



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020027071-0 A2



(22) Data do Depósito: 30/12/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 12/07/2022

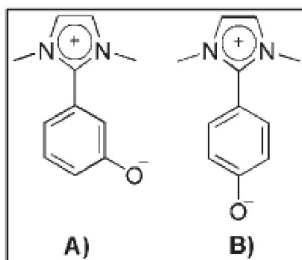
(54) **Título:** PROCESSO DE SÍNTESE DE BASES ZWITTERIÔNICAS, BASES ZWITTERIÔNICAS, PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> E USO

(51) **Int. Cl.:** B01D 53/14; B01D 53/62; C01B 32/50; B01J 20/22.

(71) **Depositante(es):** PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS.

(72) **Inventor(es):** JAILTON FERREIRA DO NASCIMENTO; JAIRTON DUPONT; SONIA MARIA CABRAL DE MENEZES; FRANCISCO PAULO DOS SANTOS; GRACIANE MARIN; GUILHERME DE LEMOS PINTO AYDOS; GÜNTER EBELING.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE SÍNTESE DE BASES ZWITTERIÔNICAS, BASES ZWITTERIÔNICAS, PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> E USO. A presente invenção trata de um processo de captura de CO<sub>2</sub> em larga escala utilizando soluções aquosas de bases zwitteriônicas, através do contato de uma corrente gasosa contendo um ou mais gases ácidos com tais soluções. Os sais internos obtidos na presente invenção apresentam a vantagem de não serem voláteis, serem menos suscetíveis à decomposição química e térmica e além de apresentam menor entalpia de absorção. A presente invenção pode ser aplicada em diversos segmentos industriais, tais como no setor energético para captura de CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão, no setor químico para remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas de processos catalíticos nos quais o CO<sub>2</sub> pode envenenar os catalisadores e, especialmente, no setor de óleo e gás para a purificação do gás natural.



## **“PROCESSO DE SÍNTESE DE BASES ZWITTERIÔNICAS, BASES ZWITTERIÔNICAS, PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> E USO”**

### **Campo da Invenção**

**[001]** A presente invenção trata de processos cíclicos de sorção/dessorção para a captura ou purificação de correntes gasosas contendo gases ácidos utilizando soluções de sais orgânicos, aqui denominados bases zwitteriônicas, com aplicação na área energética, química e de petróleo e gás visando minimizar os principais inconvenientes intrínsecos nos processos de captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em larga escala.

### **Descrição do Estado da Técnica**

**[002]** Os processos de captura de gases ácidos, tais como, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) são empregados em diversos segmentos industriais tanto por razões ambientais, quanto por razões econômicas, pois são utilizados, por exemplo, para a obtenção de produtos de maior valor agregado ou para a purificação das correntes gasosa de alimentação de reatores catalíticos. Estes processos são especialmente importantes na indústria de óleo e gás, onde são utilizados para a remoção de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>S das correntes de gás natural oriundas das plantas de extração de petróleo.

**[003]** Uma das tecnologias amplamente difundidas para a separação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S decorrentes de gás natural se baseia na absorção reversível destes gases utilizando soluções aquosas de etanolaminas como, por exemplo, a metildietanolamina (MDEA). A utilização de aminas, embora eficaz, apresenta alguns problemas intrínsecos, sendo os principais deles relacionados à volatilidade destes compostos que ocasiona perdas de massa do agente absorvente durante o processo, à relativa elevada entalpia de absorção e à sua gradual decomposição térmica e química para a formação, por exemplo, de carbamatos. Estes inconvenientes motivaram a pesquisa de novos compostos

para substituir as aminas tanto em novas plantas quanto em plantas já existentes de captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

**[004]** A principal estratégia estudada para aumentar a estabilidade química e térmica, eliminar a perda de massa por evaporação e reduzir a entalpia de absorção dos processos de captura de gases ácidos tem sido a utilização de compostos iônicos e suas soluções. É crescente o número de publicações que reportam a utilização de líquidos iônicos (LIs), de soluções de líquidos iônicos ou de soluções de sais orgânicos em processos de absorção de CO<sub>2</sub>.

**[005]** Em um dos primeiros estudos que demonstrou a solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos, BLANCHARD, L. A. *et al.* "Processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>", *Nature*, v. 399, p. 28-29, 1999 reportaram frações molares de até 0,72 mols de CO<sub>2</sub> para cada mol de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIm·PF<sub>6</sub>) sob pressões de 83 bar. Desde então, inúmeras publicações têm demonstrado que o CO<sub>2</sub> é notadamente solúvel em LIs baseados em cátions imidazólios conforme descrito nas referências de ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. "Gas solubilities in 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate", *Ionic Liquids*, p.260-269, 2002; Cadena, C., *et al.* "Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids?", *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, p. 5300-5308, 2004; BARA, J.E. *et al.* "Room-temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO<sub>2</sub> capture", *Accounts of Chemical Research*, v.43, p. 152-159, 2010; HASIB-UR-RAHMAN, M. *et al.* "Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture - Development and progress", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v.49, p. 313-322, 2010; BRENNECKE, J.F.; GURKAN, B. E. "Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture and Emission Reduction", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, p. 3459-3464, 2010; SHARMA, P. *et al.* "Effects of anions on absorption capacity of carbon dioxide in acid functionalized ionic liquids", *Fuel Processing Technology*, v.100, p. 55-62, 2012; ZHANG, X. *et al.* "Carbon capture with ionic liquids: overview and progress", *Energy & Environmental Science*, v. 5, p. 6668-6681, 2012. A absorção de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos pode ocorrer tanto por fisissorção

quanto por quimissorção, ou pela combinação destas. A absorção física, ou solubilidade do gás, é influenciada por uma série de fatores como, por exemplo, o volume livre, o tamanho do contra-íon, a força das interações cátion-ânion, a pressão, a temperatura e mudanças estruturais no par iônico. A quimissorção é, normalmente, influenciada pela basicidade do sal e leva à captura de CO<sub>2</sub> pela formação de espécies tais como o bicarbonato e o carbamato. Portanto, quando se utiliza líquidos iônicos ou sais orgânicos funcionalizados com grupamentos básicos espera-se combinar os efeitos da absorção física e química.

**[006]** Em recente revisão bibliográfica, CUI, G. *et al.*, “Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture”, *Chemical Society Reviews*, v. 45, p. 4307-4339, 2016 relatam a existência de, pelo menos, 77 diferentes líquidos iônicos amino-funcionalizados, 102 líquidos iônicos livres do grupamento amina (incluindo aqueles que utilizam o ânion fenolato) e 55 líquidos iônicos com múltiplos sítios ativos que foram empregados captura de CO<sub>2</sub>. Embora estes líquidos iônicos apresentem propriedades interessantes, até o momento não existe comprovação da viabilidade industrial destes compostos, devido diversos fatores como, por exemplo, elevada viscosidade, complexidade dos processos de síntese incompatibilidade com água.

**[007]** No caso específico dos líquidos iônicos amino-funcionalizados, a vantagem em relação às alcanolaminas está relacionada apenas à baixa volatilidade destes compostos. Esta vantagem não é suficiente para compensar as desvantagens relacionadas à sua elevada viscosidade e ao custo, principalmente porque, como apresentam mesmo grupo funcional, não representam ganhos de estabilidade térmica e química.

**[008]** Líquidos iônicos com grupos funcionais alternativos, especificamente o ânion fenolato, chamam atenção por eliminarem a decomposição via formação de carbamatos, porém, na presença de água ou de outra fonte de prótons o fenolato é convertido ao fenol, um composto volátil e tóxico, inviabilizando seu uso industrial.

**[009]** A alternativa para a utilização de grupamentos fenolato sem que ocorra formação de produtos voláteis é a utilização de sais internos. No estudo de Sakai, T. *et al.* “Bifunctional organocatalst for Activation of carbon dioxide and epoxi to produce cyclic carbonate: betaíne as a new catalytic Motif”, *Organic Letters*, v. 12, p. 5728-5731, foram reportados sais internos contendo o ânion fenolato associado covalentemente á cátions do tipo amônio quaternário. Tal estudo está focado na nucleofilicidade destes compostos para a formação de adutos com o CO<sub>2</sub> que são intermediários em reações de acoplamento de dióxido de carbono com epóxidos para formação de carbonatos cíclicos, não sendo investigada absorção de CO<sub>2</sub> em condições industriais com tais compostos.

**[0010]** Um método para remoção de CO<sub>2</sub> de gases de exaustão empregando líquidos iônicos associados aos ânions contendo grupos carboxilatos foi revelado pela patente US7527775B2. Mais recentemente, a patente US8721770 descreve o emprego de líquidos iônicos funcionalizados na captura de CO<sub>2</sub>. Embora promissora, a utilização de líquidos iônicos para a absorção de CO<sub>2</sub> tem como inconveniente a elevada viscosidade destes compostos que, na prática, dificultariam o bombeamento e o escoamento destes compostos nas tubulações industriais e prejudicariam a transferência de massa no líquido.

**[0011]** Uma evolução destas metodologias é a utilização de soluções, inclusive soluções aquosas, de líquidos iônicos e de outros sais orgânicos que apresentam menor viscosidade do que os líquidos iônicos puros e capacidade de captura semelhante ou até superior. Um dos métodos mais importantes na área da presente descoberta foi revelado na patente US8536371B2 que se refere à utilização de soluções aquosas de sais orgânicos amino funcionalizados para a captura de CO<sub>2</sub>.

**[0012]** Além disso, em 2017, SIMON, N. M. *et al.* “Carbon dioxide capture by aqueous ionic liquid solutions”, *ChemSusChem*, v. 10, p. 4927-4933, 2017 reportaram, por exemplo, a captura de CO<sub>2</sub> através de soluções aquosas de líquidos iônicos contendo cátions imidazólio associados aos ânions acetato e

imidazolato. Alguns outros exemplos de métodos de absorção de CO<sub>2</sub> por compostos iônicos são reportados nas referências US2005/0129598A1, US10086331B2, US2012/0063977A1, US2015/0314235A1, US2018/0179157A1 e WO2014/144523A3.

**[0013]** O documento BR122012033196A2 refere a um método para a absorção de CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa, preferencialmente um gás de exaustão de combustão que contém de 1 a 60% em volume de CO<sub>2</sub>, e também ao meio de absorção e um dispositivo para realizar o método, onde a absorção de CO<sub>2</sub> é realizada contatando uma mistura gasosa com um meio de absorção que compreende água e pelo menos uma amina. O método utiliza tensoativos zwitteriônicos para absorção de CO<sub>2</sub>, tais como betaínas, alquilglicinas, sultainas, anfopropionatos, anfoacetatos, óxidos de aminas terciárias e silicobetainas.

**[0014]** A patente US8741246B2 revela métodos para preparar composições no intuito de capturar compostos voláteis em estabelecimentos industriais geradoras de energia e comerciais de produção de gás natural. Mais especificamente, sistemas para a redução de compostos voláteis, em que o sistema compreende um imidazol N-funcionalizado e pode opcionalmente incluir uma amina. O método utiliza o imidazol N-funcionalizado não iônico sob condições neutras e cerca de 20% a 80% em peso do sistema solvente. Além disso, tal documento revela um processo de absorção de CO<sub>2</sub> e outros compostos voláteis, como o H<sub>2</sub>S, com a regeneração do imidazol N-funcionalizado através de aquecimento. No entanto, a utilização de compostos etanolaminas, embora eficaz, apresenta alguns problemas intrínsecos, sendo os principais deles relacionados à volatilidade destes compostos que ocasiona perdas de massa do agente absorvente durante o processo, à relativa elevada entalpia de absorção e à sua gradual decomposição térmica e química para a formação.

**[0015]** O documento US9586175B2 revela um processo para separar pelo menos uma porção de um gás ácido de uma mistura gasosa, compreendendo o

contato da mistura gasosa com um meio de absorção e/ou meio de adsorção, sendo realizada na presença de um catalisador ácido. O método de absorção e regeneração descritos utilizam substâncias zwitteriônicas fornecendo composições, dispositivos e aparelhos para a captura de gases ácidos, como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), de fluxos de gases de combustão, fluxos de gás de reforma, fluxos de gás natural ou outros fluxos de gás industriais.

**[0016]** O estudo de YEBEDRI, S. *et al* .“Characterizations of crystalline structure and catalytic activity of zwitterionic imidazole derivatives”, Journal of Molecular Structure, v. 1193, p.45-52, 2019 revela a síntese de um derivado de imidazol zwitteriônico e estudos de atividade de catecolase por complexos de cobre *in situ*. Tal estudo foca na caracterização da estrutura cristalina e sua atividade catalítica, não sendo utilizado em escala industrial na absorção de CO<sub>2</sub>.

**[0017]** Assim, nenhum documento do estado da técnica revela um processo para captura de CO<sub>2</sub> através de soluções de bases zwitteriônicas tal como aquele da presente invenção.

**[0018]** Com intuito de solucionar tais problemas desenvolveu-se a presente invenção, através da obtenção de uma família bastante específica de sais orgânicos, cujas soluções aquosas apresentam baixa viscosidade e capacidade de absorção molar semelhante aos absorventes convencionais, tais como o MDEA, com a vantagem de não serem voláteis, serem menos suscetíveis a decomposição química e térmica, bem como apresentarem menor entalpia de absorção. Tais características únicas os diferem dos exemplos supracitados ou de qualquer outro composto já utilizado para a captura de gases ácidos, especialmente, o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio.

**[0019]** A presente invenção resulta em vantagens econômicas quando comparada com processos tradicionais que utilizam MDEA, tais como, eliminação de custos correspondentes à evaporação da espécie absorvente já que as bases zwitteriônicas, assim como os seus ácidos conjugados, não são voláteis; a redução de cerca de 20% de energia requerida para os processos de

dessorção com soluções zwitteriônicas e os grupos funcionais dos zwitterions serem extremamente robustos.

**[0020]** Além disso, a invenção apresenta vantagens ambientais e de segurança que estão relacionadas a não volatilidade dos sais internos eliminando assim riscos de possíveis contaminações humanas e ambientais.

### **Descrição Resumida da Invenção**

**[0021]** A presente invenção trata da descoberta de uma família de sais internos com caráter básico cujas soluções são empregadas em processos cíclicos de captura de gases em larga escala, através do contato de uma corrente gasosa contendo um ou mais gases ácidos com tais soluções visando minimizar os principais inconvenientes intrínsecos nos processos de captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em larga escala.

**[0022]** Estes sais internos, ou bases zwitteriônicas, podem ser combinados com diferentes solventes, inclusive água, para e obtenção de soluções de baixa viscosidade que apresentam capacidade de absorção molar semelhante aos absorventes convencionais, tais como o MDEA, com a vantagem de não serem voláteis, serem menos suscetíveis à decomposição química e térmica e além de apresentam menor entalpia de absorção.

**[0023]** A presente invenção pode ser aplicada em diversos segmentos industriais, tais como no setor energético para captura de CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão, no setor químico para remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas de processos catalíticos nos quais o CO<sub>2</sub> pode envenenar os catalisadores e, especialmente, no setor de óleo e gás para a purificação do gás natural.

### **Breve Descrição dos Desenhos**

**[0024]** A presente invenção será descrita com mais detalhes a seguir, com referência às figuras em anexo que, de uma forma esquemática e não limitativa do escopo inventivo, representam exemplos de realização da mesma. Nos desenhos, têm-se:



- A Figura 1 ilustrando sais internos desenvolvidos: A) 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio e B) 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio;

- A Figura 2 ilustrando a primeira etapa da síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio (síntese do 1 metil-2(3-hidróxi-fenil)-imidazol);

- A Figura 3 ilustrando a segunda etapa da síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio (síntese do iodeto de 1,3 dimetil-2(3-hidróxi-fenil)-imidazólio);

- A Figura 4 ilustrando o espectro de ESI(+)MS do iodeto de 1,3-dimetil-2(3-hidróxi-fenil)-imidazólio precursor para a síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio, onde são representados no topo o espectro simulado e, abaixo, o espectro obtido experimentalmente;

- A Figura 5 ilustrando a terceira etapa da síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio (síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio);

- A Figura 6 ilustrando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio;

- A Figura 7 ilustrando o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio;

- A Figura 8 ilustrando o espectro de infravermelho do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio;

- A Figura 9 ilustrando a primeira etapa da síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio (síntese do 1-metil-2-(4-hidróxi-fenil)-imidazol);

- A Figura 10 ilustrando a segunda etapa da síntese sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio (síntese do iodeto de 1,3-dimetil-2-(4-hidróxi-fenil)-imidazólio);

- A Figura 11 ilustrando a terceira etapa da síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio (síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio);

- A Figura 12 ilustrando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio;

- A Figura 13 ilustrando o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ) sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio;

- A Figura 14 ilustrando o espectro de infravermelho do sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio;

- A Figura 15 ilustrando o aparato experimental para testes de sorção, onde estão representados: 401 – cilindro de  $\text{CO}_2$ ; 402 – reservatório de  $\text{CO}_2$  com pressão monitorada; 403 – válvula para controle de pressão no vaso de sorção; 404 – vaso de sorção encamisado; 405 – válvula de purga; 406 – gás de purga; 407 – banho termostático para controle da temperatura do processo; 408 – agitador magnético; 409 – registrador de pressão Field Logger; e 410 – computador para armazenamento e tratamento dos dados;

- A Figura 16 ilustrando os espectros de UV-VIS da solução aquosa do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio, solução após absorção e após dessorção;

- A Figura 17 ilustrando a reciclabilidade da solução aquosa de 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio, onde as condições reacionais são: 5 mL de solução com concentração de 1 M, temperatura de absorção de  $40^\circ\text{C}$  e pressão de 1,3 bar absoluto; temperatura de dessorção de  $100^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica; valores de absorção determinados através da queda de pressão em reservatório e expressos em mols  $\text{CO}_2$  por mols de absorvente; média representa valor médio de absorção dos ciclos 2 ao  $27 \pm$  desvio padrão.

- A Figura 18 ilustrando a reciclabilidade da solução aquosa de 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio, onde as condições reacionais são: 5 mL de solução com concentração de 1 M, temperatura de absorção de  $40^\circ\text{C}$  e pressão de 1,3 bar absoluto; temperatura de dessorção de  $100^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica; valores de absorção determinados através da queda de pressão em reservatório e expressos em mols  $\text{CO}_2$  por mols de absorvente; média representa valor médio de absorção dos ciclos 2 ao  $17 \pm$  desvio padrão;

- A Figura 19 ilustrando a reciclabilidade da solução aquosa comercial MDEA/Piperazina, onde as condições reacionais são: 5 mL de solução

MDEA/piperazina/água 40%:10%:50%, temperatura de absorção de 40°C e pressão de 1,3 bar absoluto; temperatura de dessorção de 100°C e pressão atmosférica; valores de absorção determinados através da queda de pressão em reservatório e expressos em mols CO<sub>2</sub> por mols de absorvente; média representa valor médio de absorção dos ciclos 1 ao 26 ± desvio padrão;

- A Figura 20 ilustrando o aparato experimental para estimação da entalpia de absorção, onde estão representados: 301 - cilindro de CO<sub>2</sub>; 302 – reservatório de CO<sub>2</sub> com pressão monitorada; 303 – válvula de admissão de CO<sub>2</sub> no vaso de sorção; 304 – vaso de sorção; 305 – transdutor de pressão para monitorar a pressão no reservatório de CO<sub>2</sub>; 306 – transdutor de pressão para monitorar a pressão do vaso de sorção; 307 – Field Logger registrador dos dados de pressão; 308 – computador para armazenamento e tratamento dos dados; 309 – banho termostático para controle da temperatura do sistema; 310 – câmara de equilíbrio isocórica; 311 – bomba de vácuo; e 312 – seringa para adição da solução sorvente ;

- A Figura 21 ilustrando o processo de absorção de gases ácidos utilizando bases zwitteriônicas, onde estão representados: 101 – alimentação gasosa; 102 – unidade de absorção operando a T<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>; 103 – corrente gasosa purificada; 104 – solução zwitteriônica rica em gases ácidos absorvidos; 105 – unidade de dessorção operando a T<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>; 106 – corrente gasosa rica em CO<sub>2</sub> e/ou outros gases ácidos; e 107 – solução zwitteriônica regenerada;

- A Figura 22 ilustrando a família de sais internos da presente invenção com efeito previsível para processos de captura de gases ácidos a partir da mera extrapolação direta do estado da técnica;

- A Figura 23 ilustrando o processo de síntese de bases zwitteriônicas da presente invenção;

- A Figura 24 ilustrando a família de sais internos obtidos pelo processo de síntese de bases zwitteriônicas da presente invenção;

- Figura 25 ilustrando os líquidos iônicos utilizados como solvente de fórmula geral  $A^+Z^-$  para preparação das soluções de bases zwitteriônicas da presente invenção;

- Figura 26 ilustrando uma modalidade de processo de absorção de gases ácidos utilizando bases zwitteriônicas para a purificação do gás natural, onde estão representados: 201 - alimentação gasosa; 202 – unidade de absorção  $T_1$ ,  $P_1$ ; 203 – corrente gasosa purificada; 204 – solução zwitteriônica rica em gases ácidos absorvidos; 205 – unidade de dessorção operando a  $T_2$ ,  $P_2$ ; 206 – corrente gasosa rica em  $CO_2$  e/ou outros gases ácidos; 207 – solução zwitteriônica regenerada; 208 – refulador; e 209 – trocador de calor .

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0025]** O processo de síntese de sais zwitteriônicos de acordo com a presente invenção é caracterizado por compreender três etapas bastante simples que ocorrem de forma sucessiva promovendo a reações entre seus componentes em fase líquida, na presença de solvente, sob agitação mecânica, sob pressão atmosférica e em temperaturas entre  $-10^\circ C$  e  $100^\circ C$ , tipicamente entre  $0^\circ C$  a  $70^\circ C$ .

a) Primeira etapa:

**[0026]** A primeira etapa é caracterizada por promover a reação entre um composto do tipo hidróxi-benzaldeído com uma amina primária de fórmula geral  $R_1-NH_2$  para a formação da correspondente imina, seguida da reação de ciclização desta imina, na presença de um sal de amônio e de um dialdeído vicinal, para a obtenção de um composto do tipo 2-(hidróxi-fenil)-imidazol, conforme Etapa 1 - Figura 23.

**[0027]** A primeira etapa é caracterizada por ocorrer em temperaturas que podem variar entre  $-10^\circ C$  e  $80^\circ C$ , tipicamente  $0^\circ C$  a  $40^\circ C$  e tempos reacionais entre 10 minutos e 24 horas, tipicamente 24 horas.

**[0028]** A primeira etapa é caracterizada por o produto reacional do tipo 2-(hidróxi-fenil)-imidazol ser purificado por técnicas simples de precipitação,

cristalização e/ou filtração seguidas, ou não, de lavagem e/ou evaporação do solvente.

**[0029]** O composto do tipo hidróxi-benzaldeído é caracterizado por conter, em seu anel aromático, pelo menos um grupamento hidroxila e os demais substituintes do anel benzênico serem hidrogênio, grupamentos alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos, haletos, fenila ou grupamento alquila ou contendo entre 1 e 10 carbonos sendo utilizado tipicamente o 3-hidróxi-benzaldeído e o 4-hidróxi-benzaldeído.

**[0030]** A amina primária de fórmula geral  $R_1-NH_2$  é caracterizada pelo radical  $R_1$  compreender um grupamento ou alquil, aril, alquiléter ou alquilálcool contendo entre 1 e 10 carbonos, tipicamente metilamina, e por ser utilizada na proporção de 0,5 a 2 equivalentes em relação ao benzaldeído, tipicamente 1,05 equivalentes.

**[0031]** O sal de amônio é caracterizado por possuir fórmula geral  $(NH_4)_nY$ , onde, Y compreende os ânions brometo, cloreto, sulfato, acetato, carbonato e bicarbonato; n tem valor de 1 ou 2 e, por este sal ser utilizado na proporção de 0,3 a 2 equivalentes em relação ao benzaldeído, tipicamente 0,75 equivalentes.

**[0032]** O dialdeído é caracterizado por ser tipicamente o glioxal podendo, também, ser os análogos do glioxal com substituintes alquila, arila, alquiléter ou alquilálcool contendo 1 a 10 carbonos e por ser utilizado na proporção de 0,5 a 2 equivalentes em relação ao benzaldeído, tipicamente 1 equivalente.

**[0033]** O solvente utilizado na primeira etapa compreende a água, a acetonitrila, o acetato de etila, os álcoois alifáticos contendo de 1 a 10 carbonos na cadeia alquílica ou a mistura destes em qualquer proporção na quantidade de 1 vez a 100 vezes a massa de benzaldeído, tipicamente 10 vezes.

**[0034]** A purificação dos produtos reacionais da primeira etapa é caracterizada por utilizar água, acetonitrila, acetato de etila, os álcoois alifáticos contendo de 1 a 10 carbonos na cadeia alquílica ou a mistura destes em proporções adequadas para, sob em temperaturas de  $-10^{\circ}C$  a  $30^{\circ}C$ , tipicamente  $0^{\circ}C$ , ser realizada a precipitação ou cristalização dos compostos do tipo 2-

(hidróxi-fenil)-imidazol seguida retirada do solvente por filtração ou simples decantação sendo recomendada a lavagem do produto com o mesmo solvente e a evaporação do solvente residual sob pressão reduzida.

b) Segunda etapa:

**[0035]** A segunda etapa é caracterizada por promover a reação de N-alquilação entre o composto do tipo 2-(hidróxi-fenil)-imidazol obtido na etapa anterior e um agente alquilante de fórmula geral R9-X para a formação de um sal de 2-(hidróxi-fenil)-imidazólio, na presença de solvente, conforme Etapa 2 - Figura 23.

**[0036]** A segunda etapa é caracterizada por ocorrer em temperaturas que podem variar entre 40°C e 100°C, tipicamente 70°C, e tempos reacionais entre 10 minutos e 24 horas, tipicamente 1 hora.

**[0037]** A segunda etapa é caracterizada por o produto reacional do tipo sal de 2-(hidróxi-fenil)-imidazólio precipitar a medida que é formado e ser removido da mistura reacional por filtração ou decantação seguida de lavagem e evaporação do solvente residual sob pressão reduzida.

**[0038]** O agente alquilante de fórmula geral R9-X é caracterizado por R9 compreender um grupamento alqui, arilalquil, alquiléter ou alquilálcool contendo entre 1 e 10 carbonos e, o grupamento X compreender o grupamento haleto, alquilsulfonato e alquilsulfato em que o grupamento alquila tem entre 1 e 5 carbonos, tipicamente iodometano ou cloreto de metanosulfonila.

**[0039]** O solvente utilizado na segunda etapa compreende a água, a acetonitrila, o acetato de etila, os álcoois alifáticos contendo de 1 a 10 carbonos na cadeia alquílica ou a mistura destes em proporção adequadas na quantidade de 1 vez a 20 vezes a massa do composto do tipo 2-(hidróxi-fenil)-imidazol, tipicamente 5 vezes.

c) Terceira etapa:

**[0040]** A terceira etapa é caracterizada por promover a desprotonação do grupamento OH fenólico do sal de 2-(hidróxi-fenil)-imidazólio, obtido na etapa anterior, através da reação de uma solução aquosa deste componente com uma

resina de troca iônica fortemente básica, o que resulta na formação do sal interno ou zwitteriônico do tipo 2-(óxi-fenil)-imidazólio, conforme Etapa 3 – Figura 23.

**[0041]** A terceira etapa também é caracterizada por a reação entre o sal de 2-(hidróxi-fenil)-imidazólio e a resina de troca iônica ocorrer por simples mistura e agitação destes componentes por períodos de até 60 minutos, tipicamente 10 minutos, ou pela passagem de uma solução do sal de 2-(hidróxi-fenil)-imidazólio por uma coluna de leito fixo ou fluidizado de resina sob temperaturas entre 10°C e 80°C, tipicamente 30°C

**[0042]** Mais ainda, a terceira etapa é caracterizada por a solução aquosa contendo o produto ser separada da resina iônica por filtração ou simples decantação e o produto reacional, sal interno do tipo 2-(óxi-fenil)-imidazólio, ser isolado pela simples evaporação da solvente sob pressão reduzida e temperaturas entre 10°C e 80°C, tipicamente 40°C.

**[0043]** As bases zwitteriônicas obtidas no processo de síntese aqui revelado têm como principal característica estrutural a presença de um cátion imidazólio covalentemente ligado, através do carbono C-2, a um grupamento óxi-fenil, tendo como possíveis substituintes do anel do imidazólio, R<sub>7</sub> e R<sub>8</sub>, o hidrogênio ou grupamentos alquila, arila, alquiléter ou alquilálcool contendo 1 a 10 carbonos; e como substituintes no anel benzênico, necessariamente um grupo O<sup>-</sup>, sendo os demais hidrogênio, hidroxila, grupamentos alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos, haleto, fenila ou grupamento alquila contendo entre 1 e 10 carbonos, conforme Figura 24.

**[0044]** As bases zwitteriônicas obtidas nos processos de síntese são compostos neutros que possuem cargas opostas em diferentes regiões de sua estrutura podendo ser chamados também de sais internos ou sais híbridos.

**[0045]** As bases zwitteriônicas obtidas nos processos de síntese são sólidos solúveis em água e solventes orgânicos polares, tais como, álcoois, poliálcoois, acetonitrila e acetona.

**[0046]** Ao contrário da maior parte dos zwitterions tradicionais que são amino-ácidos anfóteros, a principal propriedade das bases zwitteriônicas é

justamente o fato de serem sais internos básicos, e terem basicidade relativamente elevada, típica do grupamento fenolato podendo variar em função dos substituintes do anel benzênico.

**[0047]** As bases zwitteriônicas têm como característica ímpar para processo de captura de gases ácidos, o fato de tanto elas quanto os seus ácidos-conjugados serem sais orgânicos, portanto, não voláteis.

**[0048]** O aspecto chave das bases zwitteriônicas aqui reveladas é a presença de um grupamento fenolato covalentemente ligado a um cátion imidazólio para a formação de um sal básico com boa solubilidade em água e solventes polares.

**[0049]** O processo para captura de gases ácidos através de soluções de bases zwitteriônicas compreende o contato, em condições de sorção, de uma corrente gasosa contendo um, ou mais, gases ácidos com uma solução sorvente de base zwitteriônica para a remoção de, pelo menos, parte dos gases ácidos, e obtenção de uma corrente de gasosa purificada e de uma e uma solução com gases ácidos sorvidos; e a regeneração da solução sorvente, em condições de dessorção, para a obtenção da solução de base zwitteriônica e uma corrente de gases ácidos.

**[0050]** A Figura 21 ilustra de forma simplificada o processo cíclico contínuo de purificação de uma corrente gasosa utilizando soluções de bases zwitteriônicas. A corrente de alimentação **101** entra na unidade de sorção **102** que contém a solução de base zwitteriônica e cuja temperatura é controlada por retirada de calor. Na unidade de sorção a corrente gasosa entra em contato com a solução de base zwitteriônica em condições de temperatura e pressão (T1 e P1) para que, pelo menos, parte dos gases ácidos contidos na corrente de alimentação seja absorvida pela solução de base zwitteriônica gerando uma corrente gasosa purificada **103** e uma solução rica em gases ácidos sorvidos **104** que é conduzida à unidade de dessorção **105**. Na unidade de dessorção ocorre a dessorção dos gases ácidos da solução através de condições de



temperatura e pressão apropriadas ( $T_2$  e  $P_2$ ) gerando uma corrente gasosa rica em gases ácidos **106** e a solução de base zwitteriônica regenerada **107**.

**[0051]** Equipamentos convencionais podem ser usados para as diversas funções necessárias ao processo de captura de gases ácidos por soluções de bases zwitteriônicas, como por exemplo, para controle do fluxo gasosos, para promover o contato entre o gás e as soluções sorventes, para bombeamento as soluções entre as unidades de sorção e de dessorção, para promover trocas de calor entre as correntes de processo de tal forma a se obter um processo cíclico eficiente de captura de gases ácidos.

**[0052]** A Figura 26 apresenta uma modalidade do processo de cíclico de captura de gases ácidos por soluções de bases zwitteriônicas na qual são utilizados trocadores de calor entre a torre de sorção (*scrubbing*) e a torre de dessorção (*stripping*). Este processo é particularmente indicado para a purificação de gás natural. A corrente de gás natural **201** contendo gases ácidos, especialmente o  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ , entra em contato com a solução de base zwitteriônica em uma torre de sorção **202**, sob condições de temperatura e pressão ( $T_1$  e  $P_1$ ) típicas para sorção, dando origem à corrente gasosa de gás natural purificado **203** e uma corrente de solução saturada de gases ácidos **204**. A solução saturada de gases ácidos é bombeada para a torre de regeneração (ou dessorção) na qual é submetida a uma condição de temperatura e pressão ( $T_2$  e  $P_2$ ) que favorece a dessorção dos gases ácidos gerando uma corrente gasosa rica em gases ácidos **206** e a solução de base zwitteriônica regenerada. A temperatura na torre de regeneração é mantida pelo refeedor **208** que aquece a solução regenerada de base zwitteriônica. Uma parte da solução regenerada **207** que passa pelo refeedor é encaminhada de volta à torre de sorção e outra parte retorna à torre de dessorção para a manutenção da temperatura. A corrente de solução regenerada **207** troca calor aquecendo a corrente de solução saturada em gases ácidos através do trocador de calor **209**.

**[0053]** A etapa de absorção do processo promove o contato direto ou indireto, por meio de membranas contactoras, da corrente gasosa de

alimentação, com as soluções zwitteriônicas sem concentração entre 0,5 M e 7 M, temperaturas ( $T_1$ ) entre 0°C a 60°C e pressões ( $P_1$ ) entre 1 e 150 bar absoluto, tipicamente 40 °C e 1,3 bar a 3 bar absoluto.

**[0054]** A etapa de dessorção do processo promove a regeneração das soluções zwitteriônicas através do aquecimento da solução rica em gases ácidos à temperaturas ( $T_2$ ) maiores que a temperatura de absorção ( $T_1$ ) e/ou através da utilização de pressões ( $P_2$ ) menores que a pressão de absorção ( $P_1$ ), estando as temperaturas de dessorção ( $T_2$ ) entre 60°C e 150°C e as pressões de dessorção entre 0 e 10 bar absoluto, tipicamente 100°C e 1 bar absoluto.

**[0055]** A corrente gasosa de alimentação do processo pode ser composta de qualquer corrente gasosa ou mistura gasosa contendo um ou mais gases ácidos, tais como, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, em concentrações de 5% a 90%, tipicamente correntes de gás natural contendo de 1% a 20% de CO<sub>2</sub>.

**[0056]** As soluções zwitteriônicas utilizadas no processo de captura são quaisquer uma daquelas em que a bases zwitteriônicas está dissolvida em água, metanol, etanol, isopropanol ou outro hidrocarboneto, álcool alifático tendo de 1 a 18 carbonos na cadeia alquílica, dióis tendo de 2 a 5 átomos de carbono ou polióis tendo de 3 a 6 átomos de carbono, etilenoglicolmonoalquiléteres de fórmula  $H(OCH_2CH_2)_nOR_2$  onde n varia de 1 a 4 e R<sub>2</sub> consistem grupo alquila contendo de 1 a 12 carbonos ou líquidos iônicos funcionalizados com o grupamento hidroxila assim como a mistura em proporções adequadas destes solventes, tipicamente água, etilenoglicol, glicerol e líquidos iônicos funcionalizados com o grupamento hidroxila.

**[0057]** Os líquidos iônicos funcionalizados com o grupamento hidroxila são compostos de fórmula geral  $A^+ Z^-$  em que  $A^+$  representa um cátion amônio quaternário, um cátion imidazólio, um cátion piridínio, um cátion pirrolidínio ou um cátion fosfônio, e  $Z^-$  representa ânions suscetíveis de formar um sal líquido com esses cátions na temperatura de absorção.

**[0058]** Os cátions dos líquidos iônicos compreendem os derivados do cátion imidazólio, do cátion piridínio, do cátion pirrolidínio, do cátion fosfônio quaternário

ou do amônio quaternário nos quais, conforme Figura 25, os substituintes  $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}$  e  $R_{26}$  são H, alquilácoois, alquiléter, arila ou alquila contendo entre 1 a 10 carbono em cada um destes grupamentos, tipicamente o 1,2 dimetil-3-(3-hidroxiopropil)-2,3-imidazólio.

**[0059]** Os ânions dos líquidos iônicos compreendem cloreto, brometo, iodeto, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, trifluorometanossulfonato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato, tipicamente o  $NTf_2^-$  e o  $PF_6^-$ .

**[0060]** A partir da mera extrapolação direta dos resultados aqui revelados, em particular, os resultados do exemplo 3, exemplo 4, exemplo 5 e exemplo 6 e exemplo 7, pode-se concluir que apresentam efeito previsível para captura de gases ácidos as bases zwitteriônicas que possuem em sua estrutura um cátion orgânico covalentemente ligado a um ânion fenolato, portanto, o processo de captura de gases ácidos aqui descrito é caracterizado por a base zwitteriônica ser um composto orgânico formados pela associação covalente de cátions amônio quaternário, fosfônio quaternário, piridínio, os pirrolidínio ou imidazólio com substituintes, independentes entre si, que compreendem hidrogênio e grupos alquil, aril, alquiléter ou alquilácool contendo entre 1 e 10 carbonos, com o ânion fenolato com substituintes, independentes entre si, que compreendem o hidrogênio, haletos, fenila, alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos ou alquila contendo entre 1 e 10 carbonos, conforme Figura 22, tipicamente as bases zwitteriônicas são o 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio e o 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio.

**[0061]** A utilização de soluções, em especial soluções aquosas, dos sais internos aqui denominados de bases zwitteriônicas objeto da presente invenção minimiza os principais inconvenientes intrínsecos dos processos de captura de  $CO_2$  em larga escala baseados em soluções aquosas de etanolaminas, conforme segue:

I) Os problemas decorrentes da perda de massa dos absorventes ao longo do processo, tais como, a elevação dos custos relativos a reposição dos

mesmos e a maior complexidade operacional são completamente resolvidos pelo fato de que tanto os agentes absorventes quanto os produtos da absorção são espécies iônicas e, portanto, apresentam pressão de vapor desprezível;

II) Os problemas referentes a decomposição térmica e principalmente química são minimizados pela utilização inovadora do grupo funcional fenolato em substituição ao grupamento amino que elimina completamente a decomposição via formação de carbamatos;

III) Os custos associados ao gasto energético do processo são minimizados, pois estimativas sugerem que a entalpia de absorção utilizando soluções aquosas dos sais internos aqui descritos são cerca de 20% menores que a entalpia de absorção de soluções aquosas de MDEA;

IV) A modalidade de processo em que líquidos iônicos são utilizados como solventes eliminam também as perdas energéticas resultantes da evaporação do solvente no processo de dessorção.

**[0062]** As soluções de zwitterions contendo o grupamento fenolato, especialmente soluções aquosas, podem ser utilizadas em equipamentos de lavagem de gases ou “scrubbing”, ou seja, em equipamentos convencionais destinados à absorção de gases ácidos por líquidos.

**[0063]** Portanto, além das diversas vantagens técnicas, esta tecnologia é de fácil implementação, pois permite que plantas de absorção de CO<sub>2</sub> já existentes e que utilizam soluções aquosas de alcanolaminas, em especial, em plantas de remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural, sejam convertidas em plantas de absorção por soluções de bases zwitteriônicas sem que todos os equipamentos tenham que ser substituídos, sendo necessárias apenas pequenas adaptações como, por exemplo, para o ajuste da demanda energética do processo.

#### EXEMPLO:

**[0064]** Para este trabalho foram efetuados testes a seguir, que representam exemplos de concretização da presente invenção.

EXEMPLO 1: Síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio (Figura 1-A)

**[0065]** A síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio é realizada em três etapas. Na primeira etapa obtém-se o 1-metil-2-(3-hidróxi-fenil)-imidazol, conforme Figura 2.

**[0066]** Em um balão de reação, adicionou-se metilamina (solução aquosa a 40%, 3,3 g; 42 mmol) sobre uma solução de 3-hidróxi-benzaldeído (4,88 g; 40 mmol) em 20 mL de metanol a temperatura ambiente. A reação exotérmica ocasiona um leve aquecimento da mistura reacional e, em seguida, observa-se a precipitação da correspondente imina. A suspensão foi agitada por mais 10 minutos e, então, foi adicionado carbonato de amônio (2,88 g; 30 mmol). A mistura resultante foi resfriada a 0°C com auxílio de um banho externo de gelo-água. Adicionou-se glicoxal (solução aquosa a 40%, 5,8 g; 40 mmol) dissolvido em 15 mL de CH<sub>3</sub>OH, lentamente e sob agitação. A mistura reacional foi agitada por mais 30 minutos na temperatura de 0°C, gerando uma gradual dissolução dos sólidos. O banho de gelo foi removido e a reação ficou sob agitação por mais 24 horas, a temperatura ambiente, observando-se a precipitação do produto reacional desejado. Ao final, foram acrescentados 15 mL de água a suspensão, o sólido foi filtrado em funil de Büchner, lavado com CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O de 1:1 gelado e seco sob pressão reduzida. Obteve-se 2,69 g de um sólido levemente amarelados (38,6% de rendimento).

**[0067]** Na segunda etapa da síntese obtém-se o iodeto de 1,3 dimetil-2-(3-hidróxi-fenil)-imidazólio, conforme Figura 3. Em um frasco de Schlenk misturou-se 40 mL de acetonitrila, 1-metil-2-(3-hidróxi-fenil)-imidazol (6,20 g; 35,6 mmol) e iodometano (7,60 g; 53,4 mmol). O frasco foi fechado com septo de borracha e a suspensão foi aquecida a 70°C, sob agitação com auxílio de barra magnética, por 1 hora. O solvente da solução acastanhada resultante foi evaporado, obtendo-se um sólido que foi lavado com acetato de etila e, em seguida, seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 10 g de sólido acastanhados (88,9% de rendimento) conforme espectro de ESI(+)-MS conforme ilustrado na Figura 4.

**[0068]** Na terceira etapa da síntese obtém-se o sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio, conforme Figura 5. Em uma proveta foi medido o volume de

14 mL da resina de troca iônica Ambersep 900 OH. A resina foi lavada três vezes com água destilada. Em seguida, a resina foi adicionada a uma solução de iodeto de 1,3-dimetil-2-(3-hidróxi-fenil)-imidazólio (3,16 g; 10,0 mmol) em 10 mL de água. A reação permaneceu sob agitação à temperatura ambiente em um béquer por 10 minutos. Após esse tempo a resina de troca iônica foi separada por filtração e a água da solução foi evaporada sob pressão reduzida, resultando em 1,8 g de um sólido castanho higroscópico (96% de rendimento). Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN, de  $^{13}\text{C}$  RMN, de infravermelho e são apresentados, respectivamente, nas Figura 6, Figura 7 e Figura 8.

#### EXEMPLO 2: Síntese 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio (Figura 1-B)

**[0069]** A síntese do sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio é realizada em três etapas. Na primeira etapa obtém-se o 1-metil-2-(4-hidróxi-fenil)-imidazol, conforme Figura 9.

**[0070]** Num balão reacional adicionou-se à temperatura ambiente metilamina (solução aquosa a 40%, 3,30 g; 42 mmol) sobre uma solução de 4-hidróxi-benzaldeído (4,88 g; 40 mmol) em 30 mL de metanol. A mistura reacional aquece um pouco, sendo agitada por mais 10 minutos. Após esse tempo foi adicionado carbonato de amônio (2,88 g; 30 mmol) e à suspensão resultante adicionou-se glioxal (solução aquosa a 40%, 5,80 g; 40 mmol) dissolvido em 15 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , lentamente e sob agitação. Após a adição, a mistura reacional foi agitada por mais 2 horas à temperatura ambiente e, então, 60 mL de água foi acrescentada, observando-se a precipitação do produto reacional desejado. O sólido foi filtrado em funil de Büchner, lavado com  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  de 1:1 a frio e seco sob pressão reduzida. Obteve-se 1,57 g de um sólido levemente amarelado (22,5% de rendimento).

**[0071]** Na segunda etapa da síntese obteve-se o iodeto de 1,3-dimetil-2-(4-hidróxi-fenil)-imidazólio, conforme Figura 10. Num frasco de Schlenk misturou-se 12 mL de acetonitrila, 1-metil-2-(3-hidróxi-fenil)-imidazol (1,04g; 6,00 mmol) e iodometano (1,28 g; 9,00 mmol). O frasco foi fechado com septo de borracha e a suspensão foi aquecida a  $70^\circ\text{C}$ , sob agitação magnética, por 1 hora. Após este

período acrescentou-se 5 mL de acetato de etila e o sólido resultante foi filtrado, lavado com acetato de etila e seco sob pressão reduzida. Obteve-se desta forma 1,65 g de cristais acastanhados (87% de rendimento).

**[0072]** Na terceira etapa da síntese obteve-se o sal interno 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio, conforme Figura 11. Em uma proveta foi medido o volume de 14 mL da resina de troca iônica Ambersep 900 OH. A resina foi lavada três vezes com água destilada. Em seguida, a resina foi adicionada a uma solução de o iodeto de 1,3-dimetil-2-(3-hidróxi-fenil)-imidazólio(3,16 g; 10 mmol) em 10mL de água. A reação permaneceu sob agitação a temperatura ambiente em um béquer por 10 minutos. Após esse tempo a resina de troca iônica foi separada por filtração e a água da solução foi evaporada sob pressão reduzida, resultando em 1,8 g de um sólido acastanhado altamente higroscópico (96% de rendimento). Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN, de  $^{13}\text{C}$  RMN e de infravermelho são apresentados respectivamente, nas Figura 12, Figura 13 e Figura 14.

Exemplo 3: Absorção de  $\text{CO}_2$  por solução aquosas dos sais internos 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio e 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio à baixa pressão determinada através da queda de pressão no reservatório de  $\text{CO}_2$

**[0073]** Os ensaios de laboratório de absorção e de dessorção de  $\text{CO}_2$  das soluções dos sais internos foram realizados em aparato experimental que permite que a temperatura e a pressão do vaso dessorção sejam mantidas constantes enquanto a queda de pressão em um reservatório de  $\text{CO}_2$  é monitorada para a determinação da quantidade de gás absorvida, conforme Figura 15.

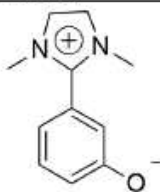
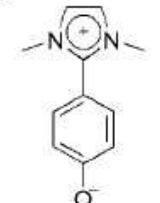
**[0074]** Para a realização do ensaio, o reservatório com volume calibrado **402** é previamente abastecido com  $\text{CO}_2$  contido no cilindro de **401**. A válvula de controle de pressão **403** é ajustada para manter a pressão do vaso de sorção em 1,3 bar absoluto durante o teste de absorção. A temperatura do vaso de sorção **404** é ajustada através de circulação, em sua parede encamisada, de fluido térmico proveniente do banho termostático **407** para a temperatura de absorção (T1), tipicamente  $40^\circ\text{C}$ . Então, é adicionado ao vaso de reação 5 mL

de solução aquosa 1 M de sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxifenil)-imidazólio ou 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio. O sistema foi purgado com CO<sub>2</sub> por 5 segundos através da abertura da válvula de purga **406** e o reservatório **402** reabastecido com 4 bar absoluto de CO<sub>2</sub>. O processo de absorção tem início quando o agitador magnético **408** é acionado e, a partir daí, a queda de pressão no reservatório de CO<sub>2</sub> é monitorada para determinação o número de mols de CO<sub>2</sub> consumido. A pressão é monitorada através de um transdutor instalado no reservatório de CO<sub>2</sub> acoplado a um registrador **409** e a um computador **410** para tratamento dos dados. Para os cálculos foi considerada a equação de estado dos gases ideais e o volume previamente calibrado do reservatório. Considerou-se o final da absorção quando a pressão do reservatório em função do tempo permanece em um patamar inalterado por, pelo menos 10 minutos.

**[0075]** Ao final da etapa de absorção o vaso de sorção **404** foi aberto e a temperatura do banho termostático **407** ajustada para a temperatura de dessorção (T<sub>2</sub>), tipicamente 100°C. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos para a regeneração da solução zwitteriônica. Com o objetivo de validar o método e obter um parâmetro de comparação o teste de absorção foi realizado com a mistura comercial MDEA/piperazina/água normalmente utilizada em processos industriais de absorção de CO<sub>2</sub> (Entrada 1, Tabela 1). É importante destacar que os sais testados apresentam absorção em comprimentos de onda na região UV-VIS típicos decompostos fenólicos. Os comprimentos de onda do antes e depois da absorção diferem entre si, conforme Figura 16, sugerindo que estes sistemas podem ser monitorados por espectroscopia de UV-VIS.



**Tabela 1.** Testes de sorção de soluções aquosas dos sais internos.<sup>a</sup>

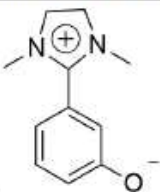
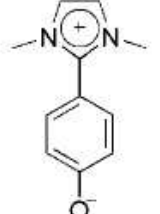
| Ent. | Absorvente  | Absorção por queda de pressão (mols <sub>CO2</sub> /mols <sub>sal</sub> ) <sup>b</sup> | Absorção por <sup>13</sup> C RMN (mols <sub>CO2</sub> /mols <sub>sal</sub> ) <sup>c</sup> | HCO <sub>3</sub> -Após dessorção (Percentual de dessorção) <sup>d</sup> |
|------|---|--|---|---|
| 1    | MDEA/piperazina/água (40%/10%/50% em massa) <sup>e</sup>                          | 0,66   | 0,64  | < 0,3 (> 95%)   |
| 2    |  | 0,88±0,06  | 0,91  | 0,18±0,3 (80%)  |
| 3    |  | 0,69±0,09  | 0,81±0,05   | < 0,3 (>95%)  |

<sup>a</sup>Condições reacionais: 5 mL de solução com concentração de 1 mol/L, temperatura de 40 °C e pressão. Média de pelo menos duas análises ± desvio padrão. <sup>b</sup>Valores de absorção expressos em mols CO<sub>2</sub> por mols de absorvente obtidos por medidas de pressão, de 1,3 bar. <sup>c</sup>Valores de absorção expressos em mols CO<sub>2</sub> por mols de absorvente obtidos por <sup>13</sup>C RMN quantitativo. <sup>d</sup>Percentual de dessorção = (1-(Equivalentes de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> após dessorção a 100 °C por 30 minutos /Absorção por <sup>13</sup>C RMN))\*100 <sup>e</sup>Absorção de CO<sub>2</sub> em relação ao número de mols de MDEA + mols de piperazina.

#### EXEMPLO 4: Reciclabilidade das soluções aquosas dos sais internos 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio e 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio

**[0076]** A reciclabilidade das soluções aquosas dos novos absorventes desenvolvidos foi testada em ensaios cíclicos de absorção seguidos de dessorção. Estes ensaios foram realizados no mesmo aparato experimental utilizado no Exemplo 1 e apresentado na Figura 15. Os resultados destes ensaios são apresentados na Tabela 2 e detalhados nas Figura 17, Figura 18 e Figura 19.

**Tabela 2.** Testes de reciclabilidade.<sup>a</sup>

| Entrada | Absorvente  | Número de ciclos testados | Valor médio de Absorção <sup>b</sup><br>(mols <sub>CO2</sub> /mols <sub>sal</sub> ) |
|---------|---|---------------------------|---|
| 1       | MDEA/Piperazina/água<br>(40%/10%/50% em massa)                                    | 26                        | 0,57±0,04 <sup>c</sup>  |
| 2       |  | 27                        | 0,58±0,04   |
| 3       |  | 17                        | 0,58±0,08   |

<sup>a</sup>Condições reacionais: 5 mL de solução com concentração de 1 mol/L, temperatura de absorção 40 °C e pressão de 1,3 bar, temperatura de dessorção 100 °C, pressão atmosférica (30 min.).<sup>b</sup>Valores de absorção determinados através da queda de pressão em reservatório e expressos em mols CO<sub>2</sub> por mols de absorvente. Média representa valor médio de absorção dos ciclos ± desvio padrão. <sup>c</sup>mols de CO<sub>2</sub> por mols totais de aminas (MDEA+piperazina) solução MDEA/piperazina/água 40%:10%:50%.

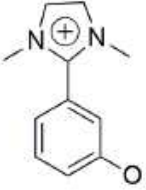
Exemplo 5: Absorção de CO<sub>2</sub> por soluções aquosas do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio determinada através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C

**[0077]** A captura de CO<sub>2</sub> por soluções zwitteriônicas do sal internos 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio também foi estudada através de análises quantitativas de <sup>13</sup>C. Esta metodologia de análise foi descrita por SIMON, N. M. *et al.* “Carbon dioxide capture by aqueous ionic liquid solutions”, *ChemSusChem*, v. 10, p. 4927-4933, 2017 e permite quantificar, de forma direta, tanto a quimissorção, quanto a fisissorção de CO<sub>2</sub> nas soluções.

**[0078]** Para a realização deste experimento, foi utilizada uma bomba de seringa acoplada a um tubo de RMN de zircônia instalado em um espectrômetro de RMN. A bomba de seringa permite o controle de pressão de CO<sub>2</sub> durante os experimentos. Os resultados foram analisados considerando a proporção entre as integrais dos sinais correspondentes ao CO<sub>2</sub> dissolvido e ao bicarbonato

formado em relação à integral dos carbonos metílicos do zwitterion. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Absorção de CO<sub>2</sub> determinada utilizando RMN de <sup>13</sup>C com variação de pressão durante a aquisição dos espectros.<sup>a</sup>

| Absorvente  | Pressão manométrica (bar) | Fisissorção (mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>SAL</sub> ) | Quimissorção (mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>SAL</sub> ) |
|---|---------------------------|---|--|
|  | 10                        | 0,07  | 0,99   |
|   | 20                        | 0,13  | 1,01   |
|   | 33                        | 0,25  | 1,01   |
|   | 40                        | 0,27  | 0,99   |

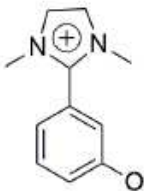


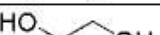
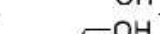
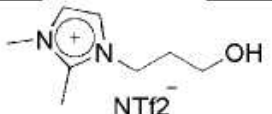
<sup>a</sup>Condições reacionais: 0,5 mL de solução com concentração de 2,2 mol/L (1,1 mmol do sal interno, dissolvidos em 0,5 mL de D<sub>2</sub>O), temperatura de absorção 40 °C. Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento de RMN Bruker-400-Avance-IIIHD operando na frequência de 100 MHz para <sup>13</sup>C equipado com uma sonda de 5 mm com detecção direta, com gradiente de campo em z e termostatizada via BCU-xtreme com temperatura constante e janela espectral de -15 ppm a 235 ppm. Bomba de seringa utilizada Xtreme-10 syringpump – deadalus innovation.

#### EXEMPLO 6: Absorção de CO<sub>2</sub> por soluções do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio em solventes próticos

**[0079]** Uma das principais vantagens do processo de captura de CO<sub>2</sub> da utilizando soluções zwitteriônicas é que as bases zwitteriônicas não são voláteis. Por outro lado, uma fração do solvente (normalmente água) pode ser perdida por evaporação e durante a etapa de dessorção e isso representa perdas energéticas no processo e a necessidade de reposição deste solvente. Os processos cíclicos de captura de CO<sub>2</sub> com os sais internos revelados na presente descoberta, também podem ser realizados utilizando solventes não aquosos para minimizar, ou até mesmo eliminar, tais perdas de massa na etapa de dessorção. Alcoóis, dióis, polióis e líquidos iônicos funcionalizados com um grupamento hidroxila são solventes que consorciados às bases zwitteriônicas são capazes de realizar a absorção reversível de CO<sub>2</sub> através da formação dos respectivos alquil-carbonatos. Na Tabela 4, são apresentados alguns exemplos de absorção em sistemas não aquosos. O n-propanol, o n-butanol, o etileno glicol ou o glicerol são solventes alternativos com pontos de ebulição de 97,0 °C, 117,7 °C, 197,6 °C e 290°C, respectivamente. Por outro lado, o líquido iônico bistrifluorometilsulfonilimidato de 1,2-dimetil-3-(3-hidroxipropil)-imidazólio é um

solvente com pressão de vapor desprezível e representa um sistema totalmente iônico para a captura de CO<sub>2</sub> no qual seguramente não ocorre perda de massa por evaporação.

**Tabela 4.** Absorção de CO<sub>2</sub> através de soluções de do sal interno 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio em diferentes solventes próticos.<sup>a</sup>

| Absorvente  | Solvente   | Absorção por queda de pressão (mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>SAL</sub> ) <sup>b</sup> | Absorção por <sup>13</sup> C RMN (mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>SAL</sub> ) <sup>c</sup> | Percentual de dessorção <sup>d</sup> |
|---|--|--|---|--------------------------------------|
|  |   | 0,74   | 0,86  | > 95 %                               |
|   |   | 0,67   | 0,66  | > 95%                                |
|   |   | 0,68   | 0,73  | > 95%                                |
|   |   | -  | 0,83  | > 95%                                |
|   |  |  | 0,64  | -                                    |

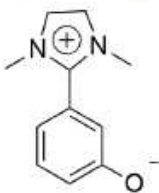
<sup>a</sup>Condições reacionais: 5 mL de solução com concentração de 1 mol/L, temperatura de 40 °C e pressão. Média de pelo menos duas análises ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores de absorção expressos em mols CO<sub>2</sub> por mols de absorvente obtidos por medidas de pressão, de 1,3 bar. <sup>c</sup> Valores de absorção expressos em mols CO<sub>2</sub> por mols de absorvente obtidos por <sup>13</sup>C RMN quantitativo. <sup>d</sup>Percentual de dessorção = (1-(Equivalentes de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> após dessorção a 100 °C por 30 minutos /Absorção por <sup>13</sup>C RMN))\*100.

#### EXEMPLO 7: Estimativa da entalpia de absorção em soluções aquosas dos sais internos 1,3-dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio

**[0080]** O aparato experimental apresentado na Figura 20 foi utilizado para determinar as constantes de equilíbrio global do processo de absorção nas temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. A câmara de equilíbrio **310** mantém todos seus componentes submersos em água com temperatura na temperatura de análise, controlada pelo banho termostático **309**. O reservatório **302** é abastecido com CO<sub>2</sub> proveniente do cilindro **301** com pressão medida pelo transdutor de pressão **305**. O vaso de sorção **304** é então evacuado com o auxílio de uma bomba de vácuo **311** e a solução sorvente de base zwitteriônica é injetada, através de um septo localizado na parte superior do vaso de sorção, com auxílio de uma seringa **312**. Então o vaso de sorção é pressurizado com CO<sub>2</sub> através da breve abertura da válvula **303**. Por fim, a queda de pressão no vaso de sorção é acompanhada a partir do transdutor de pressão **306**, que envia

os dados para o registrador **307** e os dados são tratados no computador **308**. A entalpia de absorção dos sais internos foi determinada utilizando a mesma metodologia reportada por GABRIELSEN, J. *et al* .“Model for estimating CO<sub>2</sub> solubility in aqueous alkanolamines”, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 3348–3354, 2005 para estimar a calor de absorcao de CO<sub>2</sub> por soluções aquosas de alcoolaminas. Na Tabela 5 são apresentados os resultados experimentais de entalpia de absorção de uma mistura comercial MDEA/piperazina/água e para de uma solução aquosa do sal interno 1,3- dimetil-2-(3-óxi-fenil)-imidazólio.

**Tabela 5.** Estimativa da entalpia de absorção.

| Entrada | Absorvente  | Entalpia de Absorção estimada (kJ/mol) |
|---------|---|--|
| 1       | MDEA/piperazina/água<br>(40%/10%/50% em massa)                                      | - 45,0                                 |
| 2       |  | - 36 ± 0,8                             |

\*Condições reacionais: 0,5 mL de solução com concentração de 1 Mol/L, temperatura de absorção entre 10 °C e 60 °C. Pressão de equilíbrio entre 0,9 bar e 1,4 bar absoluto.

**[0081]** Deve ser notado que, apesar de a presente invenção ter sido descrita com relação aos desenhos em anexo, esta poderá sofrer modificações e adaptações pelos técnicos versados no assunto, dependendo da situação específica, mas desde que dentro do escopo inventivo aqui definido.

### **Reivindicações**

**1- PROCESSO DE SÍNTESE DE BASES ZWITTERIÔNICAS**, caracterizado por compreender três etapas:

a) Primeira etapa: promover a reação entre um composto do tipo hidróxi-benzaldeído com uma amina primária para a formação da correspondente imina, seguida da reação de ciclização desta imina, pela adição de um sal de amônio e de um dialdeído vicinal, para a obtenção de um composto do tipo 2-(hidróxi-fenil)-imidazol, na presença de solvente, em temperaturas entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $80^{\circ}\text{C}$  por tempos entre 10 minutos a 24 horas;

b) Segunda etapa: promover a reação de N-alquilação entre o composto do tipo 2-(hidróxi-fenil)-imidazol obtido na etapa anterior e um agente alquilante para a formação de um sal de 2-(hidróxi-fenil)-imidazólio, na presença de solvente, em temperaturas entre  $40^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$  e em tempos reacionais entre 10 minutos e 24 horas;

c) Terceira etapa: promover a desprotonação do grupamento OH fenólico do sal de 2-(hidróxi-fenil)-imidazólio, obtido na segunda etapa, através da reação de uma solução aquosa deste componente com uma resina de troca iônica fortemente básica, o que resulta na formação do sal interno ou zwitteriônico do tipo 2-(óxi-fenil)-imidazólio em tempo de até 60 minutos e temperaturas entre  $10^{\circ}\text{C}$  e  $80^{\circ}\text{C}$ .

**2- PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo composto do tipo hidróxi-benzaldeído conter em seu anel aromático pelo menos um grupamento hidroxila e os demais substituintes do anel benzênico serem hidrogênio, grupamentos alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos, haletos, fenila ou grupamento alquila ou contendo entre 1 e 10 carbonos.

**3- PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo composto do tipo hidróxi-benzaldeído ser o 3-hidróxi-benzaldeído ou 4-hidróxi-benzaldeído.

- 4- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela amina primária ser de fórmula geral  $R1-NH_2$  em que o radical R1 compreende em um grupamento alquil, aril, alquiléter ou alquilálcool contendo entre 1 e 10 carbonos.
- 5- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela amina primária ser a metilamina.
- 6- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela amina primária estar em uma proporção de 0,5 a 2 equivalentes em relação ao composto do tipo hidróxi-benzaldeído.
- 7- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo sal de amônio ser de fórmula geral  $(NH_4)_nY$ , onde, Y compreende os ânions brometo, cloreto, sulfato, acetato, carbonato e bicarbonato; n tem valor de 1 ou 2.
- 8- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo sal de amônio estar em uma proporção de 0,3 a 2 equivalentes em relação ao composto do tipo hidróxi-benzaldeído.
- 9- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo dialdeído serem o glioxal ou seus análogos com substituintes alquila, arila, alquiléter ou alquilálcool contendo 1 a 10 carbonos.
- 10- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo dialdeído estar em uma proporção de 0,5 a 2 equivalentes em relação ao composto do tipo hidróxi-benzaldeído.
- 11- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente da primeira etapa ser água, acetonitrila, acetato de etila, álcoois alifáticos contendo de 1 a 10 carbonos na cadeia alquílica ou a mistura destes em qualquer proporção na quantidade de 1 a 100 vezes a massa do composto do tipo hidróxi-benzaldeído.
- 12- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo solvente ser quantidade de 10 vezes a massa do composto do tipo hidróxi-benzaldeído.
- 13- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo agente alquilante ser de fórmula geral  $R9-X$ , em que R9 compreende em um grupamento

alqui, arilalquil, alquiléter ou alquilálcool contendo entre 1 e 10 carbonos e, o grupamento X compreende em um grupamento haleto, alquilsulfonato e alquilsulfato em que o grupamento alquila tem entre 1 e 5 carbonos.

**14- PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo agente alquilante ser o iodometano ou cloreto de metanosulfonila

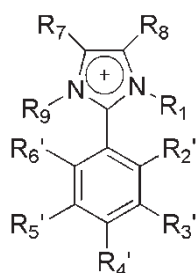
**15- PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela segunda etapa ocorrer a uma temperatura de 70°C, sob agitação por 1 hora.

**16- PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente da segunda etapa ser água, acetonitrila, acetato de etila, álcoois alifáticos contendo de 1 a 10 carbonos na cadeia alquílica ou a mistura destes em qualquer proporção na quantidade de 1 a 20 vezes a massa do composto do tipo hidróxi-benzaldeído.

**17- PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo solvente ser quantidade de 5 vezes a massa do composto do tipo hidróxi-benzaldeído.

**18- PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela terceira etapa ocorrer a uma temperatura de 30°C e sob agitação de 10 minutos.

**19- BASES ZWITTERIÔNICAS**, conforme obtidas no processo da reivindicação 1, caracterizadas por apresentarem em sua estrutura um cátion imidazólio covalentemente ligado, através do carbono C-2, a um ânion fenolato, representadas pela fórmula geral:



em que os substituintes  $R_1$  e  $R_9$  compreendem o grupamento alquila, arila, alquiléter ou alquilálcool contendo 1 a 10 carbonos; os substituintes  $R_7$  e  $R_8$  do cátion imidazólio compreendem em hidrogênio ou grupos alquila, arila, alquiléter ou alquilálcool contendo 1 a 10 carbonos; e os substituintes  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4'$ ,  $R_5'$  e



R<sub>6</sub>' do anel benzênico são independentes entre si e compreendem o grupo O<sup>-</sup>, hidrogênio, hidroxila, grupamentos alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos, haleto, fenila ou grupamento alquila contendo entre 1 e 10 carbonos, sendo que, necessariamente, um dos substituintes do anel benzênico é o grupo O<sup>-</sup>.

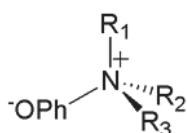
**20- BASES ZWITTERITRÊNICAS**, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por serem sólidos solúveis em água e solventes orgânicos polares, tais como, álcoois, poliálcoois, acetonitrila e acetona.

**21- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, utilizando soluções de bases zwitteriônicas conforme definidas na reivindicação 19, caracterizado por promover o contato, em condições de sorção, de uma corrente gasosa contendo gases ácidos com uma solução sorvente de base zwitteriônica para a remoção de, pelo menos, parte destes gases ácidos, obtendo-se uma corrente gasosa purificada e uma solução com gases ácidos sorvidos; e, paralelamente, promover a regeneração da solução sorvente, em condições de dessorção, para a obtenção da solução de base zwitteriônica e uma corrente de gases ácidos.

**22- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela corrente gasosa de alimentação ser composta de uma mistura gasosa contendo um ou mais gases ácidos, tais como, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

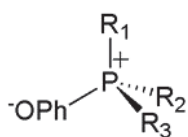
**23- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela base zwitteriônica ser um sal orgânico interno formado pela associação covalente de um cátion amônio quaternário, fosfônio quaternário, piridínio, pirrolidínio ou imidazólio, com o ânion fenolato.

**24- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com as reivindicações 21 a 23, caracterizado por a base zwitteriônica contendo o cátion amônio quaternário ter fórmula:



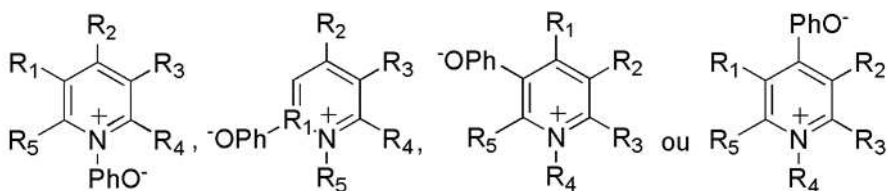
em que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> compreendem os grupos alquil, aril, alquiléter ou alquilácool contendo entre 1 e 10 carbonos; e PhO<sup>-</sup> representa o ânion fenolato com substituintes, independentes entre si, que compreendem o hidrogênio, haletos, fenila, alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos ou alquila contendo entre 1 e 10 carbonos.

**25- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com as reivindicações 21 a 23, caracterizado por a base zwitteriônica contendo o cátion fosfônio quaternário ter fórmula:



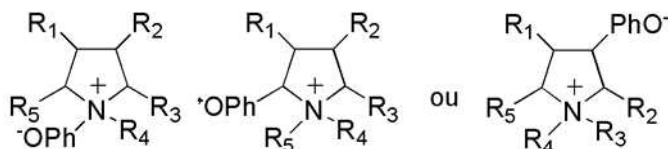
em que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> compreendem os grupos alquil, aril, alquiléter ou alquilácool contendo entre 1 e 10 carbonos; e PhO<sup>-</sup> representa o ânion fenolato com substituintes, independentes entre si, que compreendem o hidrogênio, haletos, fenila, alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos ou alquila contendo entre 1 e 10 carbonos.

**26- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com as reivindicações 21 a 23, caracterizado por a base zwitteriônica contendo o piridínio ter fórmula:



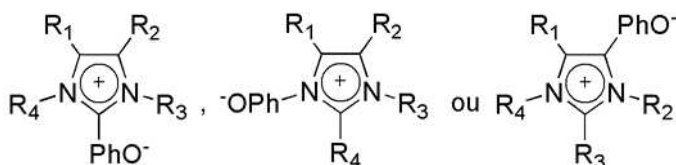
em que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> compreendem o hidrogênio e grupos alquil, aril, alquiléter ou alquilácool contendo entre 1 e 10 carbonos; e PhO<sup>-</sup> representa o ânion fenolato com substituintes, independentes entre si, que compreendem o hidrogênio, haletos, fenila, alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos ou alquila contendo entre 1 e 10 carbonos.

**27- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com as reivindicações 21 a 23, caracterizado por a base zwitteriônica contendo o cátion pirrolidínio ter fórmula:



em que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> compreendem o hidrogênio e grupos alquil, aril, alquiléter ou alquilálcool contendo entre 1 e 10 carbonos; e PhO<sup>-</sup> representa o ânion fenolato com substituintes, independentes entre si, que compreendem o hidrogênio, haletos, fenila, alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos ou alquila contendo entre 1 e 10 carbonos.

**28- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com as reivindicações 21 a 23, caracterizado por a base zwitteriônica contendo o cátion imidazólio ter fórmula:



em que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> compreendem o hidrogênio e grupos alquil, aril, alquiléter ou alquilálcool contendo entre 1 e 10 carbonos; e PhO<sup>-</sup> representa o ânion fenolato com substituintes, independentes entre si, que compreendem o hidrogênio, haletos, fenila, alcóxi contendo entre 1 e 10 carbonos ou alquila contendo entre 1 e 10 carbonos.

**29- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela solução zwitteriônica ser uma solução de sal interno 1,3-dimetil-2-(3-oxifenil)-imidazólio ou 1,3-dimetil-2-(4-óxi-fenil)-imidazólio.

**30- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela solução zwitteriônica utilizar como solvente água, metanol, etanol, isopropanol, álcool alifático tendo de 1 a 18 carbonos na cadeia alquílica, dióis tendo de 2 a 5 átomos de carbono ou polióis tendo de 3 a 6 átomos de

carbono, etilenoglicolmonoalquiléteres de fórmula  $H(OCH_2CH_2)_nOR_2$  onde  $n$  varia de 1 a 4 e  $R_2$  consistem grupo alquila contendo de 1 a 12 carbonos, líquidos iônicos funcionalizados com o grupamento hidroxila ou misturas destes.

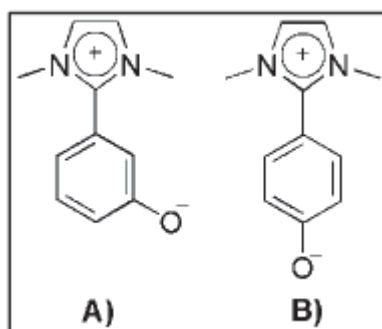
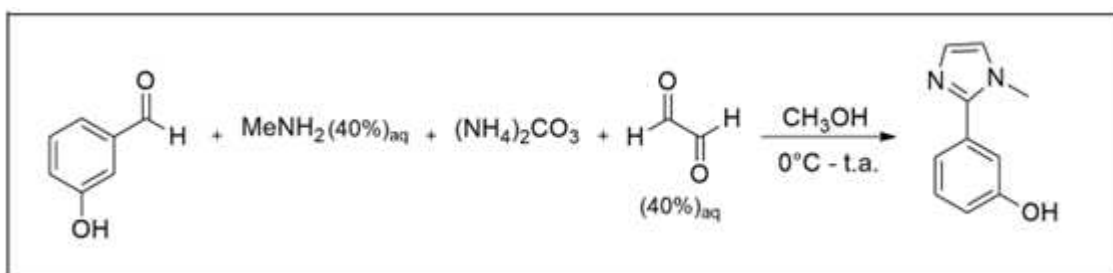
**31- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela condição de absorção ser: concentração da solução de base zwitteriônica entre 0,5 M e 5 M, temperatura entre 0°C a 60°C e pressão entre 1 e 150 bar absoluto.

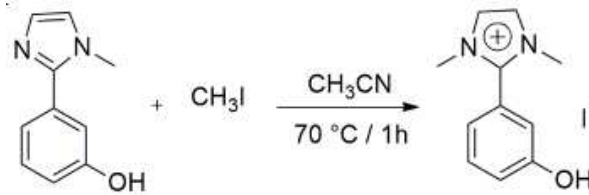
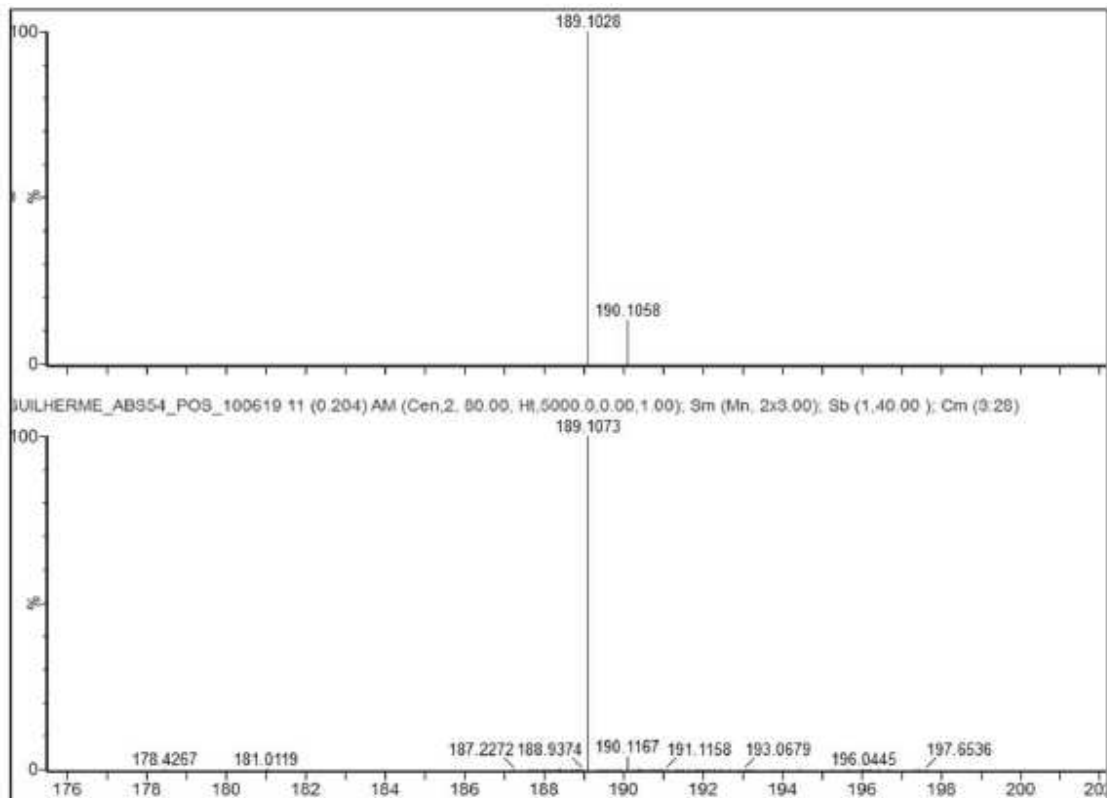
**32- PROCESSODE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela solução zwitteriônica da etapa de absorção apresentar uma temperatura de 40°C e pressão entre 1,3 e 3 bar absoluto.

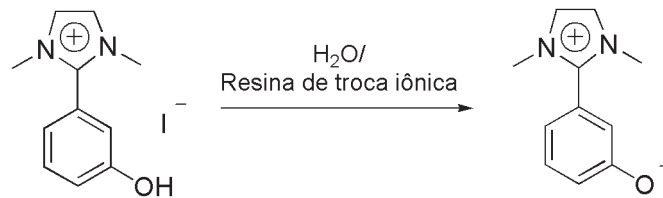
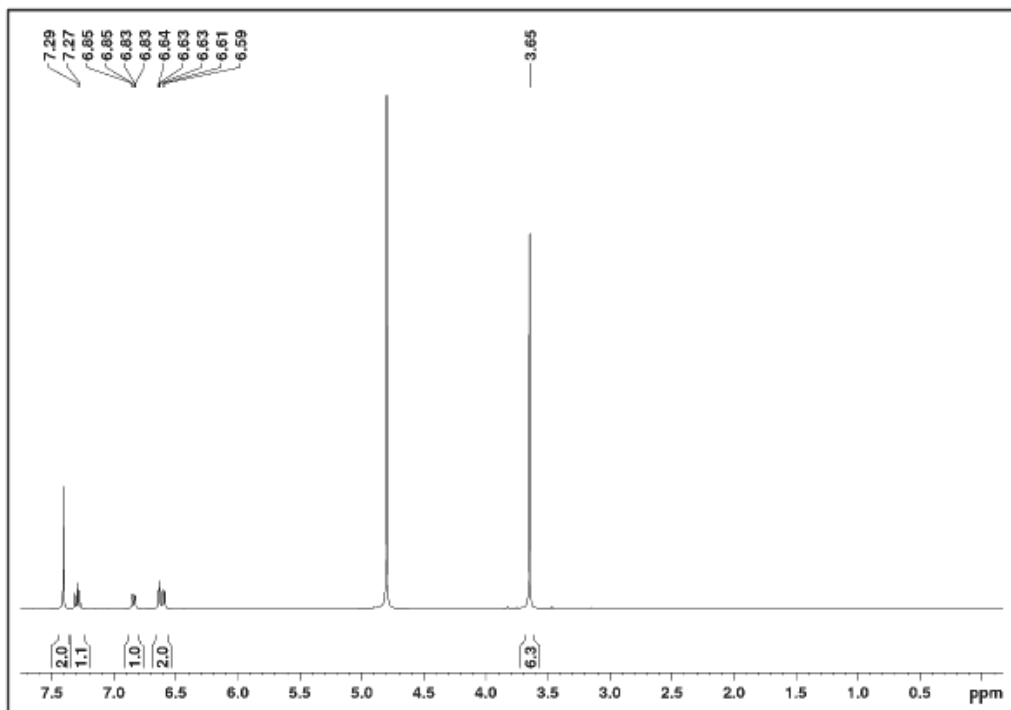
**33- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela condição de dessorção ser: temperatura entre 60°C e 150°C e uma pressão de entre 0 e 10 bar absoluto.

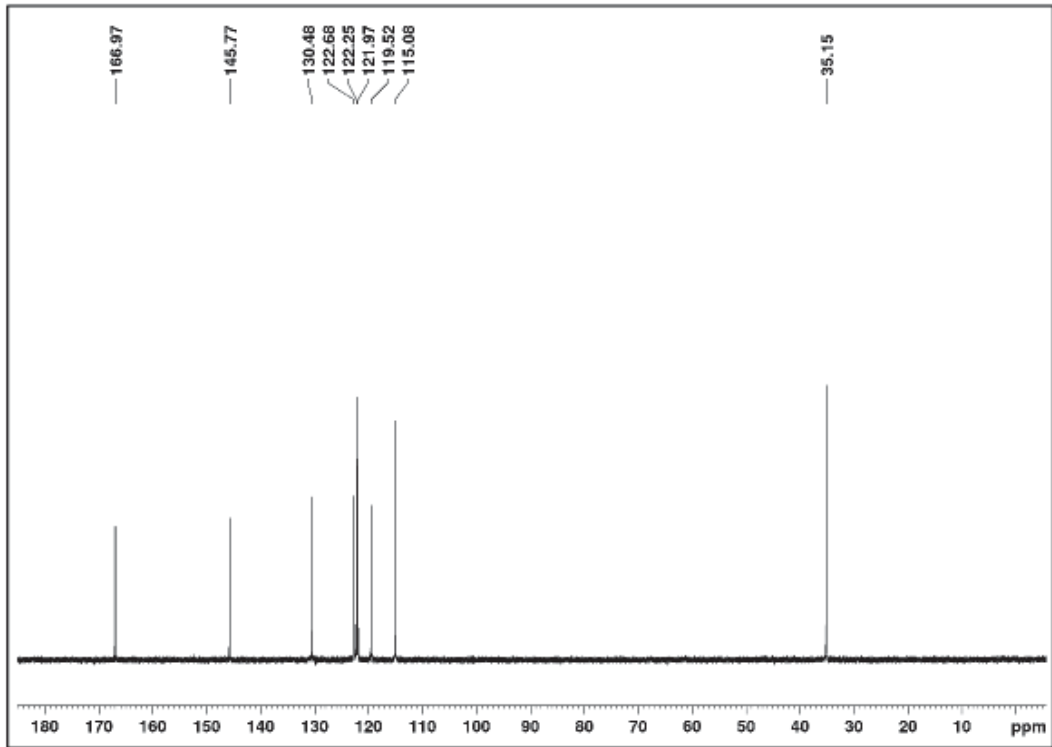
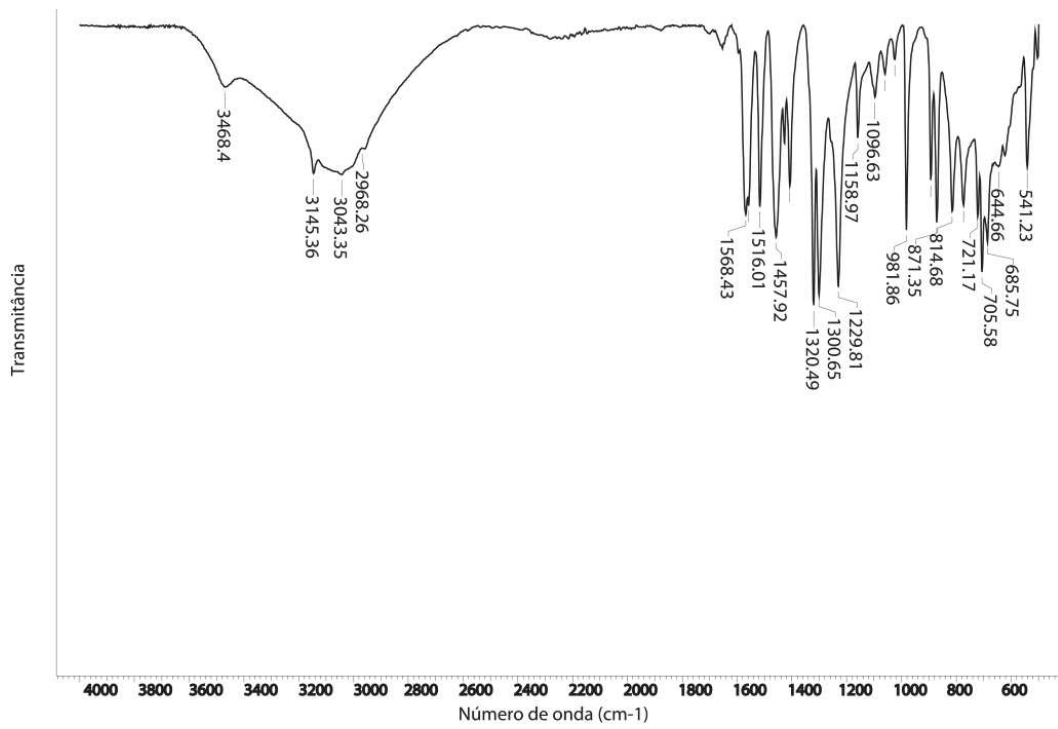
**34- PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pela solução zwitteriônica da etapa de dessorção apresentar uma temperatura de 100°C e uma pressão de 1 bar absoluto.

**35- USO DO PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**, conforme definido na reivindicação 21, caracterizado por ser aplicado nos segmentos industriais, tais como no setor energético para captura de CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão, no setor químico para remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas de processos catalíticos nos quais o CO<sub>2</sub> pode envenenar os catalisadores e, especialmente, no setor de óleo e gás para a purificação do gás natural.

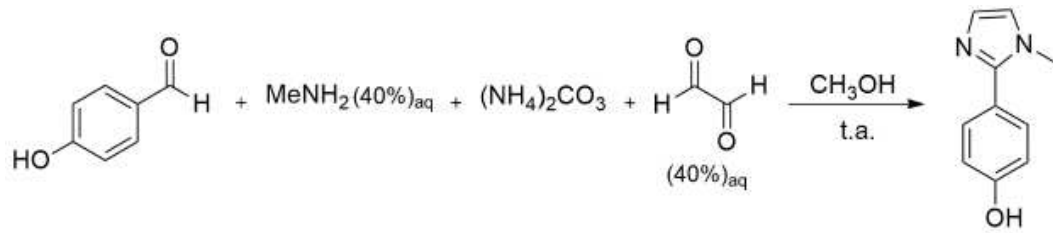
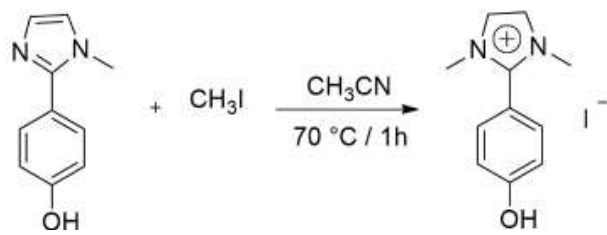
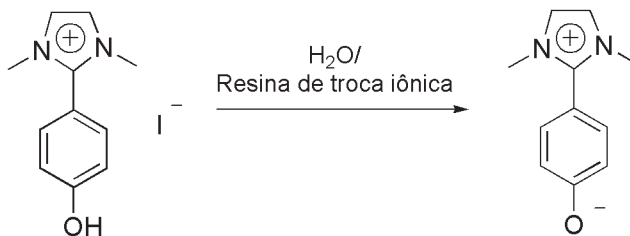
**Figura 1****Figura 2**

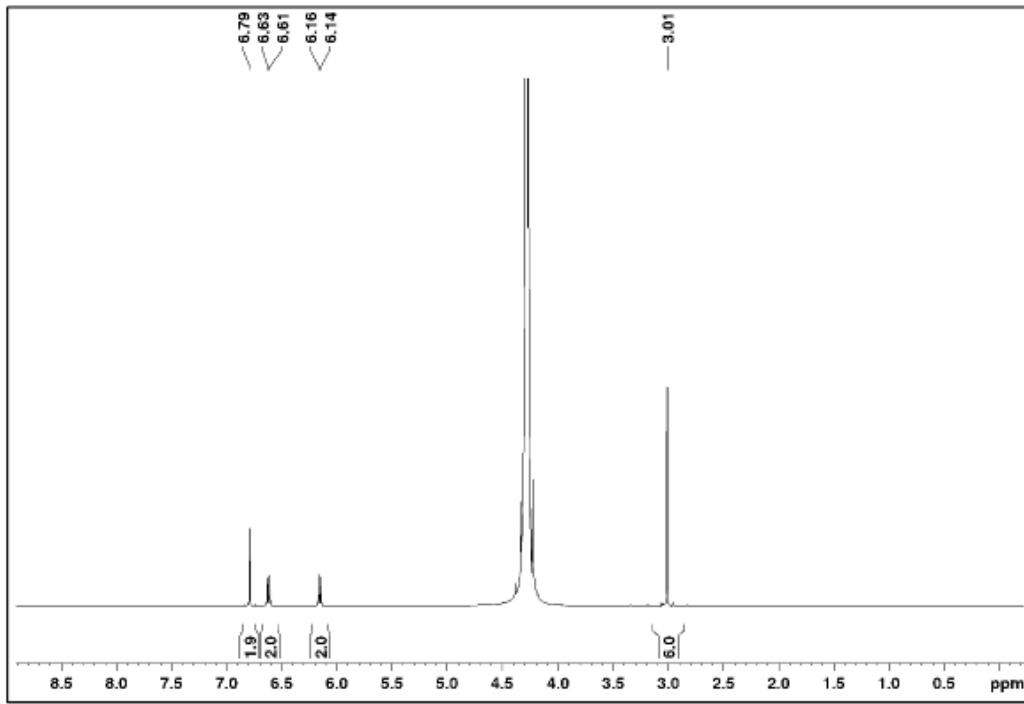
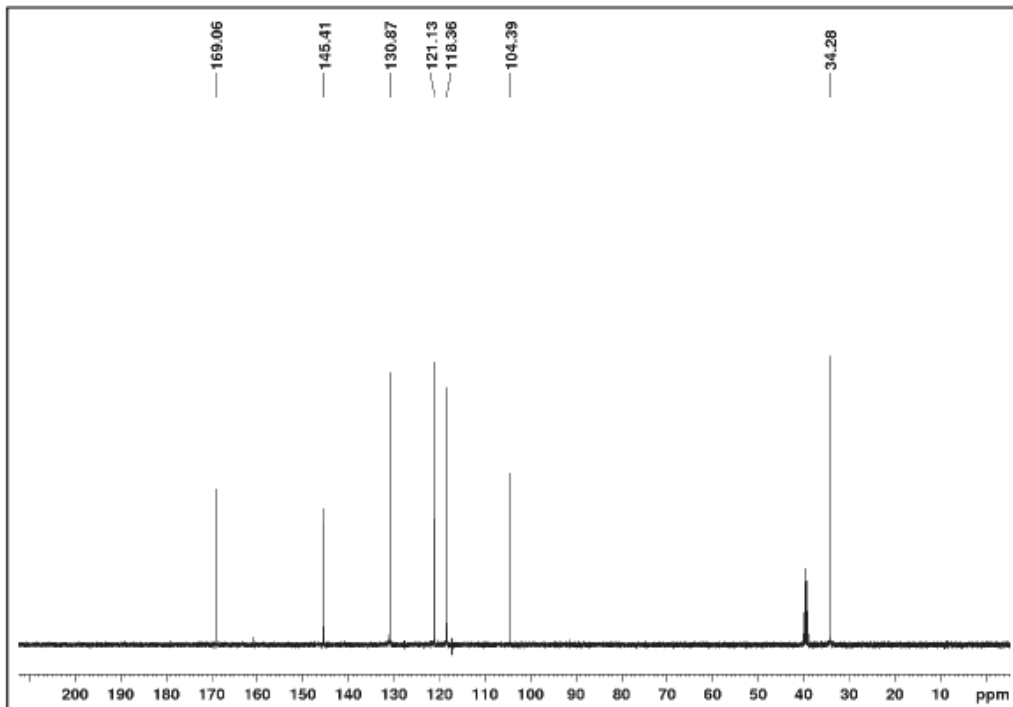
**Figura 3****Figura 4**

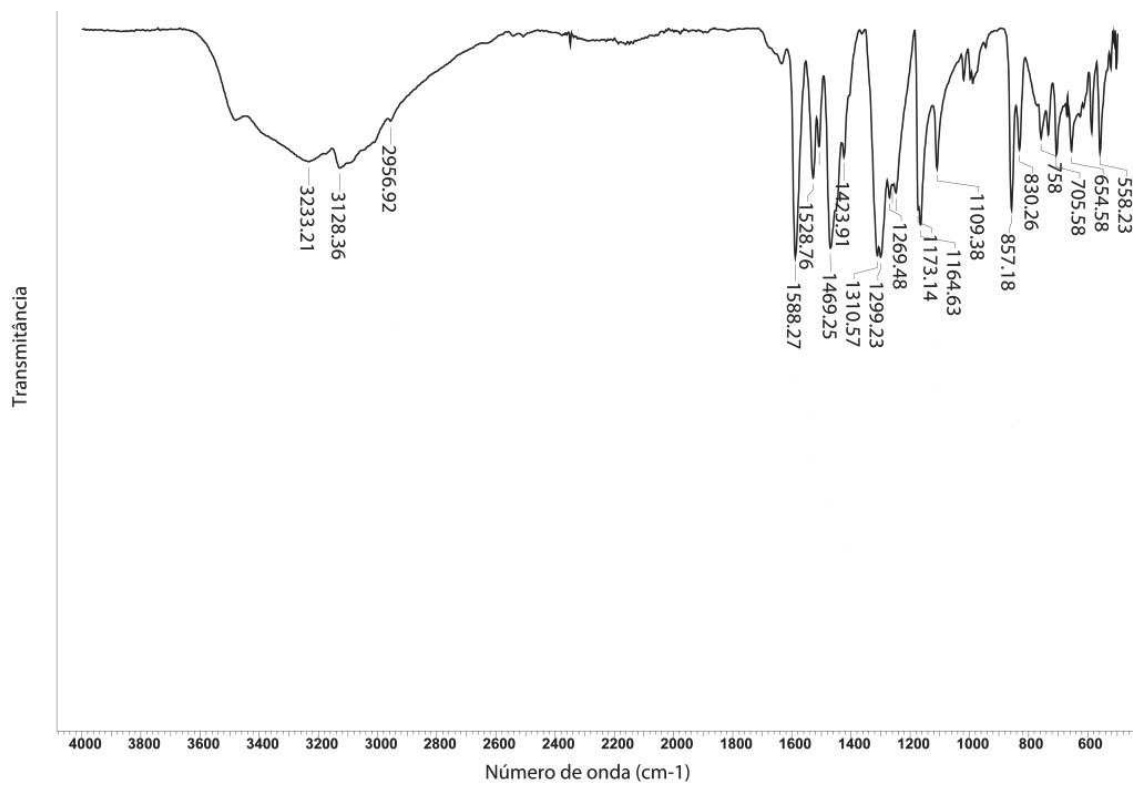
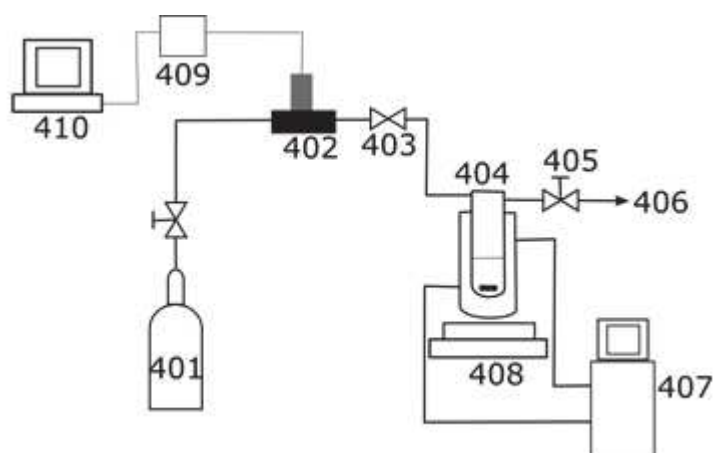
**Figura 5****Figura 6**

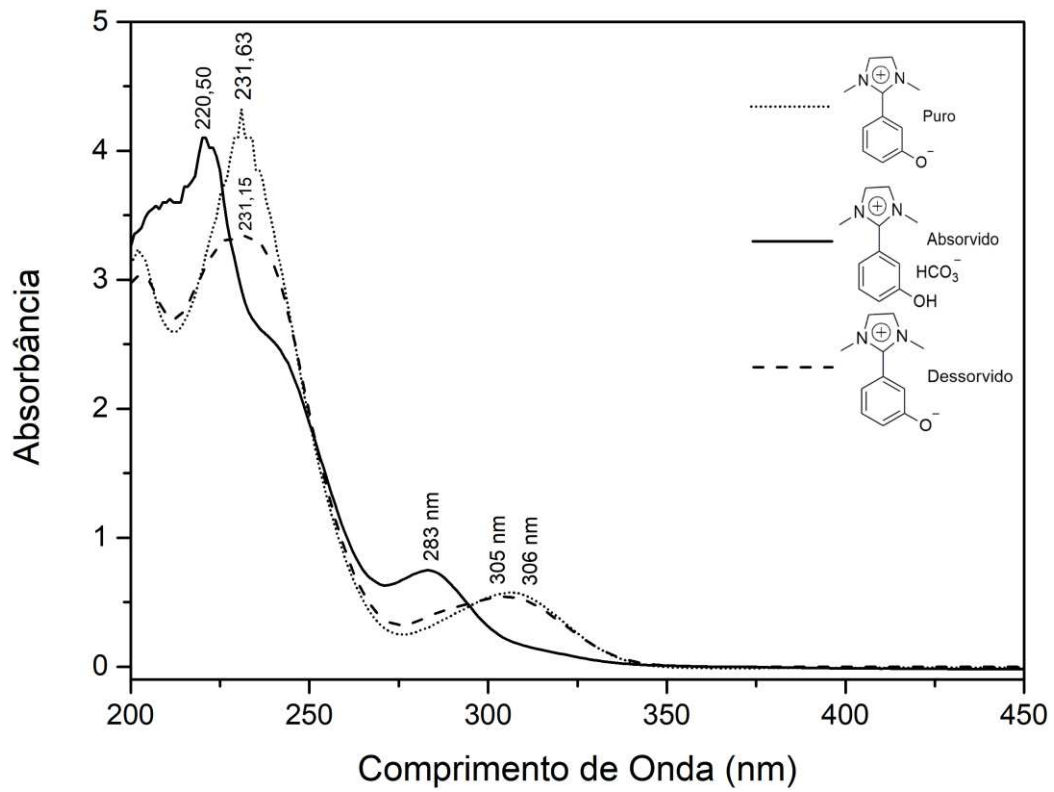
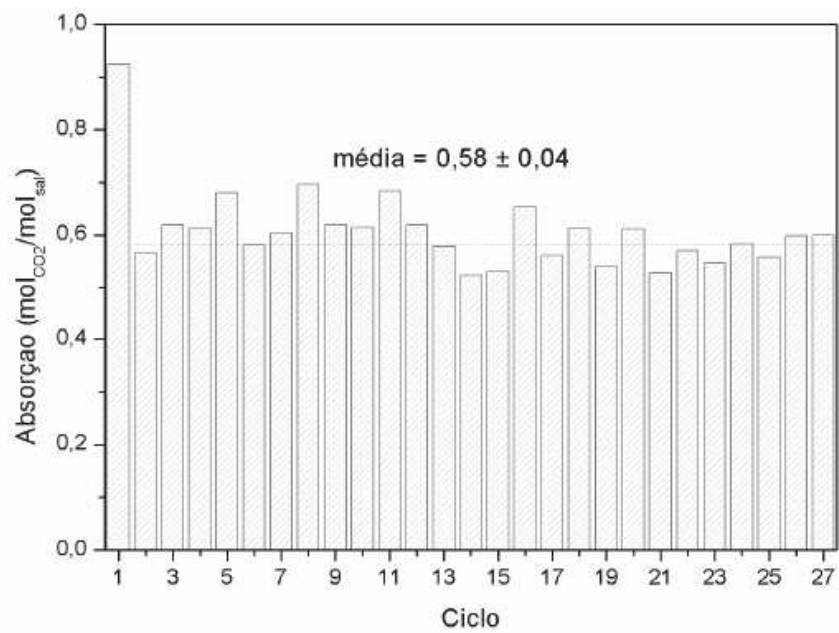
**Figura 7****Figura 8**

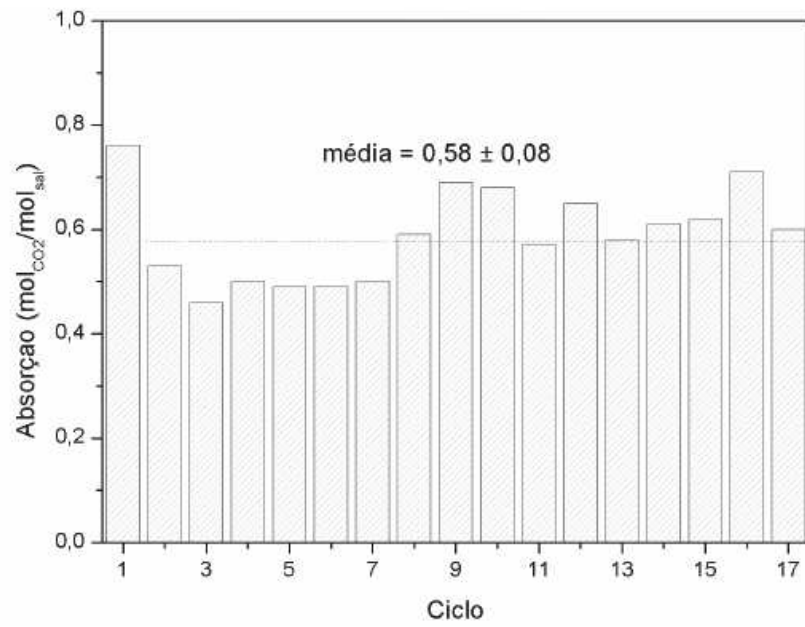
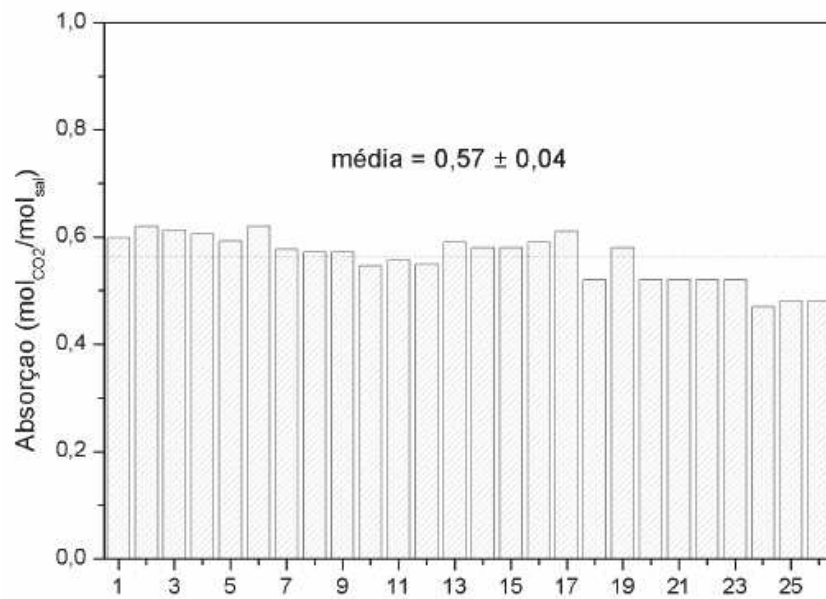


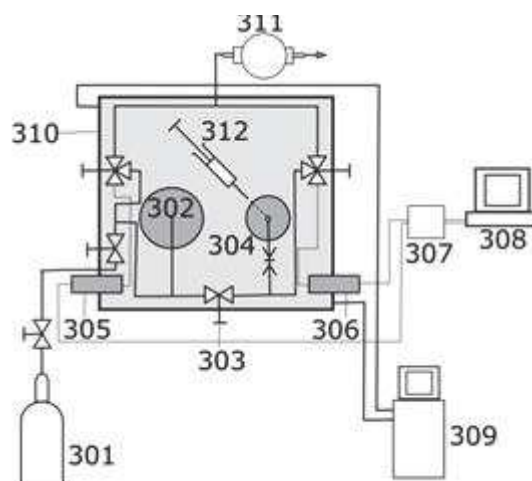
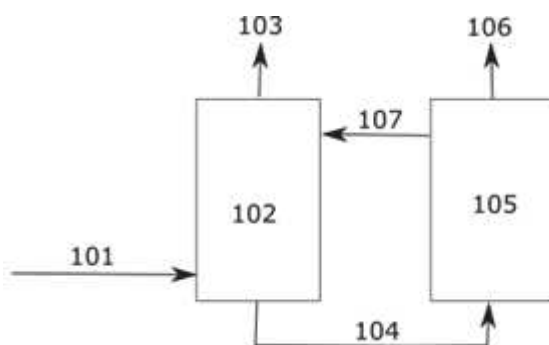
**Figura 9****Figura 10****Figura 11**

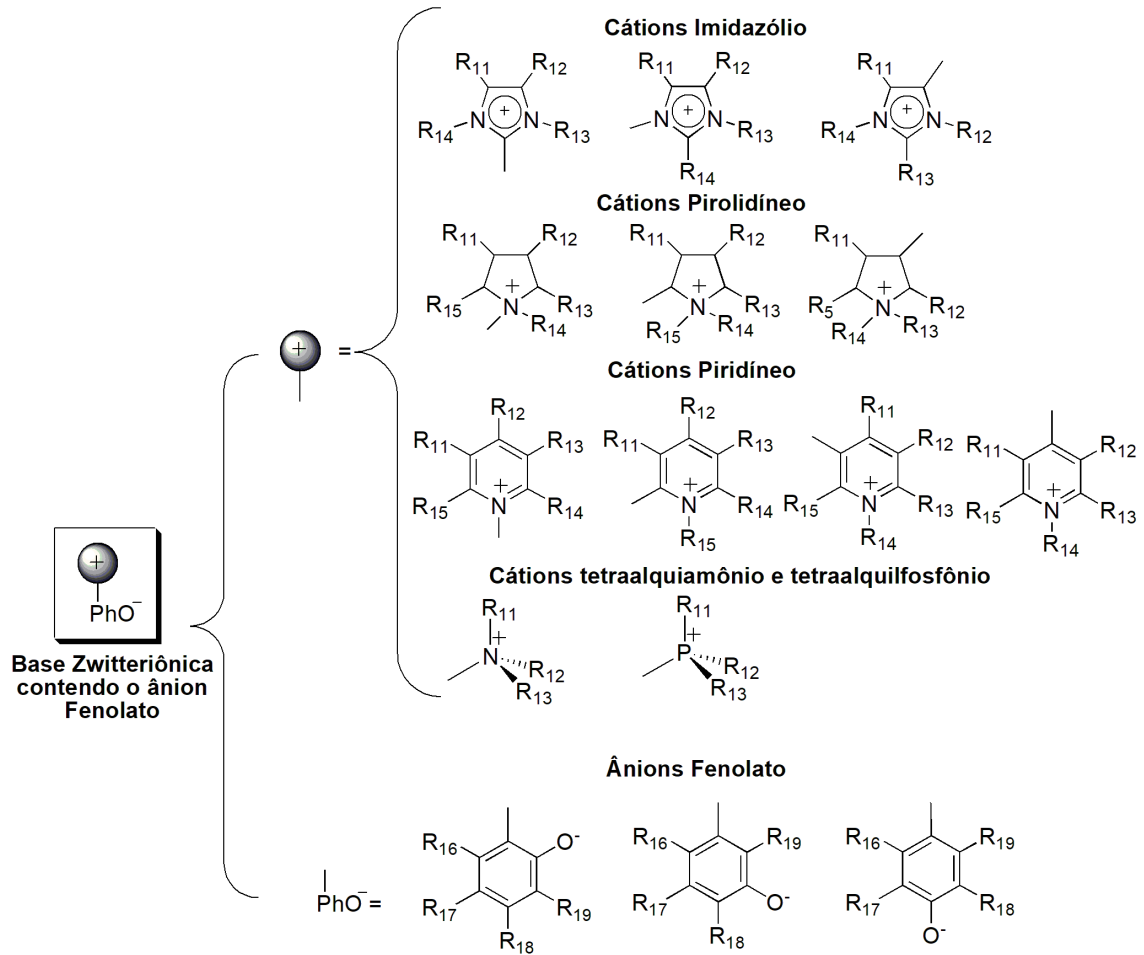
**Figura 12****Figura 13**

**Figura 14****Figura 15**

**Figura 16****Figura 17**

**Figura 18****Figura 19**

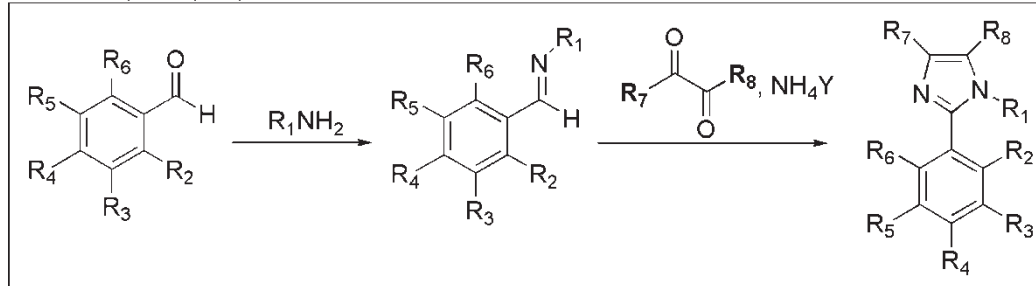
**Figura 20****Figura 21**

**Figura 22**

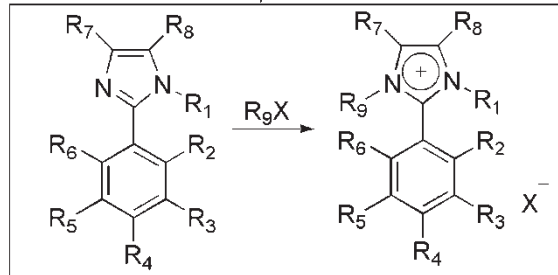
$R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$  e  $R_{15} = \text{H}$ , alquil, aril, alquiléter ou alquilálcool  
 $R_{16}, R_{17}, R_{18}$  e  $R_{19} = \text{H}$ , OH, alcóxi, haleto, fenila ou alquila

**Figura 23**

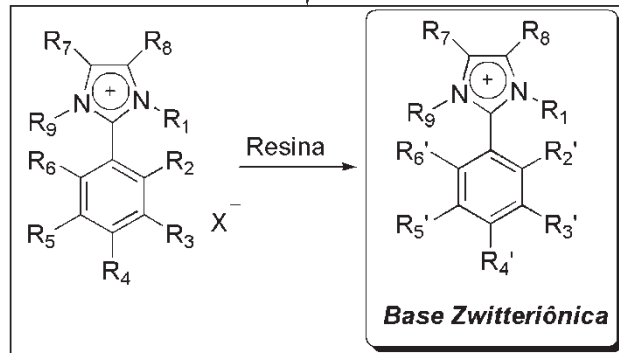
## ETAPA 1 ("One pot")



## ETAPA 2



## ETAPA 3



Y = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>

X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, R<sub>10</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sub>10</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

R<sub>1</sub> = aril, alqui, alquiléter ou alquilálcool

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> = H, OH, alquil, fenil, haleta, alcóxi, (pelo menos um grupamento OH).

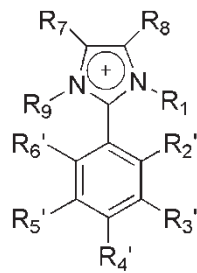
R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> = H, alquil, aril, alquiléter ou alquilálcool.

R<sub>9</sub> = alqui, aril, alquiléter ou alquilálcool.

R<sub>10</sub> = alquil, alquiléter ou alquilálcool.

R<sub>2</sub>' , R<sub>3</sub>' , R<sub>4</sub>' , R<sub>5</sub>' , R<sub>6</sub>' = H, OH, alquil, aril, haleta, alcóxi, O<sup>-</sup> (necessariamente um grupamento O<sup>-</sup>)



**Figura 24****Base Zwitteriônica**

$R_1$  = aril, alqui, alquiléter ou alquilálcool

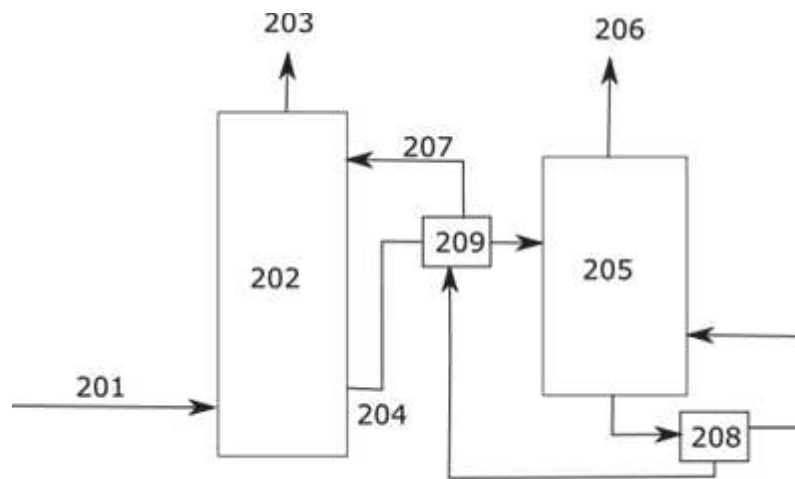
$R_7, R_8$  = H, alquil, aril, alquiléter ou alquilálcool.

$R_9$  = alqui, aril, alquiléter ou alquilálcool.

$R_2', R_3', R_4', R_5', R_6'$  = H, OH, alquil, fenil, haleto, alcóxi,  $O^-$  (necessariamente um grupamento  $O^-$ )

**Figura 25**

$R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}$  = H, alquilálcool, alquila, alquiléter ou arila contendo de 1 a 10 carbonos.  
 $Z^-$  =  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $BCl_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CH_3SO_3^-$  e  $NTf_2^-$ .

**Figura 26**

**Resumo****“PROCESSO DE SÍNTESE DE BASES ZWITTERIÔNICAS, BASES ZWITTERIÔNICAS, PROCESSO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> E USO”**

A presente invenção trata de um processo de captura de CO<sub>2</sub> em larga escala utilizando soluções aquosas de bases zwitteriônicas, através do contato de uma corrente gasosa contendo um ou mais gases ácidos com tais soluções. Os sais internos obtidos na presente invenção apresentam a vantagem de não serem voláteis, serem menos suscetíveis à decomposição química e térmica e além de apresentam menor entalpia de absorção. A presente invenção pode ser aplicada em diversos segmentos industriais, tais como no setor energético para captura de CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão, no setor químico para remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas de processos catalíticos nos quais o CO<sub>2</sub> pode envenenar os catalisadores e, especialmente, no setor de óleo e gás para a purificação do gás natural.