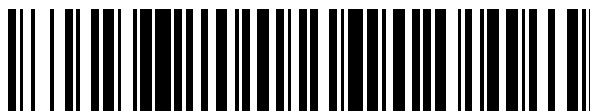


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 311**

51 Int. Cl.:

**F01N 3/20** (2006.01)

**C25B 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2011 E 11714464 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2553229**

54 Título: **Reducción catalítica selectiva vía electrólisis de urea**

30 Prioridad:

**02.04.2010 US 320447 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**06.02.2015**

73 Titular/es:

**OHIO UNIVERSITY (100.0%)  
340 West State Street Unit 14  
Athens, OH 45701-2979, US**

72 Inventor/es:

**BOTTE, GERARDINE G.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 528 311 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Reducción catalítica selectiva vía electrólisis de urea

**Campo de la invención**

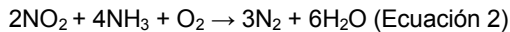
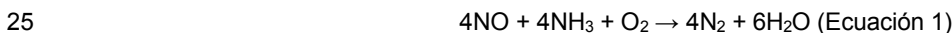
La presente invención se refiere a métodos y dispositivos para tratar gases de escape.

**5 Antecedentes**

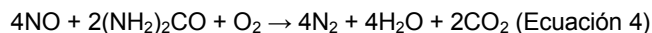
Hay preocupación acerca del impacto medioambiental de las emisiones de centrales eléctricas y otras fuentes de combustión de combustibles fósiles. Por ejemplo, el gas de escape de centrales eléctricas de carbón contiene contaminantes químicos tales como óxidos de nitrógeno ("NOx") y óxidos de azufre ("SOx"), así como partículas, que son también conocidas como "cenizas volantes". La reducción catalítica selectiva (SCR) y la reducción no catalítica selectiva (SNCR) son medios para convertir óxidos de nitrógeno (NOx) en nitrógeno diatómico, N<sub>2</sub>, y agua, H<sub>2</sub>O. En SCR, se usa un catalizador en combinación con un reductor gaseoso, que se añade a una corriente de gas de combustión o gas de escape y se absorbe sobre el catalizador. En SNCR, el reductor se inyecta en el gas de combustión en un horno con una ventana de temperaturas apropiada. Adicionalmente, el acondicionamiento del gas de combustión con un reductor gaseoso puede mejorar también el rendimiento del precipitador electrostático para retirar las cenizas volantes. En SCR, SNCR y sistemas de retirada de cenizas volantes, el reductor es típicamente amoníaco o urea.

Por ejemplo, los sistemas de SCR comerciales se encuentran típicamente en grandes calderas, calderas industriales y calderas de residuos sólidos municipales y se ha mostrado que reducen los NOx en 70-95%. Las aplicaciones más recientes incluyen motores diésel, tales como los que se encuentran en los grandes barcos, locomotoras diésel, turbinas de gas, e incluso automóviles.

La reacción de reducción de NOx tiene lugar a medida que los gases pasan a través de la cámara del catalizador. Antes de entrar en la cámara del catalizador el amoníaco, u otro reductor, tal como urea, se inyecta y se mezcla con los gases. Las ecuaciones químicas para el uso de amoníaco anhidro o acuoso, para un procedimiento de reducción catalítica selectiva son:



La reacción para la urea como reductor en vez de amoníaco es:

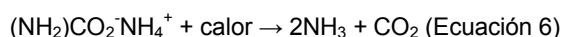
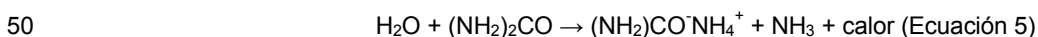


La reacción tiene un intervalo de temperatura óptima entre 350°C y 450°C, pero puede funcionar de 225°C a 450°C con tiempos de residencia más largos. La temperatura mínima efectiva depende de los diversos combustibles, constituyentes gaseosos y geometría del catalizador.

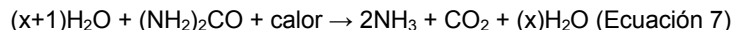
En los sistemas de SNCR, la ausencia de un catalizador aumenta la temperatura para la reacción de reducción. Por ejemplo, la ventana de temperatura para el funcionamiento eficiente de un sistema de SNCR está típicamente entre 900°C y 1.100°C dependiendo del reactivo y condiciones de funcionamiento de SNCR.

Comparado con la urea, el amoníaco es más reactivo, se dispersa uniformemente más fácilmente en la corriente de gas de combustión y es activo durante un intervalo de temperatura más amplio, además de ser más eficiente. La urea, como tal, mientras que también es un eficaz reductor, forma subproductos no deseados, tales como monóxido de carbono (CO) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), los cuales están ahora bajo escrutinio crítico por las autoridades medioambientales.

Comúnmente la urea se hidroliza térmicamente para formar amoníaco para aplicaciones de tratamiento de gases de escape. La hidrólisis de urea para formar amoníaco se puede descomponer en dos reacciones distintas. La primera reacción es una reacción ligeramente exotérmica, en la que se desprende calor cuando la urea se hidroliza para formar carbamato de amonio. La segunda reacción, en la que el carbamato de amonio se convierte en amoníaco y dióxido de carbono, es fuertemente endotérmica, que domina globalmente la termodinámica de la conversión de la urea en amoníaco y dióxido de carbono, es decir, la reacción global es endotérmica. Por lo tanto, la hidrólisis de la urea requiere una cantidad substancial de calor y rápidamente se detiene cuando se retira el suministro de calor. Por ejemplo, la liberación de amoníaco comienza a alrededor de 110°C y se vuelve rápida a alrededor de 150°C a 160°C, con o sin ayuda catalítica.



El exceso de agua promueve la reacción de hidrólisis, cuya reacción global es como sigue:



5 Sin embargo, en las condiciones de reacción necesarias para afectar al rendimiento útil, la calidad del agua es importante. Por ejemplo, en una hidrólisis térmica convencional de urea a amoníaco para un sistema de SCR, una disolución acuosa de urea se atomiza a través de una boquilla de pulverización a una cámara de vaporización calentada. Como tal, también se vaporiza el exceso de agua durante la hidrólisis de urea a amoníaco, dejando por lo tanto atrás cualquier sustancia no volátil, tal como minerales. Los minerales y otras sustancias no volátiles se pueden adherir a las superficies del equipo, tales como boquillas de pulverización y las paredes de la cámara de vaporización, y acumularse con el tiempo, lo que puede conducir a la obstrucción de la boquilla de pulverización o a reducida eficiencia de transferencia de calor a la cámara de vaporización. De este modo, el agua utilizada en los sistemas de hidrólisis térmica necesita ser desmineralizada.

Adicionalmente, el método de hidrólisis térmica de urea también es sensible a la calidad de la urea. Por ejemplo, el formaldehído presente en la urea puede afectar negativamente al rendimiento de un sistema de SCR de una manera similar a la de usar agua desmineralizada.

15 En vista de lo anterior, la hidrólisis de urea requiere una fuente externa de calor para iniciar la reacción, incluso cuando se combina con motores de combustión, y también es sensible al alcance de la desmineralización del agua y a la calidad de la urea utilizada en la hidrólisis. Por lo tanto, se necesitan métodos más eficientes para generar amoníaco para aplicaciones de tratamiento de gases de escape.

20 El documento US 2009/095636 describe un método que usa una celda electrolítica para electrolizar urea para producir por lo menos uno de  $H_2$  y  $NH_3$ . Se usa para electrolizar urea una celda electrolítica que tiene un cátodo con un primer componente conductor, un ánodo con un segundo componente conductor, urea y una composición de electrolito alcalino en comunicación eléctrica con el ánodo y el cátodo. La composición de electrolito alcalino tiene una concentración de hidróxido de por lo menos 0,01M.

#### Sumario de la invención

25 La invención se define por las reivindicaciones.

La presente invención se basa en la premisa de la constatación de que el amoníaco se puede producir a partir de la electrólisis de urea para suministrar aplicaciones de tratamiento de gases de escape, tales como sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR), sistemas de reducción no catalítica selectiva (SNCR), y/o sistemas de acondicionamiento de gas de combustión.

30 Según una realización de la presente invención, se proporciona un método para el suministro de  $NH_3$  a un sistema de tratamiento de gases de escape. El método incluye producir amoníaco por una hidrólisis electrolítica de urea efectuada aplicando una diferencia de voltaje a una celda electrolítica, recuperando por lo menos una parte del  $NH_3$ , y transfiriendo la por lo menos una porción del  $NH_3$  al sistema de tratamiento de gases de escape. La celda electrolítica incluye un cátodo que tiene un primer componente conductor, un ánodo que tiene un segundo componente conductor, urea, y una composición de electrolito alcalino en comunicación eléctrica con el ánodo y el cátodo, en la que la composición de electrolito alcalino tiene una concentración de hidróxido de por lo menos 0,01M o un pH de por lo menos 8. La diferencia de voltaje se aplica entre el cátodo y el ánodo, y la diferencia de voltaje es suficiente para efectuar la hidrólisis electrolítica de urea para producir por lo menos  $NH_3$ .

40 Según otra realización de la presente invención, se proporciona un método para reducir emisiones de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y/o materia en partículas en un gas de escape de combustión durante la operación en curso. El método comprende inyectar amoníaco en el gas de escape de combustión aguas arriba de por lo menos uno de un dispositivo de reducción catalítica selectiva (SCR), un dispositivo de reducción no catalítica selectiva (SNCR), o un dispositivo de precipitador electrostático. El amoníaco se suministra aplicando una diferencia de voltaje a una celda electrolítica, que incluye un cátodo que tiene un primer componente conductor, un ánodo que tiene un segundo componente conductor, urea, y una composición de electrolito alcalino en comunicación eléctrica con el ánodo y el cátodo, en la que la composición de electrolito alcalino tiene una concentración de hidróxido de por lo menos 0,01M o un pH de por lo menos 8. La diferencia de voltaje se aplica entre el cátodo y el ánodo, y la diferencia de voltaje es suficiente para efectuar la hidrólisis electrolítica de urea para producir por lo menos  $NH_3$ .

50 Según otra realización más de la presente invención, se proporciona un sistema de tratamiento de gases de escape. El sistema de tratamiento de gases de escape comprende por lo menos uno de un sistema de reducción catalítica selectiva, un sistema de reducción no catalítica selectiva, o un sistema de acondicionamiento de gas de combustión y un generador de amoníaco. El generador de amoníaco comprende una celda electrolítica que incluye un cátodo que tiene un primer componente conductor, un ánodo que tiene un segundo componente conductor, urea, una fuente de voltaje, una composición de electrolito alcalino en comunicación eléctrica con el ánodo y el cátodo, y una salida de amoníaco desde el generador de amoníaco en comunicación con el por lo menos uno del sistema de reducción catalítica selectiva, el sistema de reducción no catalítica selectiva, o el sistema de acondicionamiento de gas de combustión. La composición de electrolito alcalino tiene una concentración de hidróxido de por lo menos

0,01M o un pH de por lo menos 8.

La invención se apreciará adicionalmente, a la vista de la siguiente descripción detallada y los dibujos en los que:

#### Breve descripción de los dibujos

5 Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran realizaciones de la invención y, junto con la descripción general de la invención dada anteriormente, y la detallada descripción dada a continuación, sirven para describir la invención.

La FIG. 1 es una representación esquemática de un método para producir amoniaco a partir de urea;

La FIG.2 es una vista esquemática de una celda electrolítica simplificada acoplada a los gases de combustión expulsados;

10 La FIG. 3 es una vista esquemática de un método para purificar gases de escape de un motor de combustión;

La FIG. 4 es un gráfico de densidad de corriente a un voltaje constante (1,4 V) en la celda electroquímica con el tiempo;

La FIG. 5 es un gráfico de densidad de corriente a un voltaje constante (1,33 V) en la celda electroquímica con el tiempo;

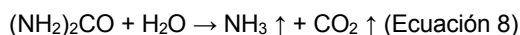
15 La FIG. 6 es una representación esquemática de un sistema generador de amoniaco electrolítico según una realización de la presente invención; y

La FIG. 7 es un conjunto expandido de una celda de flujo electrolítica según una realización de la presente invención.

#### Descripción detallada

20 La SCR o SNCR de óxidos de nitrógeno (NOx) y/o la reducción de cenizas volantes se facilita por la electrolisis-hidrólisis inducida de la urea y se describe aquí. Ventajosamente, las condiciones de la celda electrolítica se pueden modificar para adicionalmente generar hidrógeno, que se puede inyectar para aumentar la eficiencia del combustible, para proporcionar calor en la celda electrolítica, o para proporcionar electricidad en la celda electrolítica.

25 Refiriéndonos ahora a la FIG. 1, la urea se puede someter a hidrólisis inducida por electrólisis en un dispositivo electrolítico. El dispositivo electrolítico puede comprender una celda o múltiples celdas que cada una contiene un ánodo y un cátodo. La celda electrolítica puede funcionar en modo discontinuo, modo continuo, semi-continuo, y con recirculación, según sea necesario para proporcionar inyección a demanda y controlada de amoniaco en una corriente de gas de proceso tal como un gas de escape de combustión. En el ánodo, el electrodo de trabajo de la celda, se puede hidrolizar la urea en amoniaco. La reacción de hidrólisis global se proporciona en la Ecuación 8 a continuación.



35 Refiriéndonos más particularmente a la FIG. 2, una celda electrolítica simplificada 1 que representa una sola disposición de tipo discontinuo comprende un depósito 2, que puede estar hecho de chapa fina de hierro, acero, TEFLON®, u otro material no atacado por una composición de electrolito alcalino. Un conjunto de electrodo que comprende dos electrodos, un ánodo 3 y un cátodo 4, se suspende en una composición 6 de electrolito alcalino contenida en el depósito 2. Opcionalmente, un separador 5 puede estar situado entre el ánodo y el cátodo. En esta disposición única de tipo discontinuo, la composición 6 de electrolito alcalino incluye una cantidad efectiva de urea como se describe a continuación. El ánodo 3 y el cátodo 4 están conectados eléctricamente a una fuente de voltaje 7, que proporciona la energía eléctrica para la electrólisis de la urea contenida en la composición 6 de electrolito alcalino. En una disposición de tipo discontinuo, la composición de electrolito alcalino se puede agitar para facilitar la transferencia de masa. Será fácilmente evidente para uno de experiencia media en la técnica que la celda anterior es fácilmente adaptable a una configuración de celda de flujo continuo, semi-continuo, y con recirculación de la composición de electrolito alcalino.

45 Los electrodos comprenden un conductor o un soporte que se puede revestir con uno o más componentes conductores activos. Los conductores ejemplares incluyen, pero no están limitados a, metales tales como níquel y platino, aleaciones tales como acero al carbono o acero inoxidable, u otros materiales capaces de conducir la electricidad, tales como carbono o grafito. Los materiales de soporte de electrodo ejemplares se pueden elegir de muchos soportes conocidos, tales como láminas, mallas, esponjas, y bolas, por ejemplo. Los materiales de soporte pueden incluir, pero no están limitados a, láminas de Ni, láminas de Ti, grafito, fibras de carbono, papel de carbono, carbono vítreo, nanofibras de carbono, y nanotubos de carbono. Aparte de estos materiales de soporte específicos listados, otros soportes adecuados serán reconocidos por los de experiencia media en la técnica.

Por consiguiente, el cátodo puede comprender un conductor que es inerte a una composición de electrolito alcalino. Adicionalmente, el cátodo puede incluir adicionalmente un material de soporte que es inerte a las composiciones de electrolito alcalino y está revestido con uno o más componentes activos conductores. Por ejemplo, el componente conductor del cátodo puede incluir carbono, cobalto, cobre, iridio, hierro, níquel, paladio, platino, rodio, rutenio, o sus mezclas o aleaciones. Los componentes conductores ejemplares incluyen acero al carbono y acero inoxidable.

El ánodo puede comprender un conductor que es inerte a la composición del electrolito alcalino. Adicionalmente, el ánodo puede incluir adicionalmente un material de soporte que es inerte a las composiciones de electrolito alcalino y está revestido con uno o más componentes conductores activos. Según realizaciones de la presente invención, la reacción de hidrólisis de urea ocurre en el componente conductor del ánodo. Por lo tanto, el conductor y/o el componente conductor en el ánodo es uno o más metales activos para la hidrólisis electrolítica de la urea. Los metales activos pueden incluir cobalto, cobre, iridio, hierro, platino, níquel, rodio, rutenio, o sus mezclas o aleaciones, por ejemplo, y en particular, níquel. Los metales activos pueden estar en una forma oxidada, tal como oxihidróxido de níquel.

La estructura del ánodo no está limitada a ninguna forma o figura específica. Por ejemplo, el metal activo puede estar en forma de lámina, alambre, malla, bola, o revestido sobre un soporte.

Los electrodos de trabajo ejemplares incluyen, níquel electrodepositado sobre un soporte de carbono, tal como fibras de carbono, papel de carbono, carbono vítreo, nanofibras de carbono o nanotubos de carbono, y níquel en forma de bolas y suspendido en una malla de níquel.

Un electrodo que se encuentra que es favorable para la hidrólisis inducida por electrólisis de urea es un electrodo de níquel modificado por oxihidróxido de níquel (NOMN) sobre diferentes sustratos metálicos de  $4 \text{ cm}^2$  (lámina de Ni, malla de Ni, lámina de Ti y malla de Ti) que se ha galvanizado con  $10 \pm 0,1 \text{ mg}$  de Ni usando un baño de Watts. Específicamente, el electrodo de níquel galvanizado se activa por inmersión en una disolución que contiene sulfato de níquel, acetato de sodio, e hidróxido de sodio a  $33^\circ\text{C}$ . El acero inoxidable se usa como contraelectrodo. El electrodo de níquel galvanizado se puede usar como ánodo y cátodo cambiando manualmente la polaridad a  $6,25 \text{ A/m}^2$  durante cuatro ciclos de 1 minuto y dos ciclos de 2 minutos. Finalmente, el electrodo se mantiene como ánodo a la misma corriente y se mantiene ahí durante dos horas. El electrodo activado da más altas densidades de corriente que aquellos de M/Ni, en la que M representa un sustrato metálico.

El separador 5 compartimentaliza el ánodo y cátodo. Los separadores se deben construir de materiales químicamente resistentes a la composición de electrolito alcalino. Muchos polímeros son apropiados para construir separadores, tales como Teflon® y polipropileno. Los separadores no se requieren para simples disposiciones del tipo discontinuo, pero pueden ser ventajosos para celdas electroquímicas de flujo continuo o pilas de combustible. Los separadores pueden incluir membranas de intercambio de iones, electrolitos sólidos o geles electrolíticos, por ejemplo. Los separadores pueden ser permeables, semipermeables o impermeables a gases o líquidos.

Según la presente invención, la composición de electrolito es alcalina y tiene una concentración de ion hidróxido de por lo menos  $0,01 \text{ M}$  o un pH de por lo menos 8. Según un ejemplo, la composición de electrolito alcalino tiene una concentración de hidróxido de por lo menos  $0,01 \text{ M}$  y un pH de por lo menos 8. Como tal, la composición de electrolito alcalino puede incluir una cantidad suficiente de cualquier apropiada sal de hidróxido, sal de carbonato o sal de bicarbonato para proporcionar una composición de electrolito con una concentración de ion hidróxido de por lo menos  $0,01 \text{ M}$  y/o un pH de por lo menos 8. Se puede usar un hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, tal como hidróxido de litio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de bario, hidróxido de estroncio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, y sus mezclas. En particular, la composición de electrolito alcalino incluye hidróxido de potasio. Ventajosamente, la eliminación de  $\text{CO}_2$  gaseoso, mostrada en la Ecuación 1, se puede realizar por la reacción de  $\text{CO}_2$  con hidróxido para formar carbonato, que se puede retener en la composición de electrolito alcalino. Similarmente, las sales de carbonato o bicarbonato de metal alcalino o las sales de carbonato o bicarbonato de metal alcalinotérreo son también electrolitos apropiados.

La concentración de sales de hidróxido, carbonato, o bicarbonato puede variar según las realizaciones de la invención. Por ejemplo, según una realización, la concentración de sales de hidróxido, carbonato, o bicarbonato puede ser de alrededor de  $0,01 \text{ M}$  a alrededor de  $8 \text{ M}$ . En otro ejemplo, las concentraciones de hidróxido de potasio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, o bicarbonato de sodio de alrededor de  $2 \text{ M}$  a alrededor de  $8 \text{ M}$  y de alrededor de  $4 \text{ M}$  a alrededor de  $8 \text{ M}$ , son particularmente efectivas.

La composición de electrolito alcalino puede comprender un gel, tal como un electrolito de polímero sólido. Los geles apropiados incluyen, pero no están limitados a, aquellos que contienen poli(ácido acrílico), poli(acrilatos), polimetacrilatos, poli(acrilamidas) y similares polímeros y copolímeros.

El gel electrolítico se puede preparar usando cualquier método apropiado. Un método incluye formar un polímero y a continuación inyectar un hidróxido, un carbonato o un electrolito de sal de bicarbonato en el polímero para formar una mezcla polimérica. En otro método, el monómero se puede polimerizar en presencia de un hidróxido, un carbonato, o electrolito de sal de bicarbonato.

Según una realización, los electrodos están separados por el gel de electrolito que contiene una concentración

efectiva de ion hidróxido, carbonato o bicarbonato. El ánodo se pone en contacto con una disolución de urea como materia prima de alimentación. El cátodo se pone en contacto a continuación con una disolución acuosa apropiada, tal como agua o una disolución de hidróxido, carbonato, o bicarbonato, por ejemplo.

5 Alternativamente, el electrólito de gel no está fijo y puede fluir a través de una celda electrolítica. Según otra realización, la urea puede estar contenida dentro del gel o una disolución acuosa que comprende urea puede fluir dentro del electrólito de gel.

En la celda mostrada en la FIG. 2, la composición 6 de electrólito incluye urea, que puede variar de cantidades en trazas hasta alrededor de una disolución saturada, que es aproximadamente 12 M a una temperatura y presión estándar. Ventajosamente, la fuente específica y la pureza de la urea no están particularmente limitadas.

10 Además, para la formación de disoluciones acuosas de urea, la fuente específica y pureza del agua usada para preparar la disolución acuosa no está particularmente limitada y no es particularmente crítica. Una razón para esta ventaja es que, según las realizaciones de la presente invención, toda la disolución acuosa que comprende urea no se volatiliza para dejar por ello minerales en trazas y otros materiales no volátiles. En su lugar, la mayoría del agua permanece en forma líquida, que sustancialmente mantiene los minerales en trazas en disolución. Adicionalmente,  
15 después de la hidrólisis electrolítica de por lo menos una porción de la urea dentro de la celda electrolítica, se puede recircular la disolución acuosa o la disolución de electrólito alcalino que se descarga de la celda electroquímica.

La fuente 7 de voltaje puede ser cualquier fuente disponible, tal como baterías, pilas de combustible, energía de la red, y fuentes de energía renovable, tales como celdas solares o un generador de turbina de viento, por ejemplo.  
20 Cuando la celda electrolítica se acopla con un sistema de SCR o un vehículo a motor, la energía eléctrica puede ser de un alternador. Para alcanzar las eficiencias deseadas, se requiere un voltaje suficiente para iniciar la hidrólisis electrolítica de la urea. Pero es preferible que el voltaje no sea tan alto como para electrolizar significativamente el agua. Generalmente, el voltaje mínimo requerido para electrolizar o hidrolizar electrolíticamente urea es de alrededor de 0,85 voltios. El voltaje requerido para electrolizar agua es mayor de 1,7 voltios con un electrodo de platino en condiciones estándar, pero la velocidad de electrólisis y/o hidrólisis inducida por electrólisis depende de otros  
25 factores, tales como temperatura y fuerza/conductividad iónica. Basado en lo precedente, el intervalo de voltaje aplicado a la celda electrolítica para hidrolizar electrolíticamente la urea puede ser de alrededor de 0,85 voltios a menos de alrededor de 1,7 voltios. El intervalo de voltaje puede ser de alrededor de 1,2 voltios a alrededor de 1,6 voltios. Típicamente, la celda electrolítica se hará funcionar a un voltaje constante dentro de estos intervalos.

Adicionalmente, la velocidad de producción de amoníaco y/o hidrógeno a partir de urea se puede controlar variando el voltaje dentro de diferentes regiones de la celda electrolítica. Por ejemplo, en una celda electrolítica del tipo de lecho fijo, el voltaje dentro del lecho fijo de un material catalizador anódico se puede ajustar a lo largo del lecho de catalizador para controlar la velocidad de producción y/o inyección de amoníaco en un dispositivo de SCR o SNCR. Como tales, diferentes regiones en el lecho de catalizador pueden tener diferentes potenciales para controlar la  
30 velocidad de producción de amoníaco. Por ejemplo, una configuración de la columna de lecho fijo puede incluir una pluralidad de ánodos estando cada uno eléctricamente aislado de los otros ánodos y siendo capaz de tener el voltaje controlado separadamente de ellos, tal como la representada en la FIG. 6. Para una producción máxima dada de amoníaco, la totalidad de los ánodos pueden estar polarizados. Sin embargo, cuando se desea una menor cantidad de amoníaco, entonces menos de todos los ánodos están polarizados.

El amperaje o densidad de corriente puede afectar al rendimiento de una celda electrolítica, además. El agua pura tiene pobre conductividad eléctrica y, como tal, la electrólisis en agua pura es muy lenta y esencialmente ocurre debido a la autoionización del agua. Generalmente, la velocidad de electrólisis se incrementa añadiendo un electrólito, tal como una sal, un ácido o una base. Por lo tanto, la presencia de un ion hidróxido, un ion carbonato o un ion bicarbonato y su respectivo contraion añadidos, en la composición de electrólito alcalino permite la  
35 conducción de corriente eléctrica. La densidad de corriente de la celda electrolítica descrita aquí varía de alrededor de 1 mA/cm<sup>2</sup> a alrededor de 500 mA/cm<sup>2</sup>. En algunas realizaciones, el intervalo de densidad de corriente puede ser de alrededor de 50 mA/cm<sup>2</sup> a alrededor de 400 mA/cm<sup>2</sup>. El intervalo de densidad de corriente de la celda electrolítica puede ser de alrededor de 200 mA/cm<sup>2</sup> a alrededor de 300 mA/cm<sup>2</sup>. En general, solo es necesario proporcionar una cantidad suficiente de corriente para inducir la forma activa del metal activo, que comprende el ánodo, para provocar la hidrólisis de urea. Típicamente, la celda electrolítica se hará funcionar a una corriente o densidad de corriente  
40 constante dentro de estos intervalos.

La corriente eléctrica se puede usar también para controlar la producción de amoníaco de la hidrólisis electrolítica de urea y por lo tanto controlar la velocidad de inyección de amoníaco en un sistema de tratamiento de gas de escape. Por ejemplo, se puede requerir una corriente eléctrica dada para inducir la forma activa de un metal activo en todas las regiones del ánodo para maximizar la producción de amoníaco. La corriente aplicada se puede rebajar cuando la  
45 necesidad de amoníaco disminuya.

Las celdas electrolíticas pueden funcionar en intervalos variables de presión y temperatura. La presión de funcionamiento puede ser alrededor de presión atmosférica o presión ambiente sin límite de presión superior distinto de los límites físicos del recipiente de reacción. Si se desea, la presión de funcionamiento de la celda electrolítica se puede variar para controlar el caudal de amoníaco que se inyecta en un gas de escape. El intervalo de temperatura

de funcionamiento puede ser de alrededor de 0°C a alrededor de 100°C. Un intervalo de temperatura de funcionamiento aceptable puede ser de alrededor de 40°C a alrededor de 80°C. Más específicamente, un intervalo de temperatura de funcionamiento de alrededor de 60°C a alrededor de 70°C es particularmente útil.

5 La temperatura en la celda electrolítica se puede controlar con cualquier fuente disponible. Por ejemplo, la celda electrolítica puede incluir adicionalmente un aparato calentador operativamente acoplado a la celda electrolítica, y/o un sistema de recirculación operativamente acoplado a la celda electrolítica, en el que el sistema de recirculación contiene por lo menos una porción de la composición de electrolito alcalino. El aparato de calentamiento ejemplar incluye camisas de calentamiento que rodean la celda electrolítica, desde las que se puede suministrar calor de fuentes externas, tales como vapor de agua, agua caliente, u otros fluidos calientes. Otras posibles fuentes de calentamiento pueden incluir, pero no están limitadas a, calentadores eléctricos o gases de combustión. Alternativamente, o además, el sistema de recirculación puede incluir también un aparato de calentamiento para incrementar la temperatura de la composición de electrolito alcalino en un punto exterior a la celda electrolítica. La fuente de calentamiento deseada puede depender de la disponibilidad y/o compatibilidad con el sistema. Por ejemplo, el calentamiento eléctrico puede ser el modo más conveniente para proporcionar el calor para conseguir una temperatura de funcionamiento deseada para el uso de la celda electrolítica en un sistema de SCR de automóvil, especialmente durante el arranque en frío y durante condiciones de tiempo extremo. Por consiguiente, la celda electrolítica puede tener un control de temperatura que es independiente de la temperatura del motor.

20 Será fácilmente evidente para uno de experiencia media en la técnica que la celda electrolítica anteriormente descrita es fácilmente adaptable a una configuración de celda de flujo continuo, semicontinuo, y con recirculación de la composición de electrolito alcalino. Por ejemplo, un sistema ejemplar para la generación continua de suficientes cantidades de amoníaco para suministrar adecuadamente las necesidades de una central eléctrica de carbón continuamente se muestra en la FIG. 6. De un recipiente 10 de almacenamiento de urea, se suministra gránulos de urea vía una válvula 12 de alimentación rotatoria a un depósito 14 de mezcla en el que los gránulos de urea se mezclan con agua de un suministro 16 de agua para formar una disolución de urea. El depósito 14 de mezcla incluye una conducción 18 de descarga, que suministra la disolución de urea a una bomba 20 de alimentación de disolución de urea para transferir la disolución de urea a un depósito 24 de electrolito de urea a través de la entrada 22 del depósito de electrolito de urea. Una conducción 26 de recirculación de disolución de urea permite el funcionamiento continuo de la bomba 20 de alimentación de disolución de urea. Según esta realización, la composición de electrolito de urea se forma mezclando la disolución de urea del depósito 14 de mezcla con una composición de electrolito alcalino que incluye hidróxido, carbonato o sales de bicarbonato de metales alcalinos o de metal alcalinotérreo, o sus combinaciones. El depósito 14 de electrolito de urea incluye una conducción 28 de descarga, que suministra la disolución de electrolito de urea a una bomba 30 de alimentación de disolución de electrolito de urea para transferir la disolución de electrolito de urea a través de una entrada 32 de la celda electrolítica a una celda 34 electrolítica. Una conducción 36 de recirculación de disolución de electrolito de urea permite el funcionamiento continuo de la bomba 30 de alimentación de disolución de electrolito de urea, y puede también participar en el control del volumen o nivel de disolución de electrolito de urea dentro de la celda 34 electrolítica. La celda 34 electrolítica incluye una camisa 38 de calentamiento que tiene una conducción 40 de entrada y una conducción 42 de salida para recircular fluidos de calentamiento a través de ella.

40 Un diseño típico de celda de flujo es el de una celda flujo electrolítico del tipo de lecho fijo, que permite que el voltaje y/o la corriente dentro del lecho fijo de material catalizador anódico varíe a lo largo del lecho de catalizador y controlar por ello la velocidad de desprendimiento de amoníaco. Una celda de flujo del tipo de lecho fijo se representa en la FIG. 6, representando V1-V6 la capacidad de voltaje variable de la celda 34 electrolítica, en la que los materiales aislantes entre las regiones eléctricamente aisladas del lecho catalítico anódico fijo no se muestran. Esta configuración es también adaptable para controlar la cantidad de urea que se está hidrolizando basada en el nivel o volumen de disolución de electrolito de urea que cubre el lecho de catalizador. En otras palabras, variando un porcentaje de área del área total del lecho de catalizador anódico en contacto con una disolución de urea variará la velocidad de producción de amoníaco. Como tal, incrementar la cantidad de disolución de electrolito de urea que cubre el lecho de catalizador disponible incrementará la velocidad de producción de amoníaco.

50 Durante el funcionamiento, la disolución de electrolito de urea fluye a través de la celda 34 electrolítica y por ello entra en contacto con los electrodos. Por consiguiente, el amoníaco generado en la hidrólisis electrolítica de urea se suministra a un sistema de tratamiento de gases de escape a través de una conducción 44 de descarga de amoníaco. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento de la celda electrolítica, se puede producir también y suministrar a sistemas auxiliares a través de una conducción 46 de descarga de hidrógeno gaseoso. La disolución de electrolito de urea, después de haber sido despojada de por lo menos una porción de su urea, se devuelve al depósito 24 de electrolito de urea a través de la conducción 48 de retorno de electrolito de urea.

60 Otros diseños de celda de flujo son también apropiados para la presente invención. Como se muestra en la FIG. 7, una celda 60 de flujo puede incluir un recipiente 62 de contención con camisa que tiene un cátodo 64 tubular, un ánodo 66 tubular y un cierre 68 del recipiente. El recipiente 62 con camisa incluye adicionalmente la entrada 70. Cuando está presente, un separador 72 tubular compartimentaliza el cátodo 64 tubular y el ánodo 66 tubular, que permite la separación de ellos de los efluentes. Por consiguiente, cada cámara de electrodo puede tener su propio puerto de descarga, por lo que el tapón 68 del recipiente se configura para acomodar un tubo 74 conector del cátodo y un tubo 76 conector del ánodo. Por ejemplo, el tubo 74 conector del cátodo puede ser hueco e incluir un conductor

para proporcionar por ello tanto una camino de flujo de descarga desde la proximidad del cátodo 64 tubular como una conexión eléctrica. Similarmente, el tubo 76 conector del ánodo puede ser hueco e incluir un conductor para proporcionar por ello tanto un camino de flujo de descarga desde la proximidad del ánodo 66 tubular como una conexión eléctrica.

5 La presente invención se apreciará adicionalmente en vista de los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1

Se montaron dos celdas cerradas (1.000 ml). Cada celda se llenó con 200 ml de KOH 7 M y disolución de urea 0,33 M, y se agitó a 120 rpm. Se aplicó un voltaje (1,4 V) a la celda B (provista de MSTAT de Arbin industries) usando un ánodo de Rh-Ni (0,15 mg/cm<sup>2</sup> de Rh sobre lámina de Ni, 10 cm<sup>2</sup>) y lámina de platino (10 cm<sup>2</sup>) como cátodo. Se tomaron muestras vía puertos de toma de muestra líquida y se analizaron para ver la concentración de amoniaco periódicamente extrayendo 10 ml y diluyendo 1:100 con agua destilada. Una alícuota de 50 ml de este analito se añadió a un matraz, se añadió con agitación un 1 ml de disolución de ajuste del pH, y la disolución se analizó usando un electrodo selectivo de iones. Después de dos horas de funcionamiento a voltaje constante, la celda A y B contenía concentraciones de amoniaco acuoso de 3.600 y 4.700 ppm, respectivamente (Tabla 1). Después de 3 horas de funcionamiento, la celda A se incrementó a 3.800 ppm mientras que la celda B se incrementó a 6.450 ppm, lo que facilitó que la celda con potencial aplicado tuviera una conversión de urea a amoniaco 41% más alta. La celda B promedió alrededor de 25 mA/cm<sup>2</sup> durante las primeras dos horas, que disminuyó a cerca de 8 mA/cm<sup>2</sup> para la tercera hora (Figura 4). Estos resultados muestran que la más baja densidad de corriente era más efectiva para convertir la urea a amoniaco.

20 Tabla 1. Muestras de hidrólisis de urea vía electrólisis.

| Tiempo de ensayo (h totales) | Celda | ppm de NH <sub>3</sub> (fase líquido) | Corriente media (mA) | % en peso de incremento/electrólisis |
|------------------------------|-------|---------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
|                              | A     | 3637                                  |                      |                                      |
| 2                            | B     | 4715                                  | 98                   | 23                                   |
|                              | A     | 3800                                  |                      |                                      |
| 3                            | B     | 6450                                  | 30                   | 41                                   |

La aplicación de 1,4 V a la celda B dio como resultado una conversión 41% más alta después de 3 horas de funcionamiento, que indica que la reacción de urea a amoniaco es de hecho mejorada por la electrólisis. La electrólisis a bajo voltaje contribuye a la cinética de la conversión de urea a amoniaco.

### 25 Ejemplo 2

Se montaron dos celdas cerradas (1.000 ml) con ánodos de Rh-Ni (8 cm<sup>2</sup> cada una; celda A: 0,05 mg/cm<sup>2</sup>, celda B: 0,15 mg/cm<sup>2</sup>) y cátodos (15 cm<sup>2</sup>) de lámina de platino, llenas de KOH 7 M y urea 0,33 M, y se calentaron a 70°C. Se incluyeron puertos de toma de muestras líquidas para monitorizar la concentración de amoniaco líquido ex-situ por ISE en toda la duración del experimento. Se aplicó un voltaje (1,33 V) a ambas celdas A y B (provistas de MSTAT de Arbin industries) con agitación a 120 rpm. Se escogió un voltaje menor comparado con el Ejemplo 1 anterior porque se postuló que un voltaje menor, que proporcionará una menor densidad de corriente, era necesario para efectuar la reacción a amoniaco catalizada por NiOOH.

Se tomaron muestras y se analizaron para ver la concentración de amoniaco periódicamente extrayendo 10 ml y diluyendo 1:100 con agua destilada. Una alícuota de 50 ml de este analito se añadió a un matraz con agitador y electrodo ISE y 1 ml de disolución de ajuste del pH, como se describe en el Experimento 1. Después de dos horas de funcionamiento a voltaje constante, las celdas A y B contenían concentraciones de amoniaco acuoso de 4.890 y 6.470 ppm, respectivamente (Tabla 2). Estas concentraciones no se incrementaron después de la tercera hora de funcionamiento. La corriente media en cada celda durante las dos primeras horas era 1,5 y 2,0 mA/cm<sup>2</sup> para la celda A y B, respectivamente (Figura 5). Se postula que la detención aparente en la conversión de urea a amoniaco después del primer periodo de muestra es probablemente el resultado de que la densidad de corriente disminuya a alrededor de 1 mA/cm<sup>2</sup> después de 2 horas, que puede estar por debajo del nivel necesario para afectar a la reacción. Se observó que se formó un precipitado negro sobre el cátodo de platino en ambas celdas. La mayor parte de la conversión afectada por el potencial aplicado probablemente tuvo lugar dentro de la primera hora en la que la corriente media era 2-3 mA/cm<sup>2</sup>. De otro modo, las pérdidas en los puertos de toma de muestras líquidas podrían explicar la falta de incremento en la conversión



Tabla 2. Muestras de hidrólisis de urea vía electrólisis

| Tiempo | Celda A, ppm de NH <sub>3</sub> | Celda B, ppm de NH <sub>3</sub> |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|
| 2 h    | 4890                            | 6470                            |
| 3 h    | 4580                            | 6400                            |

5 Basado en estos resultados, el efecto de la densidad de corriente en la conversión de urea a amoníaco y el efecto de la celda B cargada de catalizador exhibía una mayor conversión que la celda A, probablemente porque tenía un ánodo con mayor carga de rodio y funcionaba con una ligeramente mayor densidad de corriente media. De nuevo, estos resultados muestran que la electrolisis a bajo voltaje puede contribuir a cinéticas favorables de conversión de urea a amoníaco.

10 Por ejemplo, para una aplicación de un camión diésel, proporcionar 0,5 kg de amoníaco por hora a una unidad de SCR con una corriente de 6,25 amperios y un voltaje de la celda de 1,33 voltios, correspondería a 8,31 vatios de potencia. La energía térmica consumida sería 1.980 kilojulios. Adicionalmente, en estas condiciones, aproximadamente se puede generar 0,23 g/hora de hidrógeno, que equivale a alrededor de 33 kilojulios de energía térmica, y se puede inyectar en el motor de combustión del camión diésel para minimizar las emisiones de dióxido de carbono e incrementar la eficiencia del combustible.

15 En otro ejemplo, para una central eléctrica de carbón de 500 MW, proporcionar 200 kg de amoníaco por hora a una unidad de SCR con una corriente de 2.500 amperios y un voltaje de la celda de 1,33 voltios, correspondería a 3.325 kilovatios de potencia. La energía térmica consumida sería 792.000 kilojulios. Adicionalmente, en estas condiciones, se pueden generar aproximadamente 93,3 g/hora de hidrógeno, que es equivalente a alrededor de 13.228 kilojulios de energía térmica.

#### Ejemplo 3

20 Hidrólisis electrolítica de urea: Una celda que contiene KOH 7 M/disolución de urea 0,33 M a presión atmosférica se sometió a hidrólisis inducida por electrólisis. Se aplicó un voltaje de la celda de 1,4 voltios a un ánodo de papel-carbono de 2x2,5 cm<sup>2</sup> galvanizado con Ni, y un cátodo de lámina de Pt de 5x5 cm<sup>2</sup>. En estas condiciones, la presencia de amoníaco se detectó de la conversión de urea a amoníaco y dióxido de carbono. El camino de la hidrólisis se vuelve favorable con el incremento de concentración de sal de hidróxido y el incremento de temperaturas. Por ejemplo, las muestras de urea contenidas en KOH 0 M, 1 M, 5 M y 7 M a 50°C durante 89 horas produjeron 0,7%, 4,2%, 27,4% y 36,7% de hidrólisis, respectivamente. Una muestra de KOH 7 M de urea a 70°C durante 24 horas proporcionó alrededor de 95% de hidrólisis.

#### Ejemplo 4

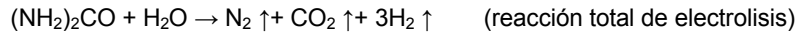
30 Hidrólisis de celda de flujo de urea: En una celda electrolítica de urea del estilo de sándwich que compartimentalizó el ánodo y cátodo, se usó una membrana de polipropileno como separador. El ánodo se construyó de un soporte de papel-carbón de 5 cm<sup>2</sup>, sobre el que se electrodepositó Ni. El cátodo se construyó de un soporte de papel carbón de 5 cm<sup>2</sup>, sobre el que se electrodepositó Pt. Los electrodos se sumergieron en KOH 5 M/urea 0,33 M a 70°C. Se aplicó un voltaje de celda de 1,33 voltios y se desprendió amoníaco del ánodo. Se advirtió que se produjo una pequeña cantidad de hidrógeno en el cátodo. Los respectivos gases se analizaron usando un cromatógrafo de gases MG2SRI8610C con un detector de conductividad térmica (TCD), columna Haysep, y una columna de tamiz molecular. Se observó hidrógeno puro en el cátodo, mientras que amoníaco, N<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> se observaron en el ánodo en fase gaseosa. El hidrógeno en el lado del ánodo del separador se cree que surge del hidrógeno que pasa a través de la membrana de polipropileno. Se detectó adicionalmente amoníaco en la fase líquida usando un electrodo selectivo (ISE) de amoníaco Orion. No se detectaron especies de carbono en la fase gaseosa. Se postula que cualquier CO<sub>2</sub> que se puede haber generado se transformó rápidamente en carbonato de potasio.

#### Ejemplo 5

45 Electrolisis de urea: Una celda que contiene KOH 5 M/disolución de urea 0,33 M a 25°C y presión atmosférica se sometió a electrolisis. Se aplicó un voltaje de la celda de 1,4 voltios a un ánodo de papel carbón de 2x2,5 cm<sup>2</sup> depositado con Ni, y un cátodo de lámina de Pt de 5x5 cm<sup>2</sup>. Se determinó por cromatografía de gases que la electrolisis de urea produjo nitrógeno en el ánodo de esta celda electrolítica, mientras que se produjo hidrógeno en el cátodo. El amoníaco, que supuestamente se deriva de la hidrólisis inducida por electrolisis de urea, se detectó en la disolución electrolizada usando un electrodo selectivo (ISE) de amoníaco Orion. No se detectaron especies de carbono en la fase gaseosa. Se postula que el CO<sub>2</sub> generado se transformó rápidamente en carbonato de potasio reaccionando con hidróxido de potasio en la composición de electrolito alcalino.

50 Por lo tanto, en el ánodo, la urea se puede oxidar a nitrógeno y dióxido de carbono. En el cátodo, el contraelectrodo,

se puede producir hidrógeno, como se muestra en la siguiente reacción:



5 Por lo tanto, además de la hidrólisis inducida por electrolisis de urea para suministrar el reductor de amoníaco requerido a un sistema de tratamiento de gas de escape, en las condiciones apropiadas, la precedente electrolisis de urea puede proporcionar hidrógeno, que se puede inyectar en una cámara de combustión que está unida al sistema de tratamiento de gas de escape, como se muestra en la FIG. 3. De este modo, añadir hidrógeno a la cámara de combustión puede facilitar la eficiencia mejorada de la combustión del combustible, así como reducir los subproductos de emisión no deseados.

Ejemplo 6

10 El sistema modelo según la realización representada en la FIG. 6 se ha diseñado con una celda electrolítica que tiene un volumen total de 825 litros, con 660 litros de un lecho anódico que proporciona 1.247 m<sup>2</sup> de una superficie de metal activo. Extrapolando los datos experimentales obtenidos de una configuración de tipo discontinuo, se calcularon los parámetros de transferencia de masa del funcionamiento para el sistema precedente. Adicionalmente, se hizo una comparación entre el método de hidrólisis electrolítica de la invención (EU2A) y la hidrólisis química comúnmente usada. Como se muestra en la Tabla 4 a continuación, el método de hidrólisis (EU2A) electrolítica de urea a amoníaco proporciona una corriente de amoníaco que predominantemente (por ejemplo, 64% molar) comprende amoníaco. Los parámetros calculados y los datos de comparación se muestran en las Tablas 3 y 4, respectivamente.

Tabla 3: parámetros de funcionamiento calculados

| Corriente   | Velocidad (kg/h) | Composición (%)   |
|---|------------------|---|
| 1: Urea granular  | 352,9            | 100,0   |
| 2: Agua   | 119,4            | 100,0   |
| 3: Urea concentrada                                     | 472,3            | Urea: 74,7, H <sub>2</sub> O: 25,3  |
| 4: Alimentación del reactor de electrolito de urea      | 1138,0           | Urea: 31,0, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 22,5, H <sub>2</sub> O: 46,5 |
| 5: Reciclado de electrolito                             | 665,7            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 38,4 H <sub>2</sub> O: 61,6              |
| 6: NH <sub>3</sub> para SCR (a 70°C, 206,7 kPa/30 psig) | 472,2            | NH <sub>3</sub> :42,4 –CO <sub>2</sub> : 54,7, H <sub>2</sub> O: 2,9      |
| 7: Hidrógeno para pila de combustible                   | 0,1              | 100,0   |
| 8: Vapor de agua saturado (1,03 MPa/150 psig)           | 394,8            | 100,0   |
| 9: Vapor de agua de escape (1,03 MPa/150 psig)          | 394,8            | 100,0   |

20

Tabla 4: Comparación de métodos

| Descripción                                | Hidrólisis química | EU2A           |
|--|--------------------|----------------|
| Volumen del reactor (litros)               | 7.250              | 825            |
| Reactivo de amoniaco de SCR                | 200 kg/h           | 200 kg/h       |
| Caudal de urea seca                        | 352                | 352            |
| Concentración de reactivo                  | 50% en peso        | 40-60% en peso |
| Agua DI                                    | 375 kg/h           | 119 kg/h       |
| Vapor de agua caliente (1,03 MPa/150 psig) | 840 kg/h           | 395 kg/h       |
| Potencia                                   | N/D                | 1,8 KW**       |
| Composición molar de gas                   |                    |                |
| NH <sub>3</sub> (%)                        | 22,8               | 64,0           |
| CO <sub>2</sub> (%)                        | 11,4               | 32,0           |
| H <sub>2</sub> O (%)                       | 65,8               | 4,0            |

\*\*Reutilizando el hidrógeno en una pila de combustible con 50% de eficiencia.

- 5 Un problema que se encuentra comúnmente en las celdas electrolítica, es la lenta desactivación de uno o ambos electrodos. En algunos casos, la desactivación se puede atribuir a la unión de una película oxidada sobre el ánodo y/o la unión de escamas sobre la superficie del cátodo. Este procedimiento de desactivación deteriora la eficiencia electrolítica de la celda. Por ejemplo, cuando ocurre esta desactivación, la densidad de corriente, en algunos casos puede disminuir para un voltaje constante aplicado, reduciendo por ello la velocidad de electrooxidación. Alternativamente, la densidad de corriente a veces se puede sostener incrementando el voltaje aplicado. En cualquier caso, se gasta energía y la eficiencia global de la celda disminuye.
- 10 Desde una perspectiva de funcionamiento, la regeneración de los electrodos invirtiendo el voltaje aplicado durante un periodo de tiempo puede ser útil. El voltaje invertido puede ser el mismo o diferente del voltaje de funcionamiento. El voltaje inverso puede variar de alrededor de 0,5 voltios a alrededor de 2,0 voltios. Otro voltaje inverso apropiado puede variar de alrededor de 1,4 voltios a alrededor de 1,6 voltios.
- 15 Durante la regeneración, el periodo de tiempo para aplicar un voltaje inverso puede variar de solo unos pocos minutos a decenas horas. Por ejemplo, el primer y segundo componente conductor pueden incluir ambos uno o más metales activos a la oxidación electroquímica de urea, por lo tanto cada electrodo puede funcionar como un cátodo y producir hidrógeno. Como tal, invertir el voltaje es efectivamente un procedimiento ininterrumpido, permitiendo por ello que se aplique el voltaje invertido durante un periodo indefinido de tiempo o hasta que se encuentra de nuevo la desactivación. Según las condiciones de funcionamiento de la celda electroquímica descrita aquí, los electrodos se pueden hacer funcionar durante de alrededor de 5 horas a alrededor de 20 horas antes de perder actividad y requerir activación.
- 20 Al contrario, si el componente conductor del ánodo comprende un metal inactivo a la oxidación electroquímica de urea, la regeneración se puede conseguir en de alrededor de 1 minuto a alrededor de 20 minutos a alrededor 1,4 voltios. En algunos casos, la reactivación se puede conseguir en alrededor de 6 minutos a 1,4 voltios.
- 25 Para aplicaciones de SCR, la unidad de SCR no está particularmente limitada a cualquier configuración específica o catalizador. Por ejemplo, son apropiadas para su uso las configuraciones de placa, panel de abeja, pelet, bola, fibra o corrugada. Además, el catalizador no está limitado a ninguna especie o forma. Por ejemplo, los catalizadores tradicionales basados en vanadio, titanio, o hierro o catalizadores de zeolita dopada con cobre son apropiados para su uso. Adicionalmente, se pueden usar catalizadores de SCR más nuevos, tales como los descritos en la patente
- 30 de EE.UU. No. 7.527.776 por Golden et al. Similarmente, para aplicaciones de SNCR y/o aplicaciones de acondicionamiento de gas de combustión, la unidad de SNCR y/o el precipitador de partículas no están particularmente limitados a ningún diseño específico.
- 35 Por consiguiente, las celdas electrolíticas según las realizaciones de la presente invención se pueden adaptar para acoplarse con unidades de SCR o SNCR comercialmente disponibles o sistemas de acondicionamiento de gas de combustión. Por ejemplo, la celda electrolítica se puede adaptar para funcionar con los generadores de amoniaco existentes que hidroliza urea térmicamente, o la celda electrolítica se puede diseñar para que sea la única fuente de amoniaco para los sistemas de tratamiento de gas de escape. Alternativamente, la celda y el sistema de tratamiento de gases de escape, tal como un sistema de SCR o SNCR, se pueden diseñar como una unidad combinada.

5 El amoníaco se puede introducir normalmente en el gas de escape antes de un precipitador electrostático, una unidad de SNCR, o antes del contacto con un catalizador dentro de una unidad de SCR. El gas de escape y el amoníaco como agente reductor se pueden poner en contacto con el catalizador, reduciendo por ello los óxidos de nitrógeno en el gas de escape. La optimización de temperaturas, presiones, caudales y similares se puede conseguir fácilmente por uno que tiene experiencia media en la técnica de la tecnología de tratamiento de gas de escape.

Tal como se usa aquí y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una”, y “el” incluyen la referencia al plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Además, las expresiones “un” (o “una”), “uno o más” y “por lo menos uno” se pueden usar intercambiamente aquí. También se debe advertir que los términos “que comprende”, “que incluye”, “caracterizado por” y “que tiene” se pueden usar intercambiamente.

10 Aunque la presente invención se ha ilustrado por la descripción de una o más de sus realizaciones, y aunque las realizaciones se han descrito con considerable detalle, aparecerán fácilmente ventajas y modificaciones adicionales para los expertos en la técnica. Las distintas características de las realizaciones ejemplares descritas aquí se pueden usar en cualquier combinación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método que comprende:  
 producir amoniaco por una hidrólisis electrolítica de urea efectuada aplicando una diferencia de voltaje a una celda electrolítica que comprende:
  - 5 un cátodo que tiene un primer componente conductor,  
 un ánodo que tiene un segundo componente conductor,  
 urea, y  
 una composición de electrolito alcalino en comunicación eléctrica con el ánodo y el cátodo, en el que la composición de electrolito alcalino tiene una concentración de hidróxido de por lo menos 0,01 M o un pH de por lo menos 8,
  - 10 en el que la diferencia de voltaje se aplica entre el cátodo y el ánodo, en el que la diferencia de voltaje es suficiente para efectuar la hidrólisis electrolítica de urea para producir por lo menos NH<sub>3</sub>;  
 en el que el método es para suministrar NH<sub>3</sub> a un sistema de tratamiento de gas de escape y adicionalmente comprende:  
 recuperar por lo menos una porción del NH<sub>3</sub>; y
  - 15 transferir la por lo menos una porción del NH<sub>3</sub> al sistema de tratamiento de gas de escape, o el método es para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) y/o materia en partículas en un gas de escape de combustión durante el funcionamiento en curso y adicionalmente comprende:  
 inyectar amoniaco en el gas de escape de combustión aguas arriba de por lo menos uno de un dispositivo de reducción catalítica selectiva (SCR), un dispositivo de reducción no catalítica selectiva (SNCR), o un dispositivo precipitador electrostático.
2. El método de la reivindicación 1 para suministrar NH<sub>3</sub> a un sistema de tratamiento de gas de escape, en el que el sistema de tratamiento de gas de escape incluye por lo menos uno de un sistema de reducción catalítica selectiva, un sistema de reducción no catalítica selectiva, o un sistema de acondicionamiento de gas de combustión.
3. El método de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente incrementar la eficiencia de la combustión de combustible de un sistema de combustión, comprendiendo el método:  
 25 suministrar H<sub>2</sub> a una cámara de combustión del sistema de combustión, en el que el hidrógeno se suministra:  
 aplicando la diferencia de voltaje a la celda electrolítica, en el que la diferencia de voltaje aplicada entre el cátodo y ánodo es suficiente para producir NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>.
4. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el primer componente conductor comprende  
 30 carbono, cobalto, cobre, iridio, hierro, níquel, paladio, platino, rodio, rutenio, o sus mezclas o aleaciones.
5. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el segundo componente conductor comprende cobalto, cobre, iridio, hierro, platino, níquel, rodio, rutenio, o sus mezclas o aleaciones.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el segundo componente conductor  
 35 comprende una forma oxidada de cobalto, cobre, iridio, hierro, platino, níquel, rodio, rutenio, o sus mezclas o aleaciones.
7. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente:  
 afectar a una velocidad de producción de NH<sub>3</sub>  
 variando por lo menos una de  
 una temperatura de la celda electrolítica,  
 40 una presión de la celda electrolítica,  
 una corriente eléctrica aplicada a la celda electrolítica, o  
 un voltaje aplicado a la celda electrolítica;  
 variando un voltaje aplicado a una porción del ánodo, en el que el ánodo comprende un lecho de catalizador anódico; o

variando un porcentaje de área de un área total del lecho de catalizador anódico en contacto con una disolución de urea.

- 5 8. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la composición de electrolito alcalino comprende una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato, o sus combinaciones.
9. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la celda electrolítica comprende adicionalmente un aparato calentador acoplado operativamente a la celda electrolítica, y un sistema de recirculación acoplado operativamente a la celda electrolítica, en el que el sistema de recirculación contiene por lo menos una porción de la composición de electrolito alcalino.
- 10 10. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la diferencia de voltaje se aplica como voltaje constante.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que aplicar la diferencia de voltaje a la celda electrolítica comprende adicionalmente variar la diferencia de voltaje para controlar la producción de  $\text{NH}_3$ .
- 15 12. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la celda electrolítica comprende adicionalmente un sistema de control de temperatura que incluye una fuente de calor.
13. El método de cualquier reivindicación precedente en el que la diferencia de voltaje es mayor de alrededor de 0,85 voltios.
14. Un sistema de tratamiento de gas de escape que comprende:  
 por lo menos uno de un sistema de reducción catalítica selectiva, un sistema de reducción no catalítica selectiva, o un sistema de acondicionamiento de gas de combustión; y  
 un generador de amoníaco que comprende una celda electrolítica que comprende:  
 un cátodo que tiene un primer componente conductor,  
 un ánodo que tiene un segundo componente conductor,  
 urea,  
 25 una fuente de voltaje que suministra un voltaje a la celda electrolítica,  
 una composición de electrolito alcalino en comunicación eléctrica con el ánodo y el cátodo, en el que la composición de electrolito alcalino tiene una concentración de hidróxido de por lo menos 0,01 M o un pH de por lo menos 8; y una salida de amoníaco del generador de amoníaco en comunicación con el por lo menos uno del sistema de reducción catalítica selectiva, el sistema de reducción no catalítica selectiva, o el sistema de acondicionamiento de gas de combustión.
- 30 15. El sistema de la reivindicación 14, en el que el primer componente conductor comprende carbono, cobalto, cobre, iridio, hierro, níquel, paladio, platino, rodio, rutenio, o sus mezclas o aleaciones.
16. El sistema de la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en el que el segundo componente conductor comprende cobalto, cobre, iridio, hierro, platino, níquel, rodio, rutenio, o sus mezclas o aleaciones.
- 35 17. El sistema de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que la fuente de voltaje suministra un voltaje mayor de 0,85 voltios.

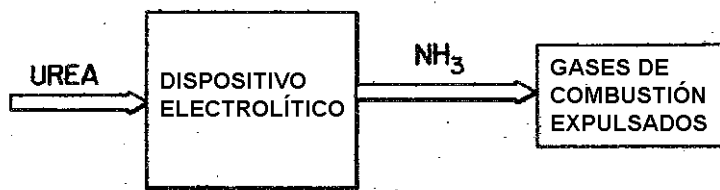


FIG. 1

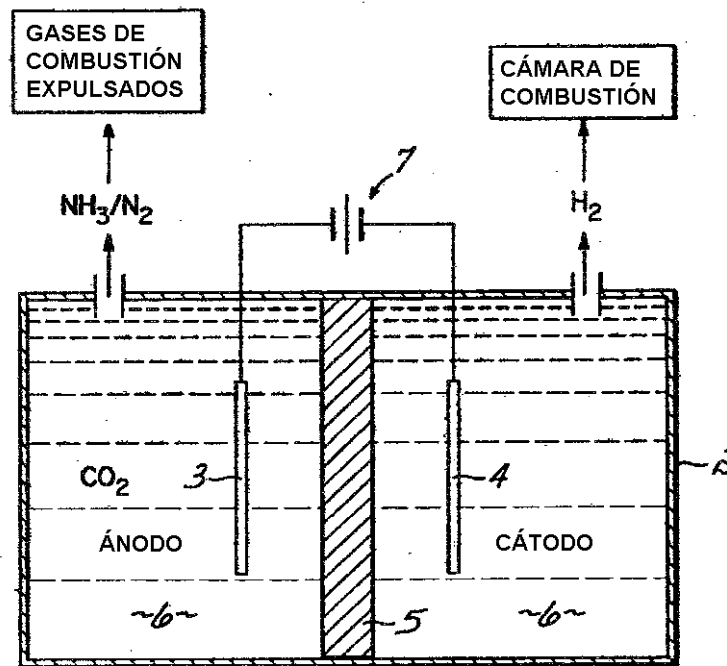


FIG. 2

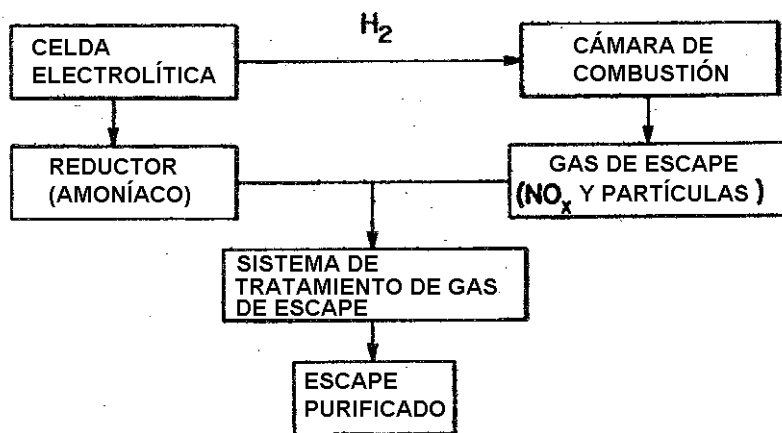


FIG. 3

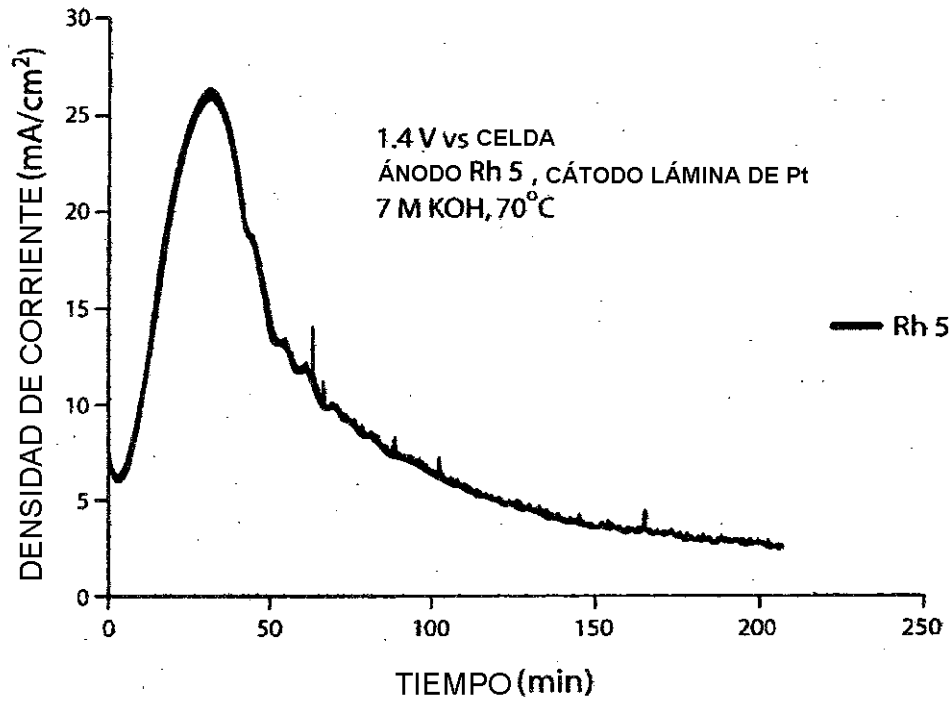


FIG. 4

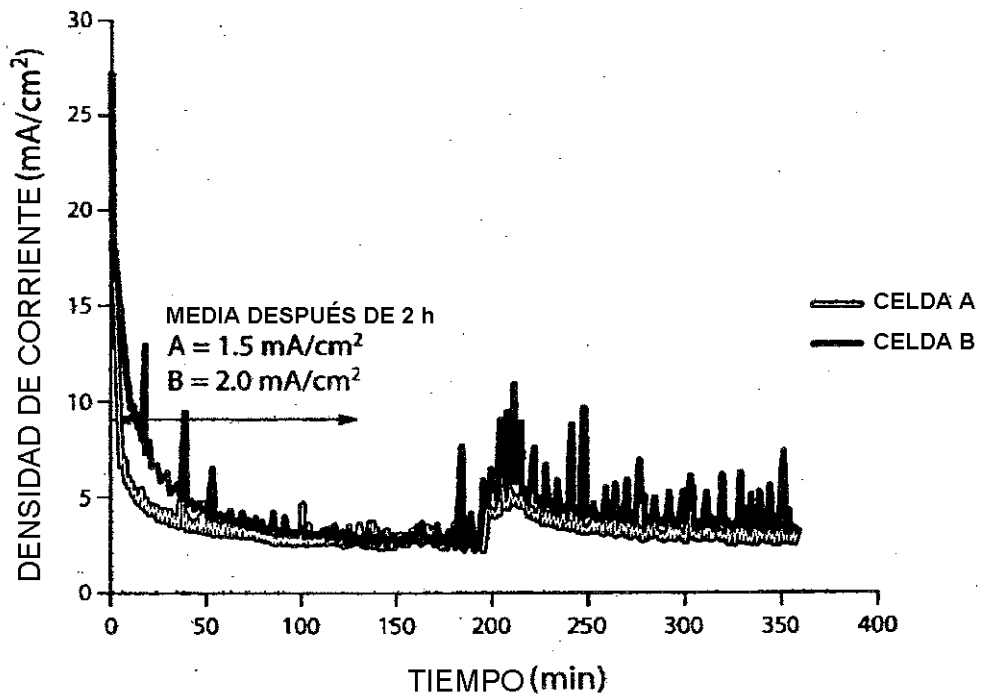


FIG. 5



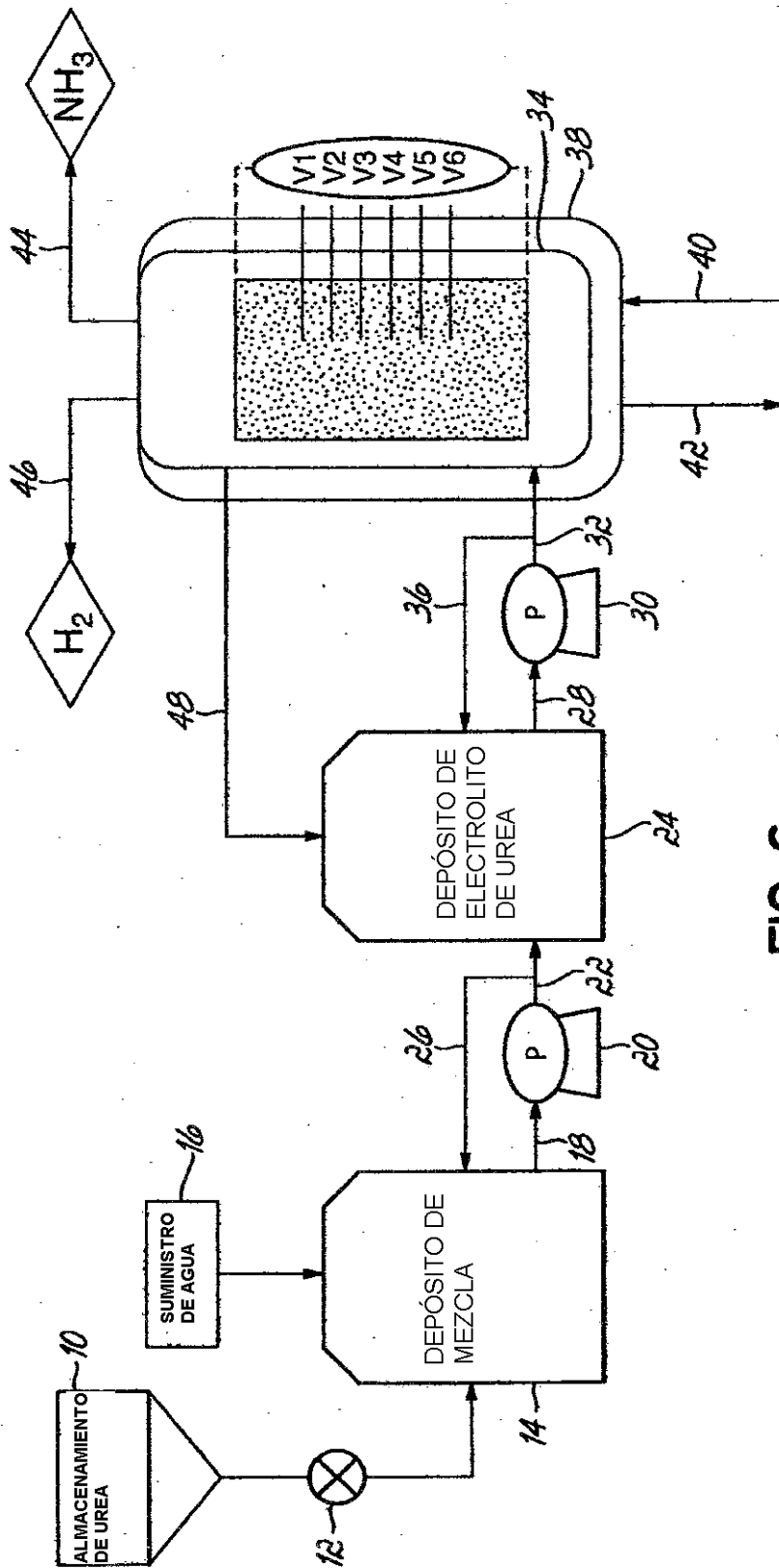


FIG. 6

