



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

(11) (21) **PI 0605478-1 A**

(22) Data de Depósito: 29/09/2006
(43) Data de Publicação: **03/06/2008**
(RPI 1952)



(51) *Int. Cl.:*
C25B 1/04 (2008.04)

(54) Título: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

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

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

(57) Resumo: Processo de Produção de Hidrogênio A presente invenção descreve processos eletroquímicas para a produção de hidrogênio via eletrólise da água, onde são utilizados como eletrólitos líquidos iônicos ou sais fundidos em temperatura ambiente em baixas concentrações empregando eletrodos construídos em diferentes metais ou ligas metálicas. Os eletrocatalisadores objeto principal desta invenção podem ser o aço carbono ABNT 1005, aço inoxidável 304, níquel metálico, platina metálica e seus derivados ou assemelhados. O sistema opera numa ampla faixa de condições operacionais, incluindo temperaturas entre 10 e 80°C e pressão atmosférica. O produto final é hidrogênio gasosos de alta pureza e de baixo custo de produção.



Relatório Descritivo

Processo de Produção de Hidrogênio

Campo da Invenção

5 A presente invenção diz respeito ao processo de produção de hidrogênio via eletrólise da água, com soluções eletrolíticas contendo baixas concentrações de líquido iônico como eletrólito suporte e utilizando como material de construção dos eletrodos metais como aço carbono ABNT 1005, aço inox 304 e níquel. O processo de produção de hidrogênio concebido neste
10 pedido de privilégio de propriedade industrial cobre a realização da eletrólise da água ocorrendo em célula eletroquímica em temperaturas inferiores a 100°C, preferencialmente em temperatura ambiente.

Antecedentes da Invenção

15 O crescente aumento no consumo de energia no mundo moderno estimula o estudo de novas fontes renováveis de energia para que estas sejam aprimoradas tornando-se aplicáveis tanto no âmbito doméstico quanto industrial. Tendo em vista o conhecimento de que as reservas de combustíveis fósseis são limitadas, diferentes pesquisas estão sendo desenvolvidas com a
20 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 queima, e, assim, liberam vários poluentes no meio ambiente, com destaque
25 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
30 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, pois sua grande capacidade de armazená-la torna-o transportador de energia de alto potencial. O hidrogênio pode ser produzido de diferentes formas, mas as principais são: processamento de hidrocarbonetos (i.e., reforma de gás); e por eletrólise da água. Neste caso, o hidrogênio é um transportador de energia limpa ao ser utilizado em uma célula de combustível tendo como produtos finais energia e água, um processo cíclico totalmente econômico, conforme demonstra o pedido de privilégio industrial brasileiro PI 002668 depositado em 13 de agosto de 2003.

Em estudo realizado por Dunn em 2002 (S. Dunn, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 235-264), existe uma ampla discussão sobre os métodos mais vantajosos para a produção de hidrogênio, levando em consideração os aspectos técnicos e econômicos dos processos em questão.

Os três métodos industriais para a produção de hidrogênio são reforma, fotoconversão e eletrólise. Atualmente a reforma de vapor de combustíveis fósseis é o método mais empregado na produção de hidrogênio, mas em face de alguns problemas do uso de combustíveis fósseis através de refinamento, ou seja, os combustíveis fósseis não são renováveis, além de que seu uso produz gases poluentes que provocam problemas ambientais conduzindo a custos indiretos. Geralmente a avaliação econômica destes processos não inclui as despesas associadas com a limpeza atmosférica do ar, mas isto vem sendo considerado por alguns autores como um fator determinante na escolha de tecnologias futuras.

A solução mais limpa para a produção de hidrogênio é o processo envolvendo a eletrólise da água. Atualmente a eletrólise da água contribui com uma baixa fração da produção mundial de hidrogênio. Esta quantidade tem sido estimada como sendo 4% em 2002, mas com forte tendência a aumento. A eletrólise da água é um método vantajoso para a produção de hidrogênio em diferentes aspectos: (i) não provoca a emissão de gases derivados carbono; (ii)

o hidrogênio produzido é de puríssimo fator que influencia nos sistema de células a combustível, altamente dependente da pureza dos gases alimentados no sistema; (iii) não depende de fontes de hidrocarbonetos; (iv) ela pode operar em plantas de pequena escala; e (v) ela pode usar um sistema de fonte de energia totalmente renovável. Mas, a desvantagem deste sistema é a necessidade de armazenamento do hidrogênio produzido para ser utilizado posteriormente em sistema de geração de energia. O uso tecnológico da eletrólise da água depende provavelmente do equilíbrio de uma matriz, da disponibilidade de fontes e, desta de fonte de energia, dependendo da situação de cada local.

O processo de aperfeiçoamento do sistema de eletrólise da água usando eletrólitos alcalinos tem sido sujeito de várias pesquisas. A patente mundial WO2006027438 é um exemplo de estudo de variação das condições e de materiais para a eletrólise da água. Tal estudo permite que o hidrogênio seja usado como um combustível alternativo para aplicação como em transporte. Atualmente existe uma intensa pesquisa com objetivo de melhorar as condições operacionais da produção de hidrogênio, incluindo aspectos como métodos, materiais, temperatura e pressão. Vários eletrocatalisadores têm sido testados para que o sistema possa operar a temperatura ambiente e pressão atmosférica com alta densidade de corrente, segundo Rasten et al, em *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3945, podendo operar com fontes de energia solar, Segundo Kato et al, em *Applied Energy*, 59, 4 (1998) 261.

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 literatura patentária é rica em exemplos de processos para a produção de hidrogênio com emprego de reatores para eletrólise, materiais alternativos como eletrodos, e condições variadas para a produção de hidrogênio. A seguir serão citados pedidos de patente para diferentes processos, materiais e

condições de operação de sistemas que têm como objetivo principal a produção de hidrogênio.

O pedido de patente coreano KR2005075628 mostra a produção de hidrogênio por reforma do gás metano com uma célula eletrolítica contendo uma membrana eletrólita de óxido sólido. Utilizando um sistema de reforma de gás, os pedidos de patente US2005158236-A1, CN1644485 e EP1561725-A1 apresentam a produção de hidrogênio em um reator onde o catalisador é de aço inox recoberto com materiais suportes com a finalidade de acelerar a reação que opera a 340°C com pressão de 5 a 8 bar.

A produção de hidrogênio a alta temperatura é apresentada no pedido de patente US2006130400-A1 e WO2006069254-A2 e o produto deste processo é aplicável em automóveis. Como fonte deste hidrogênio é utilizado gás metano ou uma mistura de hidrocarbonetos e os catalisadores são óxido de níquel, ferro cobalto, óxido de níquel, tungstênio, e/ou molibdênio presentes na superfície de onde ocorre a reação.

Um dos grandes problemas da produção de hidrogênio pela reforma de hidrocarbonetos é a difícil separação dos gases produzidos. Levando em consideração este fator, o pedido de patente japonês JP2006169476-A apresenta um sistema para a separação do monóxido de carbono do hidrogênio produzido. Neste caso, o hidrogênio é isolado com um separador de membrana enquanto que o monóxido de carbono e o metano são isolados em uma torre de absorção para a regeneração do óleo.

Em relação à produção de hidrogênio em escala industrial, o pedido de patente GB2418424-A apresenta uma planta industrial de 300 a 500 MW capaz de produzir hidrogênio com eficiência de conversão de 60%. Este hidrogênio é produzido pelo processo de Castner e diretamente queimado com oxigênio para produzir o vapor de alta pressão para a geração de energia elétrica.

Dos métodos utilizados para a produção de hidrogênio, a maioria necessita de alta temperatura, que vai desde 80°C até 900°C, sendo esta última condição descrita pelo pedido de patente WO2006066155-A2. Esta

patente descreve a produção termoquímica de hidrogênio em meio carbonato ou hidróxido.

O custo da produção de hidrogênio é um fator limitante na sua aplicabilidade para a população em geral. O estudo de novos catalisadores é um dos focos principais em pesquisas nesta área. O pedido de patente US2006133948-A1 mostra um trabalho desenvolvido onde eletrodos de ligas de magnésio, zinco, ferro e cálcio foram testados para a produção de hidrogênio em meio ácido. A utilização de ligas de zinco e magnésio para a produção de hidrogênio em meio ácido orgânico, sal e água é relatada pelo pedido de patente americano US2006131538-A1.

Para este sistema ligas contendo níquel têm sido usadas com êxito como eletrocatalisadores com vários tipos de eletrodeposição sobre a superfície do eletrodo com a finalidade de aumentar a densidade de corrente e aumentar seu tempo de vida (US2006172885).

Observa-se que foram desenvolvidas diversas tecnologias visando aumentar a eficiência energética na eletrólise da água, sendo que todas elas enfrentam limitações, com particular destaque para a necessidade do emprego de temperaturas relativamente elevadas, com o correspondente gasto energético, inevitável nesta condição. Neste pedido de privilégio industrial descrevemos a eletrólise da água empregando líquidos iônicos como eletrólitos e empregando eletrodos construídos com materiais menos onerosos que a platina originalmente utilizada. Tais materiais incluem o níquel, aço inoxidável e aço carbono.

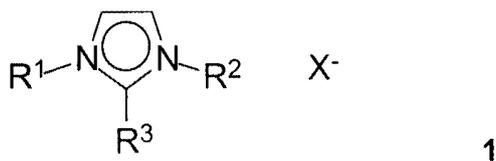
Sumário da Invenção

É objeto da presente invenção um processo de produção de hidrogênio através da eletrólise da água em meio líquido iônico, BMI.BF₄ empregando eletrodos construídos com materiais comerciais como o níquel (99% m/m), o aço inoxidável 304 e o aço carbono ABNT 1005. Nesta invenção são descritos processos eletroquímicos para realização da eletrólise da água nos quais o eletrólito suporte é o líquido iônico BMI.BF₄ e, o processo ocorre à temperatura

ambiente.

Descrição Detalhada da Invenção

O processo para a produção de hidrogênio via eletrólise da água empregando o líquido iônico BMI.BF₄, como eletrólito suporte, objeto da presente invenção, emprega eletrodos de platina pura, aço carbono ABNT 1005, aço inox 304 e níquel puro. Os exemplos são preferencialmente em soluções contendo de 1 a 30% (v/v) de BMI.BF₄ em água. A solução aquosa a ser eletrolisada é preparada com eletrólitos do tipo líquido iônico, o qual é um sal de imidazólio. O líquido iônico preferencial da presente invenção é o composto da Fórmula 1, que contempla a estrutura do líquido iônico à base do cátion imidazólio:



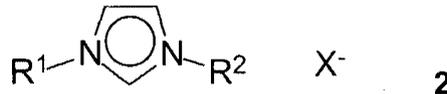
15

onde R¹, R² e R³ são, independentemente, grupamentos alquila como metila, etila, propila ou qualquer grupamento alquila com fórmula C_nH_{2n+1}, alquenilas com fórmula C_nH_{2n-1}, alquinilas com fórmula C_nH_{2n-3}, arilas, alquilarilas, etc., e o grupamento X é um ânion pouco coordenante como, por exemplo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, acetato, trifluoroacetato, perclorato, bis(trifluorometanosulfônio)amidato, sulfonato (RSO₄), sulfinato (RSO₃), etc., ou misturas destes sais.

Alternativamente, os líquidos iônicos da presente invenção podem também compreender um sal de fosfônio, preferencialmente o bis(trifluorometanosulfônio)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

25

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:



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, uma célula eletroquímica de Hofmann (K. Kreuter; H. Hofmann's; Int. J. Hydrogen Energy, 23, 8 (1998) 661) foi utilizada com a finalidade de se obter dados de desempenho da eletrólise realizada em diferentes condições operacionais e com diferentes eletrodos. A célula possui dois compartimentos para que os gases produzidos durante a eletrólise, hidrogênio e oxigênio, possam ser medidos. Sabendo-se o volume de gás produzido pode-se calcular a eficiência da análise. O sistema é composto por três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um terceiro eletrodo funcionando como contra-eletrodo. Como eletrodo de trabalho testou-se platina, aço carbono ABNT 1005, aço inox 304 e níquel. Para eletrodo de referência utilizou-se platina (EQRPt), e um fio de platina como contra-eletrodo. Aos eletrodos, aplica-se uma diferença de potencial na faixa de -1,5 a -2,0 V empregando para tanto um potenciostato PGSTAT30 da Autolab. A temperatura é medida ao longo da reação que tem a duração de uma hora. Para fins de controle estatístico, são feitas três repetições para cada experimento, sendo de três horas cada série de reações. Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente.

Os exemplos a seguir apresentam o desempenho e potencialidades do processo de produção de hidrogênio a partir do uso de diferentes eletrocatalisadores metálicos em soluções aquosas de líquido iônico, objeto da presente invenção, em uma célula eletroquímica.

EXEMPLO 1

5 Numa célula eletroquímica de Hofmann, com volume interno de 50 mL, preenchida com uma solução 1,0 % (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho aço carbono ABNT 1005, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

10 Tabela 1. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 1,0 % (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,61 cm².

E / V (EQRpt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	2,0	17,5
-1,7	2,3	20,1
-1,9	2,7	24,4
-2,0	3,1	27,0

15 sendo: E = diferença de potencial aplicada ao sistema de eletrólise, em potencial (V); V_{H₂} = volume de hidrogênio produzido, 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 de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, 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
25 de 99,2% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C. Conforme cálculo apresentado, a eficiência do sistema é calculada levando-se em

consideração a massa experimental de hidrogênio produzido dividido pela massa de hidrogênio teórica, esta última, obtida pela carga do sistema. A massa experimental, m_{H_2} , 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. 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 de Hofmann conforme descrita no exemplo 1, com uma solução 10% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho aço carbono ABNT 1005, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 10% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,61 cm².

E / V (EQRpt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	4,7	41,5
-1,7	11,4	99,5
-1,9	12,7	113,4
-2,0	15,2	134,4

sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio despreendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, 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. Analisando os dados expressos na tabela 2, o sistema teve eficiência de 96,7% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 3

Em uma célula eletroquímica de Hofmann conforme descrita no exemplo 1, com uma solução 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho aço carbono ABNT 1005, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,61 cm².

E / V (EQRPt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	1,4	12,2
-1,7	2,3	20,3
-1,9	5,4	76,1
-2,0	6,4	60,1

sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que

foi medido, 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. Analisando os dados expressos na tabela 3, o sistema teve eficiência de 95,5% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 4

Em uma célula eletroquímica de Hofmann conforme descrita no exemplo 1, com uma solução 1,0% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho aço inox 304, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 1,0% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,96 cm².

E / V (EQRPt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	0,9	8,0
-1,7	1,2	10,8
-1,9	1,3	11,63
-2,0	1,5	13,4

sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, 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. Analisando os dados expressos na tabela 4, o sistema teve eficiência média de 96,8% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

5 EXEMPLO 5

Em uma célula eletroquímica de Hofmann conforme descrita no exemplo 1, com uma solução 10 % (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho aço inox 304, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 10% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,96 cm².

E / V (EQRPt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	1,4	13,8
-1,7	3,8	34,0
-1,9	6,4	57,8
-2,0	4,3	41,1

sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, 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. Analisando os dados expressos na tabela 5, o sistema teve eficiência média de 95,4%

operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 6

Em uma célula eletroquímica de Hofmann conforme descrita no exemplo 1, com uma solução 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho aço inox 304, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,96 cm².

E / V (EQRpt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	1,1	9,5
-1,7	4,0	36,1
-1,9	11,4	102,0
-2,0	14,6	130,5

sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio despreendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, 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. Analisando os dados expressos na tabela 6, o sistema teve eficiência média de 99,5% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

EXEMPLO 7

Em uma célula eletroquímica de Hofmann conforme descrita no exemplo 1, com uma solução 1,0% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho níquel, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

- 10 Tabela 7. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 1,0% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,78 cm².

E / V (EQRPt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	0,6	5,4
-1,7	1,1	9,1
-1,9	1,5	13,0
-2,0	1,8	15,7

- 15 sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, 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. Analisando os dados expressos na tabela 7, o sistema teve eficiência média de 98,7% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

25 **EXEMPLO 8**

Em uma célula eletroquímica de Hofmann conforme descrita no

exemplo 1, com uma solução 10% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho níquel puro, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 10% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,78 cm².

E / V (EQRpt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	2,0	19,5
-1,7	3,2	28,3
-1,9	6,5	58,4
-2,0	8,0	92,4

sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

15

A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, 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. Analisando os dados expressos na tabela 8, o sistema teve eficiência de 95,9% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.

20

EXEMPLO 9

25

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

metilimidazólio em água ultrapura, utilizando eletrodo de trabalho níquel, referência e contra-eletrodo construídos com platina. Foi aplicada uma diferença de potencial variada de -1,5 V a -2,0 V. O volume médio de hidrogênio produzido e a carga média foram obtidos durante as 3 horas de eletrólise. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Desempenho do sistema de eletrólise da água em uma célula de Hofmann com uma solução de eletrólita de 30% (v/v) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, operando à temperatura ambiente sob pressão atmosférica e com uma área de eletrodo de 0,78 cm².

E / V (EQRPt)	V _{H₂} / mL	Q / C
-1,5	0,5	4,4
-1,7	2,6	23,2
-1,9	5,9	53,3
-2,0	8,1	72,5

sendo: E = diferença de potencial; V = volume de hidrogênio desprendido; Q = carga consumida pelo sistema.

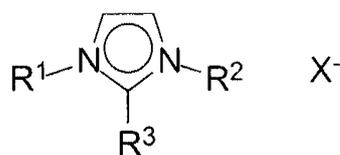
A eficiência do sistema de eletrólise da água em meio líquido iônico foi calculada levando-se em consideração o volume de hidrogênio produzido que foi medido, convertido para massa de hidrogênio, e quanto de hidrogênio deveria ter sido produzido levando-se em consideração a carga consumida pelo sistema segundo cálculo demonstrado no exemplo 1. Analisando os dados expressos na tabela 9, o sistema teve eficiência de 97,5% operando à pressão ambiente e temperatura de 27°C.



Reivindicações

Processo para a Produção de Hidrogênio

1. Processo para produção de hidrogênio através da eletrólise da água empregando como eletrólitos suporte líquidos iônicos ou sais fundidos à temperatura ambiente e eletrodos construídos por metais que variam desde a platina até materiais como níquel, aço inoxidável 304, aço carbono ABNT 1005 e seus similares.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido eletrólito compreender substâncias como os líquidos iônicos do tipo dialquilimidazólio, como o BMI.BF₄, o BMI.PF₆ e seus similares, que tenham elevada condutividade elétrica, baixa viscosidade e elevada estabilidade química.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do referido eletrólito, BMI.BF₄, se encontrar na concentração de 1 a 90% (v/v) em água, estando preferencialmente na concentração entre 1 e 30% (v/v) de líquido iônico em água, sendo este 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 dialquilimidazólio de fórmula geral 1:



1

- onde R¹, R² e R³ 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}; alquinilas com fórmula C_nH_{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 (RSO₄), sulfinato (RSO₃), ou

combinações dos mesmos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do metal catalisador ser níquel e ligas metálicas similares.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do metal catalisador ser aço inoxidável 304 e similares.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do metal catalisador ser aço carbono ABNT 1005 e similares.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do metal catalisador ser platina e ligas metálicas similares.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do sistema operar entre 10 e 80°C.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do sistema operar entre 10 e 80°C.
11. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato do sistema operar entre 10 e 80°C.
12. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato do sistema operar entre 10 e 80°C.
13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser conduzido com um potencial de até -2,0 V.

Resumo

Processo de Produção de Hidrogênio

A presente invenção descreve processos eletroquímicos para a
5 produção de hidrogênio via eletrólise da água, onde são utilizados como
eletrólitos líquidos iônicos ou sais fundidos em temperatura ambiente em
baixas concentrações empregando eletrodos construídos em diferentes metais
ou ligas metálicas. Os eletrocatalisadores objeto principal desta invenção
podem ser o aço carbono ABNT 1005, aço inoxidável 304, níquel metálico,
10 platina metálica e seus derivados ou assemelhados. O sistema opera numa
ampla faixa de condições operacionais, incluindo temperaturas entre 10 e 80°C
e pressão atmosférica. O produto final é hidrogênio gasosos de alta pureza e
de baixo custo de produção.