



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

(11) (21) **PI 0403801-0 A**

(22) Data de Depósito: 06/09/2004
(43) Data de Publicação: **02/05/2006**
(RPI 1843)



(51) Int. Cl⁷.:
C25B 1/04

(54) Título: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO EM MEIOS IÔNICOS NÃO USUAIS**

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

(72) Inventor(es): Jairton Dupont, Janine Carvalho Padilha,
Reinaldo Simões Gonçalves, Roberto Fernando de Souza

(57) Resumo: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MEIOS IÔNICOS NÃO USUAIS". A presente invenção descreve processos eletroquímicos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água, onde são utilizados como eletrólitos líquidos iônicos ou sais fundidos em temperatura ambiente; os líquidos iônicos preferenciais são do tipo que compreendem sais de amônio, sais de fosfônio, sais de imidazólio e correlatos passíveis de utilização em ampla faixa de condições operacionais; o produto final é de alta pureza e de baixo custo de produção.

Relatório Descritivo

Processo de Produção de Hidrogênio em Meios Iônicos Não Usuais**Campo da Invenção**

5 A presente invenção diz respeito a processos de produção de hidrogênio. Mais especificamente, diz respeito à produção de hidrogênio através da eletrólise da água em célula eletroquímica utilizando um eletrólito do tipo líquido iônico ou sal fundido em temperaturas inferiores a 100°C, preferencialmente em temperatura ambiente.

10

Antecedentes da Invenção

O crescimento populacional que ocorreu juntamente com o desenvolvimento tecnológico provocou um grande aumento no consumo de energia no mundo moderno. Tendo em vista o conhecimento de que as reservas de combustíveis fósseis são limitadas diferentes pesquisas estão sendo desenvolvidas com a finalidade de descobrir combustíveis alternativos antes que as reservas fósseis existentes se esgotem. Os combustíveis fósseis utilizados atualmente, além de não serem fontes de energia renováveis são responsáveis por elevada parcela do impacto ambiental total observado no mundo, pois são utilizados em queimas, e, assim, liberam vários poluentes no meio ambiente, com destaque para CO, CO₂, SO_x, NO_x, metais pesados e cinzas, conforme descrito por C. J. Winter em *International Journal of Hydrogen Energy*, 12, 521 (1987). Algumas fontes de energia podem ser usadas em substituição aos combustíveis convencionais. O carvão, por exemplo, é citado como um substituinte da gasolina, pois dele podem ser obtidos hidrogênio, gás natural sintético e gasolina sintética, apesar da incidência de um custo elevado associado a tais produções. Uma outra opção é a utilização de fontes nucleares para a produção de energia, passando ou não pela produção de hidrogênio.

O hidrogênio vem sendo considerado de maneira crescente como fonte alternativa de energia. O hidrogênio pode ser obtido pela decomposição da água usando diferentes métodos, entre eles a eletrólise que pode utilizar diferentes fontes de energia. O hidrogênio obtido por este método pode ser sintetizado a partir de fontes de corrente de origens diversas, inclusive as não convencionais e renováveis. Dentre elas, merecem menção às fontes de energias atômicas, solares, eólicas ou das marés, conforme descrito por J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager e R. E. White, em *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 505 (1981).

O uso da energia acumulada no hidrogênio está crescendo em importância, caracterizando-se como uma tecnologia em pleno progresso e tornando-se uma real opção energética, passando a ser considerado por muitos especialistas como a energia do futuro para aquecimento, transporte, aplicações portáteis, propulsores para missões espaciais, etc. O hidrogênio pode ser usado como um meio de estocagem de energia para tecnologias intermitentes e sazonais. Ele também é usado para melhorar muitos processos metalúrgicos, além de ser utilizado como material de partida para diferentes tipos de indústrias químicas. Exemplos típicos são: a síntese de amônia, do metanol, o processo de refinamento de óleo, etc., conforme descrito por D. L. Stojic, M. P. Marceta, S. P. Sovilj e S. S. Miljanic em *Journal of Power Sources*, 118, 315 (2003). Conforme citado na patente norte-americana US 6,692,621, o hidrogênio exibe muitas vantagens como uma fonte de energia alternativa, incluindo alta densidade de energia e, principalmente, o fato que sua recombinação com oxigênio só produz água, sendo, portanto, ambientalmente neutra.

A recuperação da energia acumulada no hidrogênio pode ser realizada por dois métodos: químico e eletroquímico. No processo químico, utiliza-se hidrogênio do mesmo modo que seria utilizado o gás natural ou a gasolina. Muitas máquinas à base de hidrogênio existem e outras estão sendo desenvolvidas. É relativamente fácil converter uma máquina que opera com hidrocarbonetos para operar com hidrogênio, substituindo o sistema de injeção

de combustível, conforme descrito por J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White em *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 505 (1981). Diversos processos de obtenção de hidrogênio são conhecidos, entre eles: (i) a partir do carvão, em elevadas 5 temperaturas; (ii) pelos processos de reforma de combustíveis fósseis, (iii) a partir das queimas anaeróbicas de biomassa, (iv) pela decomposição da água em hidrogênio empregando algas que contém hidrogenase, ou ainda (iii) pela eletrólise da água. Este último, também conhecido como processo eletroquímico, é conduzido em células de combustível, nas quais hidrogênio e 10 oxigênio reagem em eletrodos apropriados, embora ainda com rendimentos moderados.

A literatura patentária é rica em exemplos de processos para a produção de hidrogênio. Um exemplo é a descrição da produção de hidrogênio por reforma de hidrocarbonetos descrita na patente US 6,656,617.

15 O pedido de patente brasileiro PI 0113349-7, depositado em 17/08/2001 em nome de Deutsche BP AG, descreve um reator de membrana para a produção de hidrogênio de alta pureza a partir de uma corrente de hidrocarbonetos e vapor de água.

20 O pedido de patente brasileiro PI 0100592-8, depositado em 12/02/2001 em nome de Xenophon Verykios, descreve um processo para a produção de hidrogênio e energia elétrica, com emissão zero de poluentes, partindo do etanol que é produzido de biomassa, que é caracterizado pela oxidação/modificação parcial de etanol com água para a produção de hidrogênio, que é subsequente alimentado em uma pilha termelétrica 25 para produção de energia elétrica.

O pedido de patente brasileiro PI 0005329-5, depositado em 10/11/2000 em nome de Shec Labs Solar Hydrogen Energy Corporation, descreve processos e aparelhos para a produção de hidrogênio a partir da água, incluindo o aquecimento da água em uma temperatura na qual ocorre a 30 dissociação da água para formar uma mistura compreendendo gás de hidrogênio e gás de oxigênio.

O pedido de patente brasileiro PI 0017078-0, depositado em 01/02/2000 em nome de Sukomal Roychowdhury, descreve materiais orgânicos decompostos por via anaeróbica, tais como material de aterro sanitário ou lodo de esgoto, que são tratados pela passagem de uma corrente elétrica para intensificar a produção de hidrogênio, suprimir a formação de metano, e diminuir o tempo necessário para processar esses materiais. Um processo e aparelho para a separação do dióxido de carbono de outro material gasoso produzido pela decomposição do material orgânico também são descritos.

O pedido de patente brasileiro PI 9708007-1, depositado em 06/03/1997 em nome de Erik Bengtsson Process Design, descreve um processo para a produção de peróxido de hidrogênio por síntese direta de hidrogênio e oxigênio em contato com um catalisador. O processo é caracterizado pelo fato da reação ser conduzida num solvente orgânico na ausência de fase aquosa, tendo limitada solubilidade de água e peróxido de hidrogênio.

Além dos pedidos acima citados, existem inúmeros outros que foram publicados sobre o assunto, mas nenhum deles descreveu a técnica de obtenção de hidrogênio em meios iônicos, não usuais.

Corroborando o que acaba de ser dito, é sabido que dentre os diversos processos para se obter hidrogênio encontra-se o processo de eletrólise da água, o qual tem a vantagem de ser uma reação na qual não ocorre a formação de subprodutos e, por isso, constituindo-se num método extremamente atrativo do ponto de vista ambiental; entretanto, o mesmo tem a desvantagem de utilizar eletrólitos que corroem os materiais e que necessitam de temperatura elevada, sendo, portanto, necessário melhorá-lo tecnologicamente. Neste sentido, foram desenvolvidos diversos estudos os quais visavam aumentar a eficiência da eletrólise da água e diminuir o custo do processo, porém, até o momento, não se tem notícias de algum sucesso alcançado neste particular. Por isso, pode-se dizer que existe um consenso de que tal objetivo só será alcançado de maneira consistente quando for utilizado um eletrólito que não precise de compostos ativadores e que opere à temperatura ambiente e com elevada eficiência.

Em qualquer sistema eletrolítico, o eletrólito é usado com a finalidade de aumentar a condutividade, pois, desta forma, consegue-se geralmente fazer passar maior corrente através dos eletrodos e, com isso, aumentar a produção de hidrogênio. Sabe-se que o sistema convencional de eletrólise da água usa eletrólito aquecido, conforme descrito por O. Ulleberg em *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 21 (2003). Condições típicas de operação são: temperatura entre 70 e 100 °C e pressão entre 1 a 30 bar. Ainda com relação à produção de hidrogênio via eletrólise da água D. L. Stojic, M. P. Marceta, S. P. Sovilj e S. S. Miljanic publicaram em *Journal of Power Sources*, 118, 315 (2003) que a utilização de eletrólitos aquosos alcalinos é reconhecida como tecnologia convencional, bem estabelecida, porém consumindo 4.5 a 5 kWh por m³ de hidrogênio em eletrolisadores industriais. Este é um fator limitante para o uso deste método em larga escala, exceto em países onde a eletricidade é muito barata. Também neste sentido foram feitas diversas tentativas para diminuição do consumo de energia na eletrólise levando a melhorias no processo. Uma destas foi o uso de ativadores iônicos tais como, complexos cobalto-etilenodiamina, usados separadamente ou em combinação com molibdato de sódio, os quais diminuíram a energia de ativação do sistema em até 10% quando misturados a uma solução aquosa de KOH a 30% em peso.

Um outro ponto que deve ser ressaltado diz respeito às fontes de energia que são utilizadas para efetuar a eletrólise. Dentre elas pode-se citar: (i) o sol, apesar da necessidade de plantas energéticas para a captação e armazenamento desta energia; (ii) as hidroelétricas, capazes de abastecer cidades com o ônus da necessidade de distribuição e transporte de energia; (iii) os ventos, capazes de colocar em funcionamento geradores a um custo razoável; (iv) a energia cinética de rios naturais ou marés do oceano, pois este fluxo pode ser utilizado para acionar rotores de geradores, etc. Das várias técnicas disponíveis para obtenção de energia para a produção de hidrogênio, citadas acima, provavelmente a mais econômica é aquela que utiliza a energia solar, mas seu uso depende de investimentos consistentes. O hidrogênio

fabricado por qualquer uma das técnicas anteriormente citadas pode ser estocado, transportado e utilizado sem causar impacto ambiental, reunindo as vantagens de ser ecologicamente aceitável e renovável.

Além das fontes de energia usuais, células fotovoltaicas também têm sido utilizadas para produção de hidrogênio, visto que as mesmas produzem 5 voltagens e correntes aceitáveis para a dissociação eletroquímica da água de uma maneira ambientalmente neutra, conforme descrito por J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White em *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 519 (1981). Porém, a 10 produção em escala industrial de hidrogênio empregando células fotovoltaicas ainda requer avanços tecnológicos significativos e depende da disponibilidade de grande quantidade de recursos. A referida obra avaliou, ainda, o impacto sobre o custo do transporte do hidrogênio que é produzido demonstrando que a eletricidade produzida a partir de processo envolvendo a fabricação local de 15 hidrogênio, evitando-se custos de transporte, pode alcançar um terço do custo pago atualmente pelos consumidores.

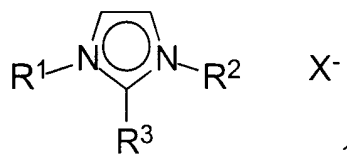
Por todo o exposto, pode-se concluir que dentre as várias tecnologias que foram desenvolvidas para aumentar a eficiência energética da eletrólise da água, descritas até o momento, todas apresentam desvantagens. O presente 20 pedido de privilégio visa, portanto, propor uma nova família de eletrólitos com os quais a eletrólise da água é realizada em temperatura ambiente. O objetivo deste trabalho foi o de realizar a decomposição eletrolítica da água, em meios iônicos não usuais, como técnica para a obtenção de hidrogênio altamente puro com baixo custo e elevada eficiência.

Sumário da Invenção

É um objeto da presente invenção proporcionar um processo de produção de hidrogênio através da eletrólise da água em meios condutores não usuais. Em um aspecto da presente invenção, são descritos processos 30 eletroquímicos para realização da eletrólise da água nos quais o eletrólito é um líquido iônico em temperatura ambiente.

Descrição Detalhada da Invenção

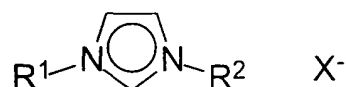
O processo para a produção de hidrogênio via eletrólise da água empregando um líquido iônico como eletrólito suporte, objeto da presente invenção, emprega eletrodos usuais. Exemplos preferenciais incluem eletrodos de platina ou platina iridiada, embora outros tipos de eletrodos também possam ser utilizados. A solução aquosa a ser eletrolisada é preparada com eletrólitos do tipo líquido iônico, os quais podem ser um sal de imidazólio. Os líquidos iônicos preferenciais da presente invenção compreendem compostos da Fórmula 1, que contempla a estrutura do líquido iônico à base do cátion imidazólio:



onde R^1 , R^2 e R^3 são, independentemente, grupamentos alquila como metila, etila, propila ou qualquer grupamento alquila com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, alquenilas com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, alquinilas com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$, arilas, alquilarilas, etc., e o grupamento X é um ânion pouco coordenante como, por exemplo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, acetato, trifluoroacetato, perclorato, bis(trifluorometanosulfonil)amidato, sulfonato (RSO_4), sulfinato (RSO_3), etc., ou misturas destes sais.

Alternativamente, os líquidos iônicos da presente invenção podem também compreender um sal de fosfônio, preferencialmente o bis(trifluorometanosulfonil)amidato de tri(ciclo-hexil)(tetradecil)fosfônio ou seus derivados, ou qualquer líquido iônico que tenha elevada condutividade elétrica, baixa viscosidade, estabilidade química e eletroquímica, ou suas misturas. São também úteis como líquidos iônicos da presente invenção os eletrólitos que compreendem sais de amônio quaternários, sais de fosfônio, ou combinações dos mesmos. Os sais de amônio quaternários podem compreender compostos

obtidos pela reação entre um composto dialquilimidazólio e um sal de metal alcalino como NaBF_4 , KBF_4 , NaPF_6 ou KPF_6 , conforme fórmula geral 2:



5

onde R^1 e R^2 podem ser, independentemente, grupamentos alquila, metila, etila, propila ou qualquer grupamento alquila com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; alquenilas com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$; o grupamento X é um ânion não coordenante.

Para a condução do processo da presente invenção, diferentes células eletroquímicas podem ser utilizadas, conforme apreciarão os versados na arte. Em uma concretização particular da presente invenção uma célula eletroquímica empregada experimentalmente é construída em vidro, em forma de U, com volume interno de 25 mL, sendo preenchida com 10 mL de solução de eletrólito. A célula possui duas aberturas para a saída dos gases, hidrogênio e oxigênio, produzidos durante a eletrólise. Os gases são coletados em buretas de gás, sendo o volume de hidrogênio medido, corrigido em função da temperatura e da pressão parcial de água, e utilizado para se calcular a eficiência da análise. O sistema é composto por três eletrodos, um de trabalho, um de referência e o terceiro funcionando como contra-eletrodo. Como eletrodo de trabalho testou-se platina, como eletrodo de referência também se testou platina (EQRPt), e como contra-eletrodo testou-se platina iridiada. Aos eletrodos, aplica-se uma diferença de potencial da ordem de -1,7 V empregando para tanto um potenciostato PGSTAT30 da Autolab. A temperatura é medida ao longo da reação que tem a duração de três horas. Para fins de controle estatístico, são feitas três repetições para cada experimento, sendo de três horas cada série de reações. A temperatura da célula eletroquímica é controlada com um banho termostático.

Os exemplos a seguir apresentam o desempenho e potencialidades do processo de produção de hidrogênio em uma célula eletroquímica objeto da presente invenção.

30

EXEMPLO 1

5 Numa célula eletroquímica de vidro, em forma de U, com volume interno de 25 mL, preenchida com 10 mL de uma solução 2,5% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletródo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de hidrogênio produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

10 **Tabela 1.** Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 2,5% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	4,3	34,9
2	8,0	63,8
3	11,2	89,6

15 sendo: t = tempo de reação de eletrólise, em hora (h); V_{H₂} = volume de hidrogênio produzido e coletado na bureta de gás, em mililitros (mL); Q = carga consumida pelo sistema, calculada pela área do gráfico intensidade de corrente (I) *versus* t, expressa em Coulombs (C).

20 A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema. Segundo dados expressos na tabela 1, o sistema teve eficiência de 99,5% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C. Conforme cálculo apresentado abaixo:

25
$$\text{Eficiência } \eta = \frac{m_{H_2} \text{ experimental}}{m_{H_2} \text{ teórica}}$$

onde m_{H₂} experimental é determinada considerando-se que 2,0 g de

hidrogênio nas condições normais de temperatura e pressão ocupam 22,4 litros. Assim, o volume de hidrogênio coletado no sistema de buretas é convertido para valores de massa. A m_{H_2} teórica é determinada considerando-se que são necessários 193.000 Coulombs para formar um mol de hidrogênio.

- 5 Calcula-se, então, a partir da carga lida no gráfico obtido pelo sistema, a massa de hidrogênio que seria teoricamente produzida.

EXEMPLO 2

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 5% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletródo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na

15 Tabela 2.

Tabela 2. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 5% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	4,8	37,9
2	9,8	76,6
3	14,5	113,6

- 20 Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido

25 produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na Tabela 2, o sistema teve eficiência em torno de 100% operando à pressão

ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 3

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 10% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 10% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	4,8	37,91
2	9,8	76,59
3	14,5	113,62

Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na tabela 3, o sistema teve eficiência em torno de 100% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 4

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência
construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma
diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em
uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na
5 Tabela 4.

Tabela 4. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da
água com solução de eletrólito a 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-
metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de
eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H2} / mL	Q / C
1	19,4	165,4
2	43,2	365,0
3	61,7	533,3

10 Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido;
Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se
em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás,
convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido
15 produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema,
segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na
Tabela 4, o sistema teve eficiência em torno de 93,4% operando à pressão
ambiente e temperatura de 27°C.

20 EXEMPLO 5

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10
mL de uma solução 65% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência
construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma
25 diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em
uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na
Tabela 5.

Tabela 5. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 65% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H2} / mL	Q / C
1	14,1	139,4
2	33,5	355,5
3	56,0	606,2

5 Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido
10 produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na Tabela 5, o sistema teve eficiência em torno de 74,9% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

15 EXEMPLO 6

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 75% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência
20 construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da
25 água com solução de eletrólito a 75% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	50,9	536,9
2	62,1	710,0
3	93,7	1196,9

Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na tabela 6, o sistema teve eficiência em torno de 60,0% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

10

EXEMPLO 7

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 80% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletródo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

15

Tabela 7. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 80% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletródo de 1,53 cm².

20

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	2,2	19,9
2	5,8	62,7
3	8,9	102,1

Sendo; t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido;

Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na Tabela 7, o sistema teve eficiência em torno de 73,7% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 8

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada operando a 40°C, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas e os dados obtidos são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 40°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	18,7	170,2
2	32,3	292,4
3	41,8	381,3

Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema,

segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na tabela 8, o sistema teve eficiência em torno de 82,2% operando à pressão ambiente e temperatura de 40°C.

5 EXEMPLO 9

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada operando a 60°C, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletródo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 60°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	52,8	476,7
2	102,4	944,1
3	130,4	1195,6

Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = a carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na tabela 9, o sistema teve eficiência em torno de 77,5% operando à pressão ambiente e temperatura de 60°C.

EXEMPLO 10

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada operando a 80°C, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 80°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	59,3	494,3
2	130	1156,5
3	185,4	1630,7

Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = a carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na tabela 10, o sistema teve eficiência em torno de 76,5% operando à pressão ambiente e temperatura de 80°C.

EXEMPLO 11

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 1% (v/v) de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma

diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 1% (v/v) de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	3,6	27,7
2	7,0	52,8
3	8,7	67,8

Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na Tabela 11, o sistema teve eficiência em torno de 96,6% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 12

Em uma célula eletroquímica conforme descrita no exemplo 1, com 10 mL de uma solução 2,5% (v/v) de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio em água deionizada, utilizando eletrodos de trabalho e de referência construídos com platina e contra-eletrodo de platina iridiada, foi aplicada uma diferença de potencial de -1,7 V. O volume de gás produzido foi medido em uma bureta de gás, durante 3 horas. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Desempenho de célula eletroquímica na reação de eletrólise da água com solução de eletrólito a 2,5% (v/v) de hexafluorofosfato de 1-butil-3-

metilimidazólio, operando à 27°C sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 1,53 cm².

t / h	V _{H₂} / mL	Q / C
1	3,1	25,9
2	5,9	51,1
3	6,8	58,4

Sendo: t = tempo de cada experimento; V = volume de hidrogênio desprendido;
Q = carga consumida pelo sistema.

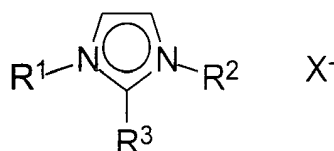
5 A eficiência do sistema da célula eletroquímica foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido medido na bureta de gás, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema, segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Segundo dados expressos na
10 tabela 12, o sistema teve eficiência em torno de 94,1% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

Os versados na arte apreciarão que pequenas variações na forma de condução dos processos descritos na presente invenção devem ser compreendidas como dentro do escopo da invenção e das reivindicações
15 anexas.

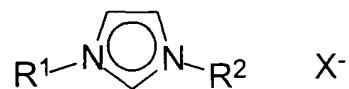
Reivindicações

Processo para a Produção de Hidrogênio

1. Processo para produção de hidrogênio, compreendendo uma etapa eletroquímica de eletrólise da água, caracterizado pelo fato do eletrólito ser um líquido iônico ou sal fundido em temperatura ambiente.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido eletrólito compreender líquido iônico que tenha elevada condutividade elétrica, baixa viscosidade, elevada estabilidade química.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do referido eletrólito compreender um composto selecionado do grupo que compreende sais de amônio quaternários, sais de fosfônio, ou combinações dos mesmos.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido eletrólito compreender pelo menos um cátion imidazólio de fórmula geral 1:



- onde R^1 , R^2 e R^3 podem ser, independentemente, grupamentos alquila, metila, etila, propila ou qualquer grupamento alquila com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; alquenilas com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$; alquinilas com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$; arilas; alquilarilas; o grupamento X poder ser um ânion pouco coordenante como, por exemplo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, acetato, trifluoroacetato, perclorato, bis(trifluorometanosulfonil)amidato, sulfonato (RSO_4), sulfinato (RSO_3), ou combinações dos mesmos.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato dos sais de amônio quaternários compreenderem compostos obtidos pela reação entre um composto dialquilimidazólio e um sal de metal alcalino como NaBF_4 , KBF_4 , NaPF_6 ou KPF_6 , conforme fórmula geral 2:



onde R¹ e R² podem ser, independentemente, grupamentos alquila, metila, etila, propila ou qualquer grupamento alquila com fórmula C_nH_{2n+1}; alquenilas com fórmula C_nH_{2n-1}; o grupamento X é um ânion não coordenante.

- 5 6. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato dos referidos sais de fosfônio compreenderem bis(trifluorometanosulfonil)amidato de tri(ciclo-hexil)(tetradecil)fosfônio ou seus derivados.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do líquido iônico compreender tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.
- 10 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser conduzido em uma temperatura compreendida entre 19°C e 60°C.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser conduzido com um potencial de até -1,7 V.

Resumo

Processo de Produção de Hidrogênio em Meios Iônicos Não Usuais

5 A presente invenção descreve processos eletroquímicos para a
produção de hidrogênio via eletrólise da água, onde são utilizados como
eletrólitos líquidos iônicos ou sais fundidos em temperatura ambiente; os
líquidos iônicos preferenciais são do tipo que compreendem sais de amônio,
sais de fosfônio, sais de imidazólio e correlatos passíveis de utilização em
10 ampla faixa de condições operacionais; o produto final é de alta pureza e de
baixo custo de produção.