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 5296-5297.
- M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2006**, 2554-2556.
- M. J. Earle, J. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831-834.
- P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, *439*, 797-797.
- C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243-248.

A literatura patentária contempla diversos documentos relacionados à estocagem de hidrogênio, dentre os quais cita-se:

O pedido internacional de patente WO 02094711, depositado por Forschungszentrum Karlsruhe GmbH e intitulado "Reversible Storage Method For Hydrogen and a Hydrogen Reservoir", descreve um método de armazenamento reversível para o hidrogênio e um reservatório de hidrogênio. O alvo da invenção é a configuração do método e do dispositivo de maneira que o hidrogênio possa ser descarregado em uma temperatura baixa. Para conseguir isto, uma tensão é aplicada a um "counter-electrode" e ao material do reservatório, a fim de recuperar o hidrogênio. A taxa da descarga do hidrogênio é ajustada pelo valor da tensão e pela intensidade de corrente.

O pedido de patente norte-americano US 20040223907, intitulado "Hydrogen Storage by Reversible Hydrogenation of Pi-conjugated Substrates", descreve um processo para o armazenamento e a liberação do hidrogênio por meio de uma hidrogenação catalítica, substancialmente reversível, de substratos "pi-conjugados" estendidos, que incluem os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos grandes; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com heteroátomos do nitrogênio; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com heteroátomos do oxigênio; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com os substituintes alquil, alcóxi, cetona, éter ou poliéter; moléculas pi-conjugadas que compreendem 5 anéis membros; moléculas "pi-conjugadas" que compreendem de cinco a seis anéis membros com heteroátomos do nitrogênio

ou do oxigênio; e polímeros orgânicos pi-conjugados estendidos. O hidrogênio é contido na forma parcialmente hidrogenada do sistema “pi-conjugado” prolongado, e pode ser liberado para uso através de uma des-hidrogenação catalítica abaixando a pressão de gás do hidrogênio, geralmente a pressões maiores que 0,1 bar ou aumentando a temperatura para menos que 250°C ou por uma combinação destes dois parâmetros de processo.

O pedido internacional de patente WO 05012163, depositado por Centre National de La Recherche Scientifique e Institut National Polytechnique de Toulouse e intitulado “Hydrogen Storage Medium Based on Silicon Nanostructures”, descreve um meio de armazenamento compreendendo substância de silicone nanoestruturado para armazenar hidrogênio. A invenção também relata método para obter e usar o meio de armazenamento de hidrogênio.

O pedido internacional de patente WO 04048166, depositado por ILT Technology S.R.L. e intitulado “Method for Handling Vehicle Hydrogen Tanks”, descreve um método para o controle dos tanques combustíveis de veículos de transporte alimentados com hidrogênio líquido, durante períodos de estacionamento, no qual o veículo permanece em áreas de estacionamento específica para carga e descarga, para a manutenção ou para as operações que podem ocorrer durante a utilização normal do veículo.

O pedido de patente norte-americano US 20050016866, intitulado “Removable Storage Method for Hydrogen and Hydrogen Reservoir”, descreve um método de armazenamento removível para hidrogênio e para um reservatório de hidrogênio, incluindo um meio de armazenamento de hidrogênio disposto entre um eletrodo e um eletrodo contrário. O meio de armazenamento de hidrogênio é carregado com o hidrogênio e esse é recuperado do meio de armazenamento de hidrogênio, aplicando entre os eletrodos um diferencial de tensão para gerar um fluxo corrente através do eletrólito, que é ajustável para controlar a taxa da liberação do hidrogênio do meio de armazenamento.

O pedido de patente brasileiro PI 0210764-3, depositado por Hera Hydrogen Storage Systems, Inc. (CA) e intitulado "Recipiente para Armazenamento de Hidrogênio e Sistema para Converter Energia Química Armazenada em Hidrogênio na Energia Mecânica, e Método para Efetuar Hidrogenação de uma Composição de Armazenamento de Hidrogênio",
5 descreve um método para armazenar hidrogênio que combina as vantagens de, pelo menos dois métodos conhecidos para armazenar hidrogênio, estes sendo selecionados dentre os métodos de armazenamento de hidrogênio sob uma forma gasosa, líquida ou sólida. Mais especificamente, o método referido
10 consiste em acoplar e usar, em um único tanque, pelo menos dois métodos para armazenamento de hidrogênio.

O pedido de patente brasileiro PI 9610487-2, depositado por The Babcock & Wilcox Company e intitulado "Tanque de Combustível para Armazenar e Aplicar Hidrogênio e Oxigênio Gasosos a uma Célula de Combustível",
15 trata de um conjunto de tanques de combustível gasoso dual para um veículo movido por célula de combustível, no qual o tanque de combustível é intercalado dentro do chassi do veículo como uma parte integrante, sendo que o conjunto do tanque tem uma pluralidade de tanques de pressão cilíndricos de construção de material compósito para conter oxigênio gasoso, e os tanques cilíndricos são parcialmente aninhados dentro do
20 invólucro do conjunto de tanques para deixar um espaço substancial em torno dos tanques de pressão para ali armazenar hidreto de metal em pó, para produzir hidrogênio gasoso para a célula de combustível com a aplicação de calor a eles.

25 Apesar dos documentos acima citados fazerem menção a reservatórios, tanques de hidrogênio, métodos ou processos (reversíveis ou não) de armazenamento de hidrogênio, nenhum deles descreveu a tecnologia de armazenamento de hidrogênio baseada em líquidos iônicos. A presente invenção apresenta tal característica, apresentando ainda diversas vantagens
30 em relação ao estado da técnica, tais como armazenar o hidrogênio leve, de forma segura, limpa e compacta, através da utilização de estruturas

moleculares resultantes da junção do cátion imidazólico com o anel do ciclohexano. O reservatório descrito na presente invenção visa solucionar os problemas encontrados no estado da técnica e preenche os requisitos de pressão de vapor desprezível, alta densidade, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica elevada.

Sumário da Invenção

É um objeto da presente invenção proporcionar um processo de armazenamento reversível de hidrogênio baseado no uso de líquidos iônicos.

É um outro objeto da presente invenção proporcionar um reservatório molecular de hidrogênio que compreende líquidos iônicos.

É um objeto adicional da presente invenção proporcionar um processo de obtenção de líquidos iônicos úteis no armazenamento reversível de hidrogênio. Em um aspecto preferencial da invenção, líquidos iônicos são obtidos através da combinação do cátion imidazólico com o anel do ciclohexano.

São ainda outros objetos da presente invenção, proporcionar um reservatório e um processo de armazenamento reversível de hidrogênio que satisfaçam os requisitos para que a pressão de vapor seja desprezível, tenha alta densidade, seja não-inflamável e apresente estabilidade térmica elevada, além de ser viável econômica e ecologicamente.

Esses e outros objetos da presente invenção serão melhor compreendidos e valorizados a partir da descrição detalhada da invenção e das reivindicações anexas.

Breve Descrição da Figuras

Figura 1 - Mostra o gráfico de conversão de 20 mmol de **4f** (○) e **4g** (■). As temperaturas utilizadas foram de 70°C para **4f** e 90°C para **4g**. A pressão inicial de hidrogênio utilizada foi de 50 atm e o catalisador empregado foi Pd/C (5%).

Figura 2 – Mostra as reações de des-hidrogenação dos compostos **5b** (○) e **5c** (■), na presença do catalisador Pd/C (5%). A proporção de sal/catalisador presente na mistura reacional foi de 100/1 em massa, e a taxa de aquecimento utilizada foi de 1°C/min. A purga de argônio foi de 25mL/min.

5

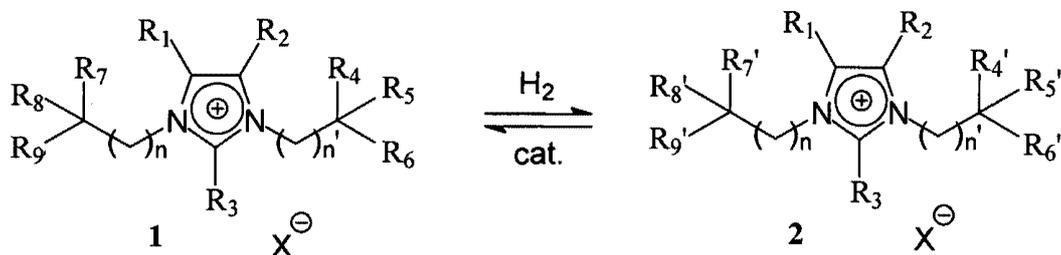
Descrição Detalhada da Invenção

O reservatório de hidrogênio descrito na presente invenção é inovador e visa preencher diversas lacunas encontradas no estado da técnica. A tecnologia aqui descrita é diferente das existentes, sendo muito mais segura e compacta, apresentando uma alta eficiência no armazenamento e na liberação do hidrogênio. O reservatório de hidrogênio ora proposto é molecular e baseado em líquidos iônicos, sendo uma alternativa técnica factível para estocar hidrogênio.

Líquidos iônicos são também conhecidos como sais fundidos e são constituídos de sais derivados de cátions tetra-alquil amônio ou fosfônio, ou, mais freqüentemente, de cátions hetero-aromáticos, associados a ânions, como, por exemplo, BF₄, PF₆, CF₃SO₃, (CF₃SO₂)₂N, CF₃CO₂. Os líquidos iônicos mais investigados e utilizados são aqueles baseados nos cátions 1,3-dialquil-imidazólio, e suas propriedades físico-químicas os qualificam como solventes "verdes" em diversos processos, como, por exemplo, extração/separação, síntese, catálise e eletroquímica. Eles são bastante estudados devido as suas excelentes propriedades, tais como: não inflamabilidade; pressão de vapor muito baixa; estabilidades térmica e química, portanto sendo mais favoráveis que os solventes usuais, são usualmente líquidos numa ampla faixa de temperatura (próxima à temperatura ambiente); viscosidade suficientemente baixa (<800cp a 20°C); serem solventes tipicamente não-coordenantes, podendo dissolver uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos; as solubilidades dependerem da natureza dos grupos alquila, ligados ao anel imidazólico, ou da natureza do ânion; e serem facilmente preparados a partir de reagentes comerciais e por meio de procedimentos sintéticos clássicos.

Na presente invenção, é demonstrado que estruturas moleculares resultantes da junção do cátion imidazólio com o anel do ciclo-hexano podem ser empregadas como reservatórios de hidrogênio que satisfazem os requisitos de pressão de vapor desprezível, alta densidade, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica elevada. O esquema desse sistema molecular com os sais **1** e **2** em ciclos reversíveis de hidrogenação e deshidrogenação é demonstrado a seguir:

Esquema 1



onde R_1, R_2, R_3 representam o hidrogênio e/ou grupos alquila e/ou arila; $R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ representam hidrogênio e/ou grupos arila; $R_4', R_5', R_6', R_7', R_8', R_9'$ representam hidrogênio e/ou grupos ciclo-alquila; X representa o $(CF_3SO_2)N$; n se encontra na faixa de 0 a 6 átomos de carbonos e n' se encontra na faixa de 1 a 6 átomos.

A presente invenção apresenta, especificamente:

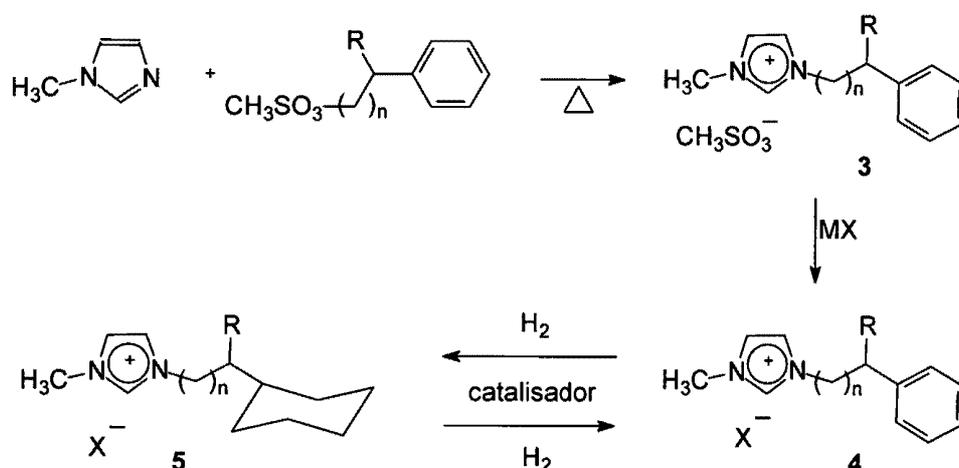
a) a obtenção de sais do tipo **1** e **2**, citados anteriormente, exemplificada por sais de 1-metil-3-[n-(aril-alquil)-(C_n)-alquileno] imidazólio **4** (onde o grupo aril-alquila corresponde a benzila ou di-fenil-metila e $0 \leq n \leq 2$) e dos correspondentes derivados hidrogenados **5** (conforme demonstrado no Esquema 2);

b) a aplicabilidade dos compostos do tipo **1** e **2** em ciclos reversíveis de hidrogenação / des-hidrogenação (conforme demonstrado no Esquema 1); e

c) o emprego dos compostos do tipo **2** como reservatórios de hidrogênio.

Esquema 2

São a seguir mostradas as etapas reacionais para a síntese dos sais de imidazólio **5**, portadores de estruturas do tipo ciclo-hexano.



A alquilação de 1-metil imidazol com metano-sulfonatos de n -(aril-alkil)- (C_n) -alquileno (onde o grupo aril-alkila corresponde a benzila ou di-fenil-metila e $0 \leq n \leq 2$) permite obter os metano-sulfonatos de 1-metil-3-[n -(aril-alkil)- (C_n) -alquileno] imidazólio **3** (onde o grupo alkila corresponde a benzila ou di-fenil-metila e $0 \leq n \leq 2$), que, por sua vez, são submetidos à reação de troca do ânion metano-sulfonato por BF_4 (tetrafluoroborato), PF_6 (hexafluorofosfato) e $(CF_3SO_2)_2N$ [bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato] por simples reação com os correspondentes sais alcalinos, fornecendo os compostos **4**. Os compostos preparados estão apresentados na Tabela 1, onde se encontram também algumas de suas propriedades físico-químicas. Os compostos **4** são sólidos cristalinos com alta estabilidade térmica (começam a decompor acima de 284 °C).

Os compostos **4** foram submetidos à reações de hidrogenação na presença de catalisadores de metais nobres comercialmente disponíveis, como Rh/C (5%) e Pd/C (5%), visando obter os correspondentes sais de imidazólio com grupos ciclo-hexila **5**. Os sais contendo uma unidade benzílica **4a**, **4b** e **4d** não são estáveis sob as condições das reações de hidrogenação, decompondo-se a uma mistura de produtos. O mesmo foi observado com o sal de imidazólio **4c**, associado ao ânion PF_6 . Entretanto, os sais contendo um ou dois grupos espaçadores CH_2 ($n=1$ ou 2) e associados ao ânion $(CF_3SO_2)_2N$ **4e-g** são estáveis e fornecem quantitativamente os correspondentes produtos

hidrogenados **5a-c**, sob as seguintes condições reacionais: 100h; catalisador de Rh ou Pd; temperatura entre 70-90°C; pressão entre 30-50atm de hidrogênio, conforme Figura 1.

5 **Tabela 1.** Propriedades físico-químicas dos sais de imidazólio **3, 4 e 5**.

Sal	X	n	R	pf (°C)	Td (°C)	d (g/cm ³)	Tg (°C)	Tc (°C)
3a	MeSO ₃	0	H	86.0	284.9	1.49	-	-
3b	MeSO ₃	1	H	46.1	288.5	1.50	25.3	-
3c	MeSO ₃	2	H	53.8	292.5	1.44	20.7	-
3d	MeSO ₃	1	Ph	57.8	296.3	1.52	27.8	-
4a	BF ₄	0	H	-	324.7	1.33 ^a	40.5	-
4b	PF ₆	0	H	135.3	318.8	1.44 ^a	-	-
4c	PF ₆	2	H	52.8	301.0	1.44 ^a	-	20.2
4d	N(Tf) ₂	0	H	-	320.8	1.49	-	-
4e	N(Tf) ₂	1	H	40.6	329.5	1.47 ^b	56.2	-
4f	N(Tf) ₂	2	H	50.2	350.6	1.46 ^b	59.1	-5.5
4g	N(Tf) ₂	1	Ph	57.1	336.4	1.48 ^b	60.3	-6.7
5a	N(Tf) ₂	1	H	52.8	331.8	1.42 ^b	50.7	-
5b	N(Tf) ₂	2	H	-	344.2	1.39	11.5	-
5c	N(Tf) ₂	1	Cy	61.3	339.2	1.43 ^b	22.7	-
							49.7	-

[a] composto sólido, densidade do líquido no ponto de fusão;

[b] o composto solidificou após ser mantido a -25°C.

10 Os catalisadores testados nas reações de des-hidrogenação dos sais **5b**
 e **5c** foram Rh/C (5%), Pt(alumina), Pd-Ru/C (1 e 5%) e Pd/C (5%), sendo que
 este último demonstrou ser o mais eficaz na produção de hidrogênio. Os
 experimentos de des-hidrogenação foram conduzidos num reator em U
 contendo os sais e o catalisador e conectado a um detector de condutividade
 15 térmica, aquecendo-se a mistura reacional a uma taxa de 1 °C / min.

Os resultados obtidos utilizando-se o catalisador de Pd/C (5%) podem ser visualizados na Figura 2. A condução da reação de des-hidrogenação sob atmosfera inerte é de fundamental importância para evitar decomposição do sal. A geração de hidrogênio inicia-se para ambos compostos em cerca de 230 °C, atingindo a 300 °C a taxa de conversão de 60%, sem decomposição detectável por experimentos de RMN-¹H e RMN-¹³C. Após o tempo de 50 minutos, a produção de hidrogênio decresce, provavelmente devido à separação do catalisador da fase orgânica. Somente a temperaturas superiores a 310 °C observa-se o início da decomposição da mistura reacional. Os sais **4f** e **4g** resultantes do processo de des-hidrogenação podem facilmente ser hidrogenados de retorno a, respectivamente, **5b** e **5c**, fechando um ciclo de hidrogenação / des-hidrogenação.

Demonstrou-se assim que a combinação dos sais de imidazólio **4f** e **4g** com o catalisador clássico Pd/C (5%) podem adicionar, respectivamente e reversivelmente, 6 e 12 átomos de hidrogênio (2,2% em massa de hidrogênio para **5c** e 1,2% em massa de hidrogênio para **5b**), constituindo-se em materiais alternativos para dispositivos de estocagem química de hidrogênio. O tempo necessário para as reações de hidrogenação (100 horas) e as temperaturas necessárias para promover as des-hidrogenações (230-300 °C) são altos, não condutivos a aplicações práticas imediatas. Entretanto, o processo foi testado somente com catalisadores heterogêneos clássicos comercialmente disponíveis, podendo-se prever que catalisadores mais eficientes possam ser aplicados. Deve-se, entretanto, ressaltar que o sal **5c** contém incorporados, à temperatura e à pressão ambiente, cerca de 30 g.L⁻¹ de hidrogênio. Este valor é o dobro do que se obtém na prática industrial de compressão de hidrogênio (15 g.L⁻¹ a 350 atm.).

Testou-se também neste processo de hidrogenação / des-hidrogenação o desempenho de nanopartículas de irídio preparadas em líquidos iônicos. A reação de hidrogenação de **4f** pôde, surpreendentemente, ser executada a 75 °C e a 5 atm de hidrogênio, rendendo o correspondente sal hidrogenado **5b**

com 75% de rendimento. Este último regenerou o sal **4f** quando aquecido com Ir(0) coloidal a 230-300 °C por 50 minutos, com 60% de rendimento.

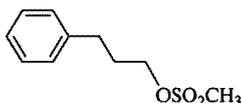
Em suma, sais do tipo bis-(trifluorometano-sulfonil) imidatos de 1-metil-3-[n-(aril-alquil)-(C_n)-alquilenos] imidazólio **4** (n= 1 ou 2; 2 ou 3 C espaçadores entre o(s) anel(is) aromático(s) e o anel imidazólico) demonstraram ser materiais capazes de estocar quimicamente quantidade significativa de hidrogênio, que pode ser recuperado por simples aquecimento dos derivados hidrogenados do tipo **5** com catalisadores adequados.

Os exemplos a seguir têm o objetivo de ilustrar e detalhar melhor a presente invenção.

Exemplos

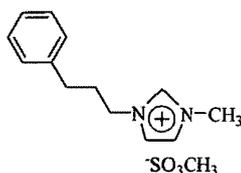
1) Exemplos de síntese

Exemplo 1.1. Metano-sulfonato de 3-fenilpropila



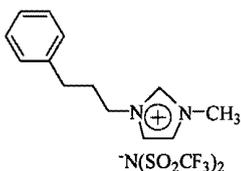
Adicionou-se, sob agitação, 3-fenil-propanol (13.62 g, 100 mmol) a uma solução de 60 mL de diclorometano e 21 mL de trietilamina. Resfriou-se a solução resultante a 0°C e adicionou-se lentamente cloreto de metano-sulfonila (7.9 mL, 100 mmol). Em seguida, retirou-se o banho e deixou-se a reação sob agitação por mais 2 horas. Adicionou-se água (50 mL), separaram-se as fases, lavou-se a fase orgânica com água deionizada (2 x 50 mL), evaporou-se o solvente e secou-se o produto sob vácuo. Rendimento: (19.47 g, 91%). IR (filme): 3030, 2940, 1605, 1498, 1455, 1357, 1174, 976, 803, 701 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ(ppm): 7.29-7.16 (m, 5H), 4.25 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.98 (s, 3H), 2.74 (t aparente, J = 7.4 Hz, 2H), 2.10-2.00 (m, 2H). ¹³C RMN (CDCl₃) δ(ppm): 144.2, 133.1, 129.2, 128.8, 127.9, 122.7, 121.5, 51.9, 39.4, 35.3, 10.1.

Exemplo 1.2. Metano-sulfonato de 1-metil-3-(3-fenil-propil) imidazólio **3c**



Adicionou-se metano-sulfonato de 3-fenilpropila (19.5 g, 91 mmol) a 1-metil-imidazol (7.5 g, 91 mmol) e conservou-se a mistura sob agitação por 24 horas. Após este período de tempo lavou-se o produto bruto com acetato de etila (2 x10 mL) e secou-se o resíduo sob vácuo e aquecimento de 80 °C. Rendimento: (26.9 g, 99%). ESI-HRMS íon positivo: m/z 201.1372; calculado para $[C_{13}H_{17}N_2]^+$: m/z 201.1392. ESI-HRMS íon negativo: m/z 94.9834; calculado para $[CH_3SO_3]^-$: m/z 94.9803. IR (filme): 3130, 3038, 2890, 1611, 1592, 1483, 1437, 1123, 992, 804 cm^{-1} . 1H RMN ($CDCl_3$) δ (ppm): 9.77 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.40-7.14 (m, 5H), 4.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.96 (s, 3H), 2.69 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.22 (quinteto, $J = 7.4$ Hz, 2H). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ (ppm): 139.6, 137.6, 128.4, 128.0, 126.1, 123.5, 121.9, 49.1, 39.5, 32.0, 31.2

Exemplo 1.3. Bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-metil-3-(3-fenil-propil) imidazólio **4f**

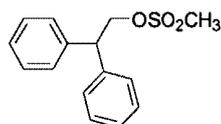


A uma solução de metano-sulfonato de 1-metil-3-(3-fenil-propil) imidazólio **3c** (26.9 g, 90 mmol) em água (80 mL), adicionou-se, sob agitação, $LiN(SO_2CF_3)_2$ (26.1 g, 91 mmol) e manteve-se mistura heterogênea resultante sob agitação por mais 2 h. Extraíu-se o produto com diclorometano (200 mL), lavou-se a solução orgânica com água deionizada (2 x 50 mL), evaporou-se o solvente e secou-se sob vácuo. Rendimento: (42.8g, 97%). ESI-HRMS íon positivo: m/z 201.1379; calculado para $[C_{13}H_{17}N_2]^+$: 201.1392. ESI-HRMS íon negativo: m/z 279.9160; calculado para $[C_2F_6NO_4S_2]^-$: 279.9173. IR(filme): 3137, 3015, 2948, 2865, 1609, 1588, 1461, 1339, 1222, 1103, 857, 779, 722,

581. ^1H RMN (acetona d_6) δ (ppm): 8.98 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.32-7.16 (m, 5H), 4.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.02 (s, 3H), 2.74 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.31 (quinteto, $J = 7.4$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (acetona d_6) δ (ppm): 141.5, 137.6, 129.5, 127.2, 124.9, 123.5, 123.3, 119.0, 50.3, 36.8, 33.1, 32.4.

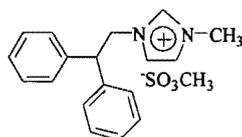
5

Exemplo 1.4. Metano-sulfonato de 2,2-difenil-etila



Adicionou-se, sob agitação, 2,2-difenil-etanol (6.92g, 32.6mmol) a uma solução de 60 mL de diclorometano e 7 mL de trietilamina. Resfriou-se a solução resultante a 0°C e adicionou-se lentamente cloreto de metano-sulfonila (2.6 mL, 32.6 mmol). Em seguida, retirou-se o banho e deixou-se a reação sob agitação por mais 2 horas. Adicionou-se água (30 mL), separaram-se as fases, lavou-se a fase orgânica com água deionizada (2 x 30 mL), evaporou-se o solvente e secou-se o produto sob vácuo. Rendimento: (8.69g, 91%). Ponto de Fusão= $56-57^\circ\text{C}$. IR (filme): 3004, 2964, 2939, 1508, 1419, 1174, 956, 816, 802, 761 cm^{-1} . ^1H RMN (acetona d_6) δ (ppm): 7.41-7.21 (m, 10H), 4.80 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 4.51 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 3.00 (s, 3H). ^{13}C RMN (acetona d_6) δ (ppm): 142.2, 130.1, 129.7, 128.5, 73.3, 51.8, 37.7.

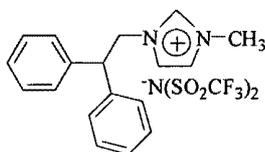
20 Exemplo 1.5. Metano-sulfonato de 1-metil-3-(2,2-difenil-etil) imidazólio 3d



Adicionou-se metano-sulfonato de 2,2-difenil-etila (8.69g, 29.6 mmol) a 1-metil-imidazol (2.43g, 29.6 mmol) e conservou-se a mistura sob agitação a 70°C por 72 horas. Após este período de tempo lavou-se o produto bruto com acetato de etila (2 x 4 mL) e secou-se o resíduo sob vácuo e aquecimento de 90°C . Rendimento (9.56g, 90%). ESI-HRMS íon positivo: m/z 263.1540; calculado para $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$: 263.1548. ESI-HRMS íon negativo: m/z 94.9803;

calculado para $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$: 94.9803. IR(filme):3142, 3061, 3006, 2964, 2933, 1706, 1363, 1192, 1057, 784, 561. ^1H RMN (CDCl_3) δ (ppm): 9.57 (s, 1H), 7.40-7.10 (m, 10H de grupos fenila e 2H imidazólicos), 4.89 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.60 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.75 (s, 3H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ (ppm): 139.4, 137.8, 128.8, 128.3, 123.3, 122.3, 53.2, 51.4, 39.6, 36.0, 34.9.

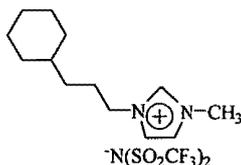
Exemplo 1.6. Bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-metil-3-(2,2-difenil-etil) imidazólio **4g**



A uma solução de metano-sulfonato de 1-metil-3-(2,2-difenil-etil) imidazólio **3d** (9.56g, 26.64mmol) em água (20 mL), adicionou-se, sob agitação, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (7.64g, 26.64 mmol) e manteve-se mistura heterogênea resultante sob agitação por mais 2 h. Extraiu-se o produto com diclorometano (100 mL), lavou-se a solução orgânica com água deionizada (2 x 50 mL), evaporou-se o solvente e secou-se sob vácuo e aquecimento de 70 °C. Rendimento: (14.6g, 98%). ESI-HRMS íon positivo: m/z 263.1537; calculado para $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$: 263.1548. ESI-HRMS íon negativo: m/z 279.9167; calculado para $[\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^-$: 279.9173. IR (filme): 3150, 3120, 3096, 3031, 2963, 1566, 1494, 1454, 1360, 1193, 1138, 1052, 708, 613 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3) δ (ppm): 8.44 (s largo, 1H), 7.32-7.03 (m, 10H), 7.06 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 4.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.42 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H) 3.72 (s, 3H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ (ppm): 139.1, 136.3, 129.2, 127.8, 127.6, 123.1, 122.5, 121.9, 117.6, 113.4, 53.9, 51.7, 36.1.

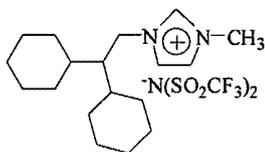
2. Exemplos de reações de hidrogenação

Exemplo 2.1. Bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-metil-3-[3-(ciclo-hexil)-propil] imidazólio **5b**



A uma amostra de bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-metil-3-(3-fenil-propil) imidazólio **4f** (9.6 g, 20 mmol) adicionou-se, sob argônio, o catalisador Pd/C 5% (0.4 g, 0.2 mmol). Aqueceu-se a mistura reacional sob vácuo num reator de aço a 70 °C por 10 minutos. Posteriormente admitiu-se 50 atm. de H₂ ao reator e a mistura foi agitada com 800 rpm a 70 °C por 104 h. Adicionou-se diclorometano (250 mL) e filtrou-se a solução resultante numa coluna contendo 3 camadas, respectivamente, celite/alumina/celite. Evaporou-se o diclorometano e secou-se o produto **5b** sob vácuo. Rendimento: (9.5g, 97 %). ESI-HRMS íon positivo: *m/z* 207.1857; calculado para [C₁₃H₂₃N₂]⁺: 207.1861. ESI-HRMS íon negativo: *m/z* 279.9169; calculado para [C₂F₆NO₄S₂]⁻: 279.9173. IR (filme): 3136, 2877, 1536, 1460, 1406, 1221, 1154, 1098, 757 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ(ppm): 8.72 (s largo, 1H), 7.34 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.32 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 4.14 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 1.91-1.66 (m, 6H), 1.27-1.04 (m, 4H), 0.92-0.81 (m, 3H). ¹³C RMN (CDCl₃) δ(ppm): 135.9, 123.7, 122.2, 50.4, 36.9, 36.2, 33.5, 33.5, 32.9, 27.4, 26.4, 26.1.

Exemplo 2.2. Bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-metil-3-[2,2-di(ciclohexil)-etil] imidazólio **5c**



A uma amostra de bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-metil-3-(2,2-difenil-etil) imidazólio **4g** (10.3 g, 19 mmol) adicionou-se, sob argônio, o catalisador Pd/C 5% (0.4 g, 0.2 mmol). Aqueceu-se a mistura reacional sob vácuo num reator de aço a 70 °C por 10 minutos. Posteriormente admitiu-se 50 atm. de H₂ ao reator e a mistura foi agitada com 800 rpm a 70 °C por 104 h. Adicionou-se diclorometano (250 mL) e filtrou-se a solução resultante numa

coluna contendo 3 camadas, respectivamente, celite/alumina/celite. Evaporou-se o diclorometano e secou-se o produto **5c** sob vácuo. Rendimento (9.9 g, 94%). ESI-HRMS íon positivo: m/z 275.2480; calculado para $[C_{18}H_{31}N_2]^+$: 275.2487. ESI-HRMS íon negativo: m/z 279.9158; calculado para $[C_2F_6NO_4S_2]^-$: 279.9173. IR (filme): 3153, 3119, 2927, 2853, 1349, 1191, 1136, 1057, 616 cm^{-1} . 1H RMN (acetona d_6) δ (ppm): 9.14 (s largo, 1H), 7.82 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.75 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 4.39 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.07 (s, 3H), 1.80-1.11 (m, 23H). ^{13}C RMN (acetona d_6) δ (ppm): 138.3, 130.14, 129.91, 128.7, 125.5, 124.5, 123.7, 119.4, 51.4, 50.6, 39.6, 37.4, 32.6, 31.4, 28.1, 27.9, 27.7, 27.6.

3. Exemplo de reações de des-hidrogenação (método geral)

Os experimentos de des-hidrogenação foram executados com os sais **5b** e **5c**, respectivamente, misturados com catalisador Pd/C (5%). A proporção em massa de sal / catalisador foi de 100:1. A mistura reacional, contida num reator em forma de U conectado a um detector de condutividade térmica, foi purgada com argônio à razão de 25mL/min e foi aquecida, partindo de uma temperatura inicial igual à temperatura ambiente até uma temperatura final de 300°C, a uma taxa de 1°C/min. O reator foi mantido nesta temperatura final por mais 20min.

Os versados na arte apreciarão que as estruturas moleculares resultantes da junção do cátion imidazólico com o anel do ciclo-hexano podem ser vantajosamente empregadas como reservatórios de hidrogênio, satisfazendo todos os requisitos de pressão de vapor desprezível, alta densidade, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica, além de apresentar um baixo custo de processo.

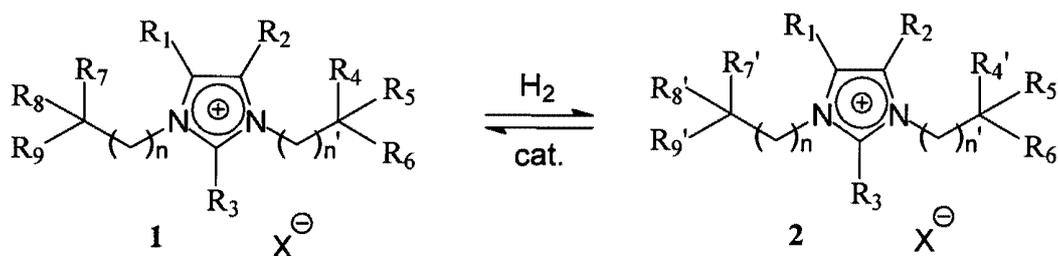
Os experimentos descritos na presente invenção devem ser compreendidos como exemplificativos, mas não restritivos, do escopo da invenção e das reivindicações anexas.

Reivindicações

Processo de Armazenamento Reversível de Hidrogênio em Reservatórios Moleculares Baseados em Líquidos Iônicos

5 1) Processo de armazenamento reversível de hidrogênio **caracterizado por** compreender o uso de líquidos iônicos em ciclos reversíveis de hidrogenação e des-hidrogenação, na presença de catalisador de metal nobre.

 2) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os referidos líquidos iônicos compreendem estruturas moleculares
10 resultantes da combinação do cátion imidazólico com o anel do ciclo-hexano, de fórmulas 1 e/ou 2:



onde R₁, R₂, R₃ representam o hidrogênio e/ou grupos alquila e/ou arila; R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ representam hidrogênio e/ou grupos arila; R₄' , R₅' , R₆' , R₇' , R₈' , R₉'
15 representam hidrogênio e/ou grupos ciclo-alquila; X representa (CF₃SO₂)N; n se encontra na faixa de 0 a 6 átomos de carbonos e n' se encontra na faixa de 1 a 6 átomos.

 3) Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo fato de** que o referido catalisador é Rh, Pd ou combinações dos mesmos.

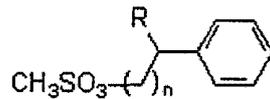
20 4) Processo, de acordo com qualquer reivindicação anterior, **caracterizado pelo fato de** que a reação é conduzida em temperatura na faixa entre 70 e 90°C.

 5) Processo, de acordo com qualquer reivindicação anterior, **caracterizado pelo fato de** que a reação é conduzida em pressão na faixa
25 entre 30 e 50atm de hidrogênio.

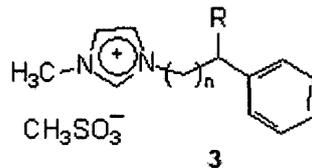
 6) Processo, de acordo com qualquer reivindicação anterior, **caracterizado pelo fato de** proporcionar condições de pressão de vapor

desprezível, alta densidade, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica elevada.

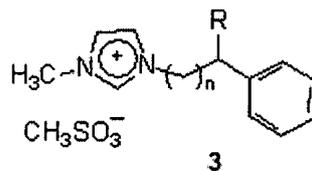
7) Processo para a obtenção de reservatório molecular de hidrogênio **caracterizado pelo fato de compreender pelo menos uma etapa de alquilação** de 1-alkil-imidazol, preferencialmente 1-metil-imidazol, com metano-sulfonatos de n-(aril-alkil)-(C_n)-alquilenos de fórmula :



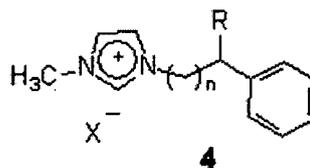
onde o grupo R é aril-alkila correspondente a benzila ou di-fenil-metila e $0 \leq n \leq 2$, de forma a obter, sob aquecimento, metano-sulfonatos de 1-metil-3-[n-(aril-alkil)-(C_n)-alquilenos] imidazólio de fórmula 3:



8) Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender a etapa de reação do composto de fórmula 3:**

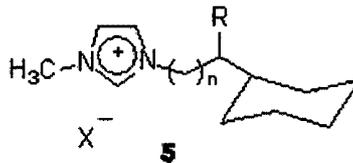


em reação de troca do ânion metano-sulfonato por BF₄ (tetrafluoroborato), PF₆ (hexafluorofosfato) e (CF₃SO₂)₂N [bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato] por simples reação com os correspondentes sais alcalinos, fornecendo um composto de fórmula 4:



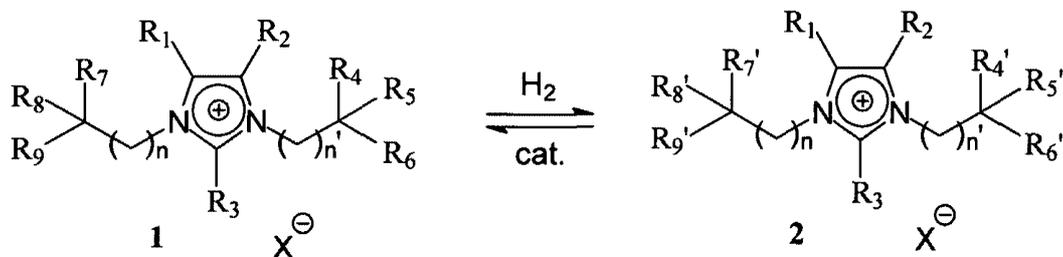
onde R e n são como definido na reivindicação 7 e X representa $(CF_3SO_2)N$.

- 9) Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de** adicionalmente compreender uma reação de hidrogenação na presença de catalisador de metal nobre, de forma a obter os correspondentes sais de imidazólio com grupos ciclo-hexila de fórmula **5**:



onde R, n e X são como definido na reivindicação 8.

- 10) Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo fato de** que o referido catalisador é Rh, Pd ou combinações dos mesmos.
- 11) Processo, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, **caracterizado pelo fato de** que a reação é conduzida em temperatura na faixa entre 70 e 90°C.
- 12) Processo, de acordo com as reivindicações 9-11, **caracterizado pelo fato de** que a reação é conduzida em pressão na faixa entre 30 e 50atm de hidrogênio.
- 13) Reservatório molecular de hidrogênio **caracterizado por** compreender um líquido iônico capaz de atuar em ciclos reversíveis de hidrogenação e des-hidrogenação na presença de catalisador de metal nobre.
- 14) Reservatório, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pelo fato de que** o referido líquido iônico compreende moléculas de fórmulas **1** e/ou **2**:

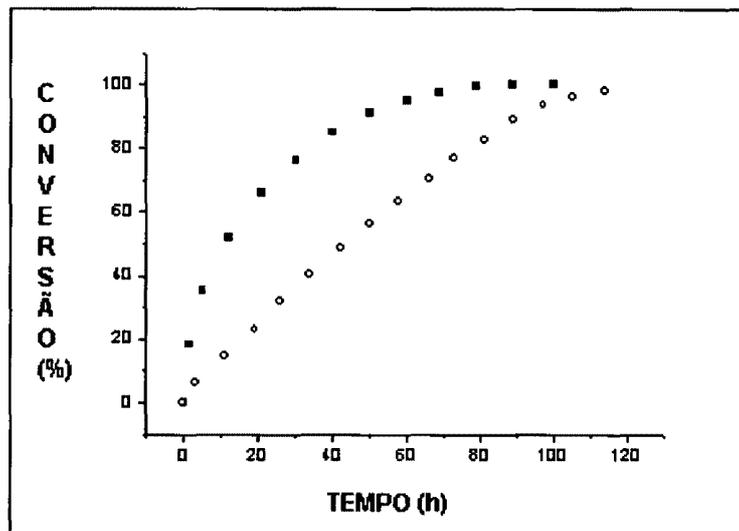


onde R_1, R_2, R_3 representam o hidrogênio e/ou grupos alquila e/ou arila; $R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ representam hidrogênio e/ou grupos arila; $R_4', R_5', R_6', R_7', R_8', R_9'$ representam hidrogênio e/ou grupos ciclo-alquila; X representa $(CF_3SO_2)N$; n se encontra na faixa de 0 a 6 átomos de carbonos e n' se encontra na faixa de 1 a 6 átomos.

Figuras

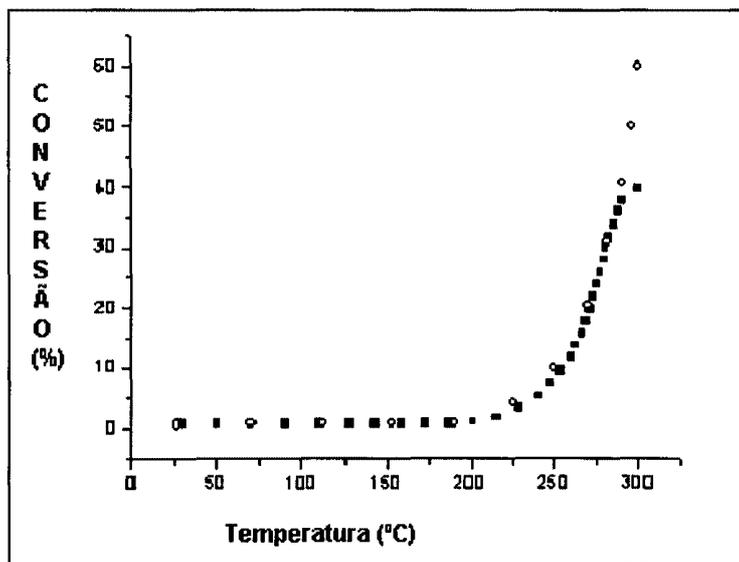
5

Figura 1



10

Figura 2



Resumo

Processo de Armazenamento Reversível de Hidrogênio em Reservatórios Moleculares Baseados em Líquidos Iônicos

5 A presente invenção descreve processos reversíveis de armazenamento de hidrogênio em líquidos iônicos. Em um aspecto preferencial, os líquidos iônicos são resultantes da junção do cátion imidazólico com o anel do ciclohexano, proporcionando estruturas moleculares capazes de estocar quantidades significativas de hidrogênio, sendo sua recuperação obtida por
10 simples aquecimento dos derivados hidrogenados em presença de catalisadores. O processo da invenção é seguro, limpo e econômico, além de satisfazer os requisitos de pressão de vapor desprezível, densidade alta, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica alta.