



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

(21) BR 102014007605-0 A2

(22) Data do Depósito: 28/03/2014

(43) Data da Publicação: 08/12/2015

(RPI 2344)



* B R 1 0 2 0 1 4 0 0 7 6 0 5 A

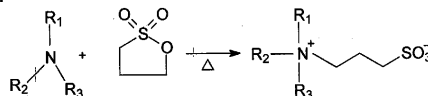
(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS DO TIPO SAIS DE ÁCIDO TETRA-ALQUIL-AMÔNIO-SULFÔNICO, SEUS DERIVADOS E PRODUTOS

(51) **Int. Cl.:** C01B 3/02; C25B 1/04

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, COMPANHIA ESTADUAL DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA -CEEE-D

(72) **Inventor(es):** FERNANDA FIEGENBAUM, ROBERTO FERNANDO DE SOUZA, MICHÉLE OBERSON DE SOUZA, EMILSE MARIA AGOSTINI MATINI, MARCIA REGINA BECKER, JANINE PADILHA BOTTON, FILIPE DOS SANTOS CORRÊA

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS DO TIPO SAIS DE ÁCIDO TETRA-ALQUIL-AMÔNIO-SULFÔNICO, SEUS DERIVADOS E PRODUTOS. A presente invenção diz respeito ao processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando soluções eletrolíticas Contendo líquidos iônicos do tipo sal de ácido tetra-alkil-amônio-sulfônico e de produtos da mesma classe, que contém, ao mesmo tempo, acidez de Brønsted e acidez de Lewis. O processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água ocorre em célula eletroquímica em temperaturas inferiores a 100 °C, em soluções aquosas e em potenciais de até -3V.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS DO TIPO SAIS DE ÁCIDO TETRA-ALQUIL-AMÔNIO-SULFÔNICO, SEUS DERIVADOS E PRODUTOS

Campo da invenção

001 A presente invenção diz respeito ao processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando soluções eletrolíticas contendo líquidos iônicos do tipo sal de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico, que contém, ao mesmo tempo, acidez de Brønsted e acidez de Lewis. O processo de produção de hidrogênio, objeto deste pedido de privilégio de propriedade industrial, cobre a síntese de líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico, seus derivados e produtos, e sua utilização como eletrólito suporte na realização da eletrólise da água ocorrendo em célula eletroquímica em temperaturas inferiores a 100°C, preferencialmente em temperaturas próximas à temperatura ambiente.

Antecedentes da invenção

002 A sustentabilidade global depende do equilíbrio de diferentes fatores, destacando-se dentre eles as fontes de energia, as fontes de poluição ambiental a serem minimizadas ou totalmente evitadas dentre outras, conforme revisado por C. J. Winter em International Journal of Hydrogen Energy, 12, (1987), 521. Neste contexto aparece a necessidade da produção do hidrogênio, composto que se constitui um transportador de energia privilegiado ao ter enorme potencial de armazenamento energético e poder ser utilizado na

alimentação em células a combustível, segundo J. A. Turner em *Science*, 305 (2004) 972 e M. Z. Jacobson e colaboradores em *Science*, 308 (2005) 1901.

003 A utilização da tecnologia de produção de hidrogênio através da eletrólise da água contempla a função de uso como vetor, mas mais do que isto, modifica profundamente a característica das células a combustível. A opção pela utilização de eletrodos de metais nobres, como paládio, estava ligada à necessidade de resistência aos contaminantes usualmente presentes no hidrogênio sintetizado pela reação de reforma de combustíveis fósseis. Atualmente, a maior parte do hidrogênio disponível é originária dessas reações de reforma catalítica, conforme descrito na revisão bibliográfica publicada por J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King e Y. Wang na revista *Catalysis Today*, 139 (2009) 244-260. O hidrogênio oriundo de reforma contém quantidades variáveis de contaminantes como o monóxido de carbono, que atua como forte veneno de catalisadores presentes nos eletrodos de células a combustível. Uma visão de futuro premiando uma tecnologia totalmente limpa constituída por um ciclo energético que passa pelo hidrogênio de eletrólise e que retorna à forma de água pela reação inversa ocorrendo em células a combustível é considerada fator de sustentabilidade exigido pela sociedade moderna.

004 Diversos métodos de produção de hidrogênio têm sido descritos ao longo do tempo, tal como apresentado por S. Dunn, em *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235, e a opção de eletrólise da água, ainda pouco popular, tem ganhado espaço por razões econômicas e, sobretudo, ambientais. Patentes como US8147661-B2 de J. M. Monn e colaboradores, *Unit for the*

electrolysis of water assim como muitas outras correlatas [BRPI00053295-A2 de T. J. Beck, *Processo para a produção de hidrogênio por decomposição térmica d'água*] [EP22284666-A1 de T. Kenji e colaboradores, *Water electrolysis system*] [US20120048731-A1 de E. Haryu e colaboradores, *Water electrolysis system*] abordam a questão do uso da eletrólise da água, indo até patentes como a BRPI0605478-1A de R. F. de Souza e colaboradores, *Processo de produção de hidrogênio* e a BRPI200403801-A de J. Dupont e colaboradores, *Processo de produção de hidrogênio em meios iônicos não usuais*, na qual a opção de uso de líquidos iônicos como meio condutor é considerada vantajosamente. Estas duas últimas patentes descrevem um líquido iônico, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMI.BF₄, que mostrou ser um bom meio condutor para a eletrólise da água realizada com diferentes materiais eletrocatalisadores. BMI.BF₄ foi descrito em BRPI0605478-1A por R. F. de Souza e colaboradores, *Processo de produção de hidrogênio* e em BRPI0403801-0A de J. Dupont e colaboradores, *Processo de produção de hidrogênio em meios iônicos não usuais*, como um eletrólito vantajoso para o sistema, uma vez que poderia substituir soluções alcalinas altamente corrosivas e assim a produção de hidrogênio ocorreria sem a degradação dos materiais de construção dos equipamentos envolvidos no sistema.

005 Os líquidos iônicos são materiais que costumam apresentar propriedades químicas e físicas pouco usuais, das quais se destacam pressão de vapor negligenciável, elevada condutividade elétrica, elevada mobilidade iônica, elevada estabilidade térmica e química, baixa inflamabilidade, além de

serem ambientalmente amigáveis como descrito em J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez em *Chemical Reviews*, 102 (2002) 3667-3692. Tais propriedades permitiram seus usos em grande diversidade de aplicações, podendo-se citar a aplicação como solventes em reações orgânicas e catalíticas como descrito na patente depositada por Y. Chauvin, R. F. de Souza e H. Olivier, FR2728180-A1, em processos de separação e extração [US20030125599A1 de L. C. Boudreau e colaboradores, *Separation os dienes from olefins using ionic liquid*], na síntese de novos materiais [US20090266230-A1 de M. Radosz e colaboradores, *Poly(ionic liquid) as new materials for CO₂ separation and other applications*], na preparação de nanomateriais [US7547347-B2 de H. Yang e Y. Wang, *Synthesis os nano-materials in ionic liquid*], e em processos enzimáticos catalíticos multifásicos [US7754462-B2 de Kragl e colaboradores, *Enzyme catalisys in the presence of ionic liquid*] e na obtenção de materiais híbridos, como estudado por M. Ammam, J. Fransaer em *Journal of solid State Chemsitry*, 184 (2011) 818-824 e por J. Rymarczyk e colaboradores em *European Polymer Journal*, 44 (2008) 2153-2161.

006 Outro campo de aplicação advém da alta condutividade e a ampla janela eletroquímica destes líquidos iônicos, que os tornam excelentes candidatos para serem utilizados como eletrólitos em processos e dispositivos eletroquímicos. A utilização de líquidos iônicos como eletrólitos livres de solventes convencionais em dispositivos e processos, tais como, baterias recarregáveis de lítio, células a combustível, sensores químicos, capacitores eletroquímicos, células solares e eletrodeposição é bastante promissora

[US008034956-B2 de Y. Tsukada e colaboradores, *Ionic liquid and method for producing the same, method for forming oxide film on metal surface, electrolyte capacitor and electrolyte*, US20110206979-A1 de N. Giroud e H. Rouault, *Lithium-ion rechargeable accumulators including an ionic liquid electrolyte*, US20110212359-A1 de H. Dai e colaboradores, *Electrochemical cells with ionic liquid electrolyte*, US20060035137-A1 de T. Maruo e colaboradores, *Nonaqueous electrolyte, nonaqueous-electrolyte secondary battery*, US007471502-B2 de T. Sato e colaboradores, *Ionic liquids, electrolyte salts for electrical storage devices, liquid electrolytes for electrical storage devices, electrical double-layer capacitors, and secondary batteries*].

007 Uma propriedade fundamental dos líquidos iônicos é sua acidez. Os líquidos iônicos podem ser classificados como ácidos ou bases de Lewis, de Brønsted e combinados Brønsted-Lewis.

008 Os líquidos iônicos com caráter ácido de Lewis normalmente são formados por um ânion, receptor de elétrons, sendo exemplo comum os compostos organoaluminatos de metais como zinco, gálio, índio e estanho dentre outros. Esses líquidos iônicos são utilizados com sucesso como solventes ou catalisadores ácidos com a característica de serem reutilizados sem apresentar desativação significativa, quando comparados com outros catalisadores ácidos.

009 Os líquidos iônicos ácidos de Brønsted são formados por um doador de próton, que pode ser um cátion contendo um grupo funcional ácido ou por ânions contendo hidrogênio ionizável. Exemplos típicos dos primeiros são os

ácidos sulfônicos [SO₃H] e ácidos orgânicos [COOH] e dos segundos os hidrogenossulfatos [HSO₄] ou outros radicais monoácidos. Embora a acidez desses líquidos iônicos seja similar àquela dos ácidos fracos utilizados como catalisadores de reações orgânicas, sua preparação é mais simples, são recicláveis e ambientalmente amigáveis. Além disso, pode-se aumentar seu caráter ácido pela incorporação de um ou mais grupos funcionais doadores de prótons.

010 Os líquidos iônicos combinados de Brønsted-Lewis apresentam características tanto de ácidos de Brønsted como de ácido de Lewis. Sua preparação costuma ser baseada na síntese de um ácido de Brønsted, contendo um ou mais grupos funcionais doadores de próton e um ânion halogeneto seguida da reação com um cloreto ou fluoreto metálico. Os líquidos iônicos combinados Brønsted-Lewis são ácidos fortes e podem ser utilizados como catalisadores ou solventes sendo que o estudo para outras aplicações é ainda incipiente.

011 A patente EP2090565-A2 de T. Sato e colaboradores, *Ionic liquids* em nome de Nisshinbo Industries, descreve a obtenção de sais envolvendo um cátion amônio ou fosfônio quaternário, tendo como substituintes grupamentos alquila contendo de 1 a 5 carbonos, que podem formar anel entre si e, ao menos, um grupamento alcóxido de fórmula RO-(CH₂)_n onde n varia de 1 a 20. Os ânions constituintes destes sais podem ser BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, NbF₆⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻,

entre outros. Estes líquidos iônicos foram utilizados em capacitores de dupla-camada elétrica e em baterias secundárias.

012 A patente EP1642894-B1 de T. Nishida e colaboradores, *Quaternary ammonium salt, electrolyte, and electrochemical device* em nome da Otsuka Chemical Co. e Stella Chemifa Corporation descreve a invenção de sais de amônio quaternário que podem ser utilizados como eletrólitos, soluções eletrolíticas e constituintes de dispositivos eletroquímicos. Os dispositivos reivindicados consistem em sistemas que armazenam energia elétrica onde está presente o líquido iônico puro ou dissolvido em solvente orgânico. Este relatório de invenção cita alguns cátions de amônio quaternário com radicais hidrocarbonetos, inclusive citando exemplos já mostrados no depósito de patente EP2090565-A2 de T. Sato e colaboradores, *Ionic liquids*.

013 São encontrados no estado da técnica e da arte alguns documentos descrevendo a obtenção de líquidos iônicos, entretanto, ao melhor de nosso conhecimento, não foi encontrada anterioridade que descreva a síntese e utilização dos líquidos iônicos reivindicados na presente patente e o processo de obtenção de hidrogênio pelo método aqui descrito.

Descrição e sumário da invenção

014 Neste documento é descrito um processo de obtenção de hidrogênio através da eletrólise da água utilizando uma família de líquidos iônicos com caráter de ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted, como eletrólitos e os líquidos iônicos do tipo tetra-alkil-amônio-sulfônico *per se*. Os líquidos iônicos são preparados a partir de aminas terciárias que reagem com compostos

heterocíclicos contendo enxofre e oxigênio, como a 1,3-propanossultona, e posteriormente são reagidos com ácidos de Lewis do tipo ácido tetrafluorobórico, gerando novos compostos, altamente estáveis eletroquimicamente, com caráter ácido pronunciado e elevada condutividade, com excelente desempenho na eletrólise da água.

015 Nesta invenção são preparados compostos químicos de fórmula genérica K^+A^- onde K^+ é um cátion amônio quaternário substituído por grupos alquila, sendo uma ou mais substituições correspondente a grupos alquilas do tipo ácido de Brønsted contendo um ou mais grupos funcionais SO_3H , $COOH$ ou H e o ânion A^- corresponde a um ânion do tipo ácido de Lewis, preferencialmente um ânion halogenado ou grupamentos como, por exemplo, BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3CO_2^-$ ou $N(CN)_2^-$.

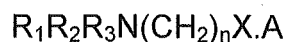
Descrição detalhada da invenção

016 Como eletrólitos na eletrólise da água são utilizados líquidos iônicos sintetizados a partir de um precursor derivado de amina terciária com alquil-sultona ou alquil-lactona, usando como solvente o acetato de etila. A reação ocorre com razão molar 1:1 à $50^\circ C$, deixando o sistema em refluxo por 2h, podem ser usados cerca de 20 mL de solvente. Após, o produto formado deve ser filtrado, lavado com solvente e seco à $100^\circ C$ por tempo adequado para garantir a secagem completa.

017 Os líquidos iônicos utilizados como eletrólitos podem ser sintetizados através da reação dos precursores derivados de sal de amônio quaternário

com ácidos de Lewis, na razão molar 1:1, em temperatura ambiente por 30 min. Após, os líquidos iônicos são secos a vácuo a 90°C por 2h.

018 Os líquidos iônicos pleiteados neste relatório descritivo são compostos que correspondem à fórmula:



em que R_1 , R_2 , R_3 são grupamentos H, CH_3 , C_yH_{2y} , onde y varia de 1 a 30; n varia de 1 a 20, em que $X = SO_3H$, $COOH$ ou H e em que $A = BF_4^-$, PF_6^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3CO_2^-$ ou $N(CN)_2^-$.

019 A eletrólise da água é realizada em célula de Hoffmann onde são colocados os eletrodos (referência, trabalho e contraeletrodo) e nestes é conectado o Potenciostato. No potenciostato são realizadas as análises de Cronoamperometria onde é possível medir a carga (Q), a corrente (I) e o tempo (t), tendo o potencial (E) sido previamente determinado, além da área do eletrodo de trabalho. O potencial aplicado pode variar de -1,3V a -3,0V e as concentrações do eletrólito utilizadas na célula compreendem uma faixa de 0,1 – 0,7M. O controle da temperatura do processo de produção de hidrogênio pode ser feito com um controlador de temperatura na faixa de 25°C à 100°C.

020 Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são apresentados abaixo exemplos, não limitantes, compreendendo síntese de líquidos iônicos e os desempenhos destes no processo de produção de hidrogênio através da eletrólise da água.

Exemplos

Exemplo 1:

021 Em um balão volumétrico de 250 mL são adicionados os reagentes, numa razão molar 1:1 e 20 mL de acetato de etila. O sistema é mantido sob agitação e aquecimento a 50°C por 2h. Após, o precipitado obtido, é filtrado e lavado com 3 alíquotas de 10 mL de acetato de etila, obtendo-se um sólido branco. O sólido branco é seco sob vácuo por 2h a 100°C. O Esquema 1 apresenta a reação para obtenção do composto 3-trietilamônio-propanossulfonato, intermediário para a síntese do líquido iônico objeto desta patente.

022 Após, 56,78 g de 3-trietilamônio-propanossulfonato são reagidos com 31,53 mL de ácido tetrafluorobórico, de modo a se ter uma proporção molar 1:1, em 4,59 mL de água. O sistema é mantido com agitação, à temperatura ambiente por 30 minutos. Após, o sal produzido é seco a vácuo, a 90°C por 2h. O Esquema 2 apresenta a reação para obtenção do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico.

023 Procedimentos de síntese similares foram utilizados para a preparação dos líquidos iônicos reivindicados neste relatório descritivo, sendo utilizados tanto na síntese dos precursores como na síntese dos líquidos iônicos, aminas terciárias, alquil-sulfonas ou alquil-lactonas e ácidos de Lewis, respectivamente, mantendo as mesmas condições de síntese.

024 As Figuras 1 e 2 mostram os espectros de ^1H e ^{13}C -RMN do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico.

Exemplo 2: Medidas de condutividades dos líquidos iônicos

025 A Tabela 1 mostra os valores de condutividade do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico medidos em diferentes concentrações em água.

Tabela 1. Condutividade do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água

Teste	Concentração (mol.L ⁻¹)	Condutividade (mS/cm ²)
1	0,1	30,6
2	0,2	79,1
3	0,3	100,9
4	0,7	132,5

026 As medidas realizadas mostram que o líquido iônico reivindicado neste documento possui uma condutividade quatro vezes maior que o tetrafluoroborato de dialquil-imidazólio, objeto da BRPI0403801-0A de Dupont J. e colaboradores, *Processo de produção de hidrogênio em meios iônicos não usuais*.

Exemplo 3: Efeito do potencial de trabalho no desempenho do sistema na eletrólise da água

027 Numa célula de Hoffmann de volume interno de 100 mL é colocada uma solução 0,1M de tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água. São utilizados fios de platina como eletrodos de trabalho e contraeletrodo. O potencial aplicado ao sistema varia de -1,3 a -2,0 V por um período de tempo até obter-se 25 mL de gás hidrogênio. O equipamento

utilizado para aplicação do potencial e leitura da corrente resposta do sistema é um potenciostato da marca Autolab modelo PGSTAT30. O volume dos gases produzidos, hidrogênio e oxigênio, são medidos dentro da célula. O sistema opera a uma temperatura de 25°C. A eficiência do sistema é calculada a partir da eficiência Faradáica (η), que é a razão entre o volume de hidrogênio produzido ($V_{H_2}^R$) no compartimento catódico durante a reação eletroquímica e do volume de hidrogênio calculado ($V_{H_2}^T$) considerando os dados de carga consumida pelo sistema (Q). A carga é determinada multiplicando-se a corrente do sistema pelo do tempo, ou seja, $Q=ixt$, sendo i a corrente medida em ampères e t o tempo em segundos. O cálculo da eficiência Faradáica é expresso por:

$$\eta\% = \frac{V_{H_2}^R}{V_{H_2}^T} \times 100$$

em que $V_{H_2}^R$ é o volume de hidrogênio medido diretamente no equipamento e $V_{H_2}^T$ é o volume de hidrogênio teórico calculado pelo valor de carga através de

$$V_{H_2}^T = \frac{Q}{2F} \frac{RT}{P}$$

028 A produtividade de cada sistema foi avaliada pela densidade de corrente (j) que corresponde a corrente por unidade de área do eletrodo, sendo utilizado sempre o eletrodo de 0,2278 cm². A Tabela 2 abaixo mostra os resultados da produção de hidrogênio via eletrólise da água com 0,1M do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água nos potenciais entre -1,3 e -2,0V.

029 **Tabela 2.** Efeito do potencial de trabalho no desempenho do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico na eletrólise da água 0,1 M.

Teste	Potencial / V	$j / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Eficiência, $\eta / \%$
5	-1,3	95	97
6	-1,5	141	96
7	-1,7	182	95
8	-2,0	185	99

030 Conforme os resultados mostrados na Tabela 2, para potenciais aplicados entre -1,3 e -2,0V a eficiência do sistema é superior a 95%. Os dados de densidade de corrente mostram que o sistema de eletrólise, contendo como eletrólito o líquido iônico na concentração de 0,1M, apresenta um melhor desempenho quando é aplicado um potencial de -2,0V entre os eletrodos. Nesta condição obtém-se uma maior produção de hidrogênio, indicada pelo valor da densidade de corrente de 185mA cm^{-2} , obtendo-se eficiência de 99%. Em qualquer potencial de trabalho, a eficiência foi superior a 95%.

Exemplo 4.

031 Em um sistema nas mesmas condições do descrito no exemplo 3, usa-se um eletrólito na concentração de 0,2 M. A Tabela 3 abaixo mostra os resultados da produção de hidrogênio via eletrólise da água com 0,2 M do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água nos potenciais entre -1,3 e -2,0 V.

Tabela 3. Efeito do potencial de trabalho no desempenho do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico na eletrólise da água 0,2 M.

Teste	Potencial / V	$j / \text{mA.cm}^{-2}$	Eficiência, $\eta / \%$
5	-1,3	310	99
6	-1,5	256	98
7	-1,7	265	95
8	-2,0	338	98

032 Igualmente ao sistema utilizando um eletrólito mais diluído, ao testar o sistema com uma solução 0,2M de líquido iônico, o potencial em que mais hidrogênio foi produzido foi de -2,0V, indicado pelo valor de corrente de 338 mA.cm^{-2} . Independente do potencial utilizado, o sistema possui uma elevada eficiência, acima de 95%.

Exemplo 5.

033 Em um sistema nas mesmas condições do descrito no exemplo 3, use-se um eletrólito na concentração de 0,3M. A Tabela 4 abaixo mostra os resultados da produção de hidrogênio via eletrólise da água com 0,3M do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água nos potenciais entre -1,3 e -2,0V.

Tabela 4. Efeito do potencial de trabalho no desempenho do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico na eletrólise da água 0,3 M

Teste	Potencial / V	$j / \text{mA.cm}^{-2}$	Eficiência, $\eta / \%$
5	-1,3	341	95

6	-1,5	343	96
7	-1,7	459	97
8	-2,0	552	97

034 Conforme os resultados anteriores, o potencial no qual ocorre maior produção de hidrogênio é em -2,0V e a eficiência do sistema se mantém elevada (> 95%). Outro ponto a ser considerado é o registro dos valores de densidade de corrente que, quando comparadas às equivalentes da Tabela 2, são três vezes maiores. Esses resultados indicam que ao se triplicar a concentração do líquido iônico, a quantidade de hidrogênio produzido também é triplicada.

Exemplo 6.

035 Em um sistema nas mesmas condições do descrito no exemplo 3, usa-se um eletrólito na concentração de 0,7M. A Tabela 5 abaixo mostra os resultados da produção de hidrogênio via eletrólise da água com 0,7M do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água nos potenciais entre -1,3 e -2,0V.

Tabela 5. Efeito do potencial de trabalho no desempenho do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico na eletrólise da água 0,7 M.

Teste	Potencial / V	$j / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Eficiência, $\eta / \%$
5	-1,3	302	97
6	-1,5	558	95
7	-1,7	673	93

8	-2,0	957	96
---	------	-----	----

036 Ao se utilizar uma solução de líquido iônico na concentração de 0,7M, o sistema continua a ter melhor desempenho quando aplicada um potencial de -2,0V.

Exemplo 7. Efeito da concentração do eletrólito no sistema de eletrólise da água.

037 Numa célula de Hoffmann como a descrita no exemplo 3, são colocadas soluções aquosas de líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em diferentes concentrações, à temperatura de 25°C. O potencial aplicado ao sistema é de -2,0V. A eficiência do sistema é calculada conforme descrito no exemplo 1. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Desempenho do sistema de produção de hidrogênio na presença de diferentes concentrações de líquido iônico à 25°C e -2,0V.

Teste	Concentração (mol.L ⁻¹)	j (mA.cm ⁻²)	Eficiência, η%
9	0,1	185	99
10	0,2	338	98
11	0,3	552	97
12	0,7	956	96

038 Os resultados obtidos mostram que a melhor concentração de líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico para a produção de hidrogênio é 0,7M em água, pois nesta concentração ocorre a maior produção de hidrogênio sem variação significativa na eficiência.

Exemplo 8. Efeito da temperatura no sistema de eletrólise da água.

039 Numa célula de Hoffmann como a descrita no exemplo 3, é colocada a solução contendo 0,7M de líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água, e é variada a temperatura de operação do sistema. O potencial aplicado ao sistema é de -2,0V. A eficiência do sistema é calculada conforme descrito no exemplo 1.

Tabela 7. Desempenho do sistema de produção de hidrogênio na presença de líquido iônico em diferentes temperaturas e -2,0V.

Teste	Temperatura (°C)	j (A.cm ⁻²)
13	25	0,957
14	30	1,149
15	40	1,267
16	50	1,421
17	60	1,596
18	70	1,695
19	80	1,770

040 Os resultados da Tabela 7 mostram que a produção de hidrogênio aumenta com a elevação da temperatura, validando o processo para a baixa de temperatura de até 80°C.

Exemplo 9. Comparativo dos Líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico.

041 Numa célula de Hoffmann como a descrita no exemplo 3, é colocada a solução contendo 0,7M dos líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) ou tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em água. Os potenciais aplicados foram de -1,7V e -2,0V. A eficiência do sistema é calculada conforme descrito no exemplo 3.

Tabela 8. Efeito do potencial no desempenho dos líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico em solução aquosa 0,7 M na eletrólise da água.

Teste	Potencial/ V	j / mA.cm ⁻²	Eficiência, η / %
20 ^(a)	-1,7	30	88
21 ^(b)	-1,7	673	93
22 ^(a)	-2,0	70	88
23 ^(b)	-2,0	956	96

(a) tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (b) tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico

042 Os resultados indicam um desempenho muito superior do novo líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico quando comparado ao líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄).

Descrição detalhada das figuras

043 Esquema 1. Rota de síntese do composto 3-trietilamônio-propanossulfonato

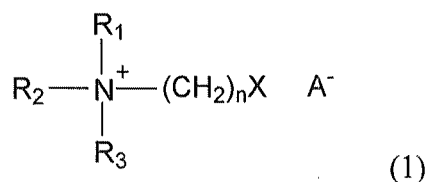
044 Esquema 2. Rota de síntese do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico.

045 Figura 1. Espectro de ¹H RMN do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico

046 Figura 2. Espectro de ¹³C RMN do tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico.

Reivindicações

1) Processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico, seus derivados e produtos **caracterizado** por utilizar líquidos iônicos de fórmula 1:



Onde R_1 , R_2 e R_3 podem ser grupamentos, independentemente, alquila, metila, etila, propila, butila ou qualquer alquila de fórmula geral C_nH_{2n+1} , alquenila de fórmula geral C_nH_{2n-1} , alquinila de fórmula geral C_nH_{2n-3} , arila ou alquilarila; n pode ser de 1 a 20; X pode ser SO_3H , $COOH$ ou H e A pode ser BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3CO_2^-$ ou $N(CN)_2^-$.

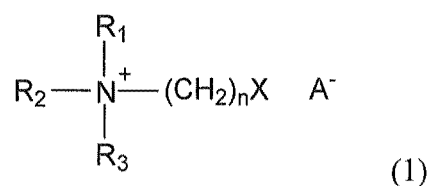
2) Processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico, seus derivados e produtos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar soluções aquosas dos líquidos iônicos em quaisquer concentrações.

3) Processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico, seus derivados e produtos de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar soluções aquosas dos líquidos iônicos em temperaturas de até $100^\circ C$.

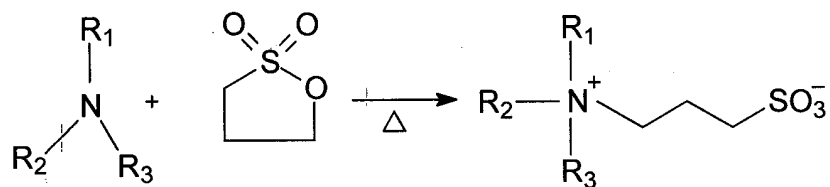
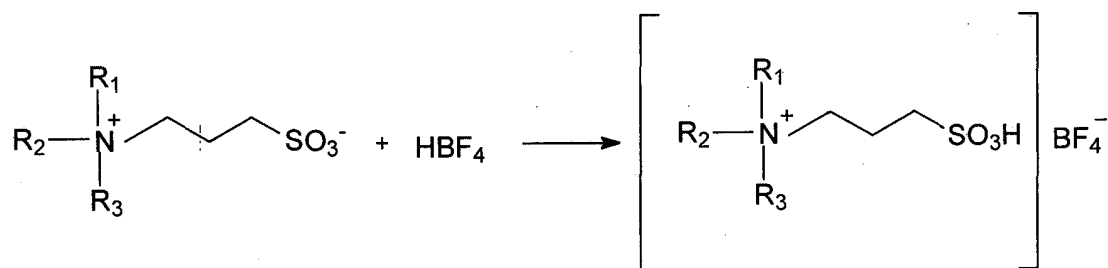
4) Processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico, seus derivados e produtos de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar soluções aquosas dos líquidos iônicos em potenciais de até -3,0V.

5) Processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico, seus derivados e produtos de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar o líquido iônico como eletrólito na eletrólise da água, em eletrolisadores.

6) Produtos **caracterizados** por compreenderem a fórmula mínima:



Onde R_1 , R_2 e R_3 podem ser grupamentos, independentemente, alquila, metila, etila, propila, butila ou qualquer alquila de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, alquenila de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, alquinila de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$, arila ou alquilarila; n pode ser de 1 a 20; X pode ser SO_3H , COOH ou H e A pode ser BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- ou $\text{N}(\text{CN})_2^-$.

Figuras**Esquema 1****Esquema 2**

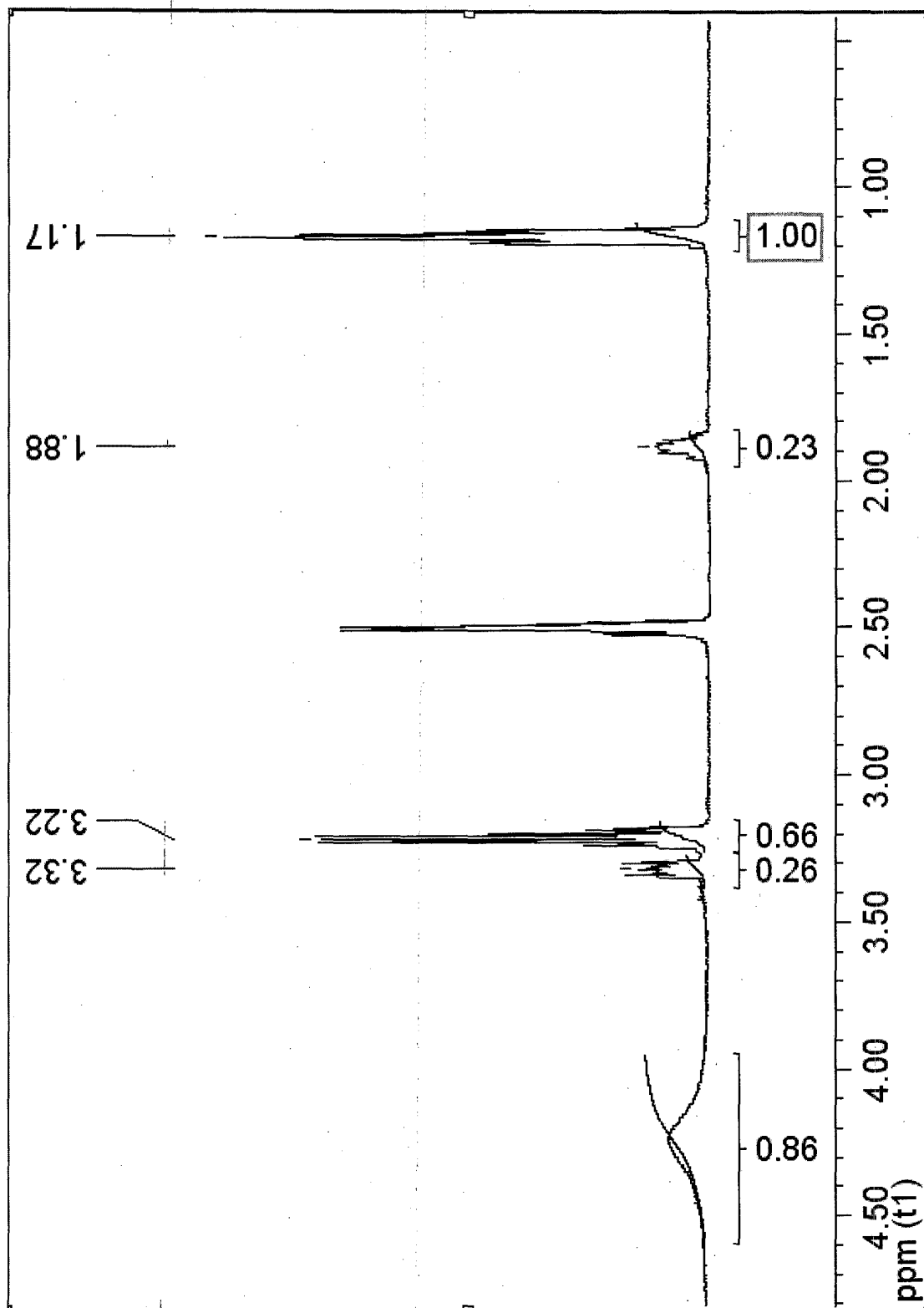


Figura 1

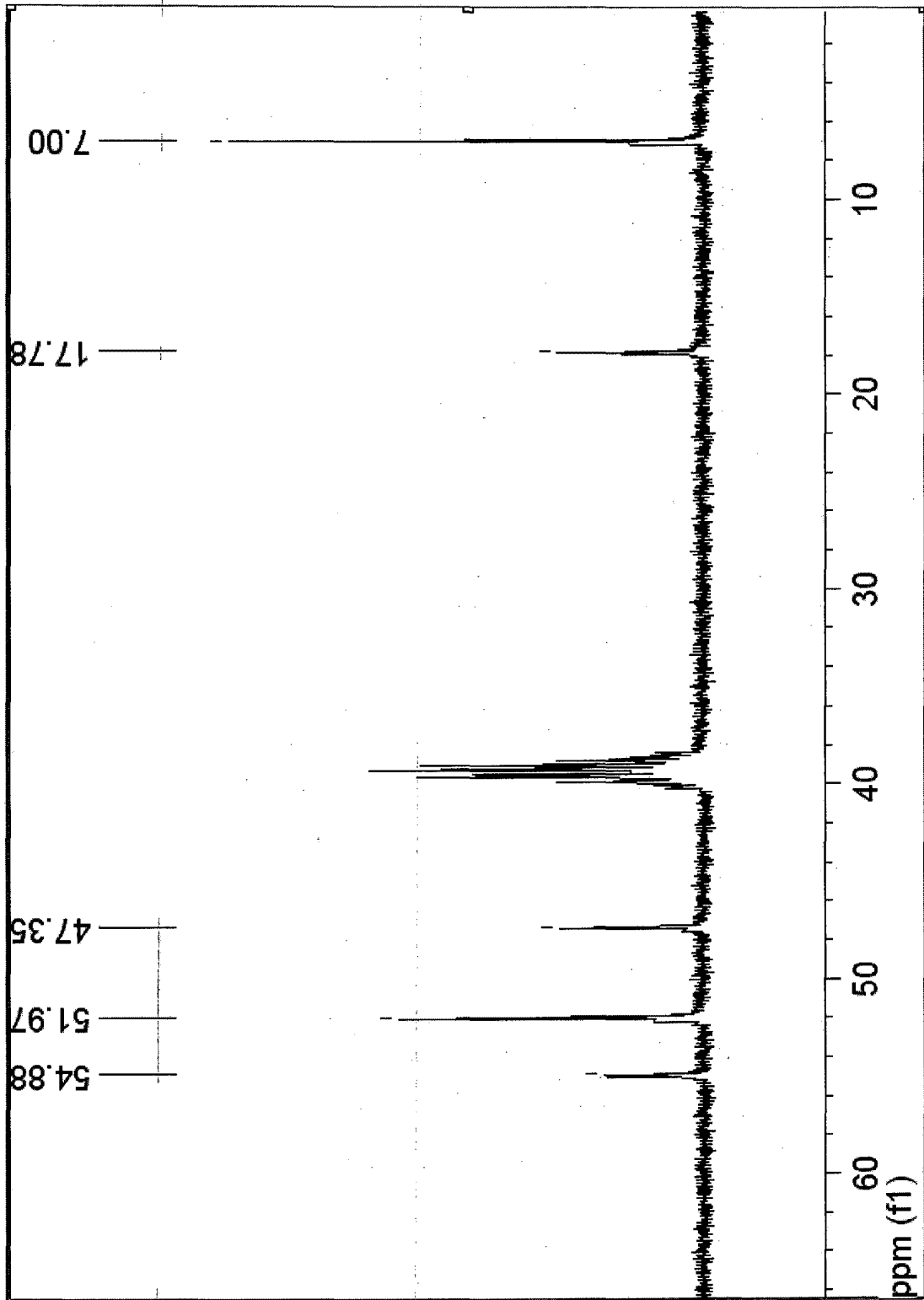


Figura 2

Resumo

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS DO TIPO SAIS DE ÁCIDO TETRA-ALQUIL-AMÔNIO-SULFÔNICO, SEUS DERIVADOS E PRODUTOS

A presente invenção diz respeito ao processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando soluções eletrolíticas contendo líquidos iônicos do tipo sal de ácido tetra-alkil-amônio-sulfônico e de produtos da mesma classe, que contém, ao mesmo tempo, acidez de Brønsted e acidez de Lewis. O processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água ocorre em célula eletroquímica em temperaturas inferiores a 100 °C, em soluções aquosas e em potenciais de até -3V.