



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월22일
(11) 등록번호 10-1800476
(24) 등록일자 2017년11월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F01N 3/20 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7028558
- (22) 출원일자(국제) 2011년03월31일
심사청구일자 2016년03월16일
- (85) 번역문제출일자 2012년10월31일
- (65) 공개번호 10-2013-0054258
- (43) 공개일자 2013년05월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/030694
- (87) 국제공개번호 WO 2011/123620
국제공개일자 2011년10월06일
- (30) 우선권주장
61/320,447 2010년04월02일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20090095636 A1*
KR1020010005610 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
오하이오 유니버시티
미국 오하이오주 45701-2979 아텐즈 유닛 14 웨스
트 스테이트 스트리트 340
- (72) 발명자
보테 게라르딘 쥐.
미국 오하이오 45701 아텐즈 롱메도우 레인 7519
- (74) 대리인
박병석, 서장찬

전체 청구항 수 : 총 15 항

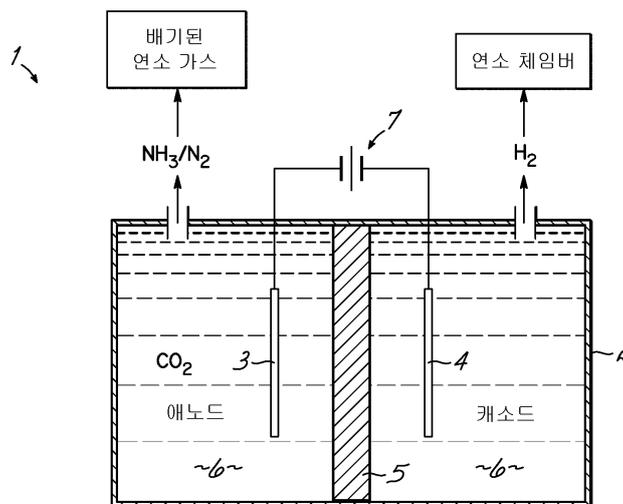
심사관 : 지항재

(54) 발명의 명칭 **우레아의 전기분해를 통한 선택적 촉매 환원**

(57) 요약

선택적 촉매 환원 (SCR), 선택적 비-촉매 환원 (SNCR), 또는 연통 가스 컨디셔닝 시스템에서 환원제로서 사용하기에 적합한 암모니아를 생산하기 위한 방법 및 장치가 제공된다. 약한 조건하에 우레아의 전해 가수분해를 포함하는, 연소 배기 가스를 암모니아로 처리하는 방법이 제공된다. 애노드(3), 캐소드(4) 및 알칼리성 전해질 조성물(6)을 포함하는 전해 전지(1)를 포함하는 전기분해 장치를 배기 가스 처리 시스템에 작동적으로 커플링시켜 배기 가스 중의 질소 산화물 (NO_x) 및/또는 입상체를 감소시키기 위한 장치를 제공한다.

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

NH₃를 배기 가스 처리 시스템에 공급하는 방법으로서:

제1 전도성 성분을 갖는 캐소드(cathode),

제2 전도성 성분을 갖는 애노드(anode),

우레아, 및

애노드 및 캐소드와 전기적 연결되는 알칼리성 전해질 조성물을 포함하는 전해 전지(electrolytic cell)에 전압 차를 인가함으로써 수행된 우레아의 전해 가수분해에 의해 암모니아를 생산하는 단계로서; 여기서, 알칼리성 전해질 조성물은 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 또는 적어도 8의 pH를 갖고, 전압 차(voltage difference)가 캐소드 및 애노드를 가로질러 인가되며, 여기서 전압 차는 0.85 볼트 이상이고 적어도 NH₃를 생산하기 위한 우레아의 전해 가수분해를 수행하기에 충분한, 생산하는 단계와;

NH₃의 적어도 일부를 회수하는 단계와;

NH₃의 적어도 일부를 배기 가스 처리 시스템으로 이동시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

제1 전도성 성분이 탄소, 코발트, 구리, 이리듐, 철, 니켈, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

제2 전도성 성분이 코발트, 구리, 이리듐, 철, 백금, 니켈, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

제2 전도성 성분이 코발트, 구리, 이리듐, 철, 백금, 니켈, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금의 산화된 형태를 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

배기 가스 처리 시스템이 선택적 촉매 환원 시스템, 선택적 비-촉매 환원 시스템, 또는 연통 가스 컨디셔닝 시스템(flue gas conditioning system) 중의 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

전해 전지의 온도, 전해 전지의 압력, 전해 전지에 인가된 전기적 전류, 또는 전해 전지에 인가된 전압 중의 적어도 하나를 변화시키거나;

애노드성 촉매 베드(anodic catalyst bed)를 포함하는 애노드의 부분에 인가된 전압을 변화시키거나; 또는

우레아 용액을 접촉하는 애노드성 촉매 베드의 총 면적의 면적 비율을 변화시킴으로써,
 NH₃ 생산 속도에 영향일 미침을 추가로 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

알칼리성 전해질 조성물이 하이드록사이드, 카보네이트, 비카보네이트 또는 이들의 조합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

전해 전지가, 전해 전지에 작동적으로 커플링된 가열기 장치, 및

전해 전지에 작동적으로 커플링된 재순환 시스템을 추가로 포함하며, 여기서 재순환 시스템이 알칼리성 전해질 조성물의 적어도 일부를 포함하는 방법.

청구항 9

작동 진행 중에 연소 배기 가스 중의 질소 산화물(NO_x) 방출 또는 입상 물질을 감소시키는 방법으로서:

암모니아를, 선택적 촉매 환원 (SCR) 장치, 선택적 비-촉매 환원 (SNCR) 장치, 또는 정전 침전기 장치 중의 적어도 하나의 연소 배기 가스 업스트림 내로 주입하는 단계를 포함하고,

여기서 암모니아가, 전압 차를,

제1 전도성 성분을 갖는 캐소드,

제2 전도성 성분을 갖는 애노드,

우레아 및

애노드 및 캐소드와 전기적 연결된 알칼리성 전해질 조성물로 구성된 전해 전지에 인가함으로써 공급되고,

여기서 알칼리성 전해질 조성물이 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 또는 적어도 8의 pH를 가지며, 여기서 전압 차가 캐소드 및 애노드를 가로질러 인가되며, 여기서 전압 차는 0.85 볼트 이상이고 적어도 NH₃를 생산하기 위한 우레아의 전해 가수분해를 수행하기에 충분하고,

NH₃의 적어도 일부를 상기 전해 전지로부터 회수하는 단계와;

NH₃의 적어도 일부를 상기 연소 배기 가스 업스트림으로 이동시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

제1 전도성 성분이 탄소, 코발트, 구리, 이리듐, 철, 니켈, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

제2 전도성 성분이 코발트, 구리, 이리듐, 철, 백금, 니켈, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

연소 시스템의 연료 연소 효율을 증가시키는 단계를 더 포함하고, 상기 방법은,

H₂를 연소 시스템의 연소 챔버에 공급하는 단계를 포함하고, 여기서 수소는,

전해 전지에 전압 차를 인가함으로써 공급되고, 여기서 캐소드 및 애노드를 가로질러 인가된 전압 차는 H₂ 및 NH₃를 생산하기 위해 충분한 방법.

청구항 13

선택적 촉매 환원 시스템, 선택적 비-촉매 환원 시스템, 또는 연통 가스 컨디셔닝 시스템 중의 적어도 하나; 및 제1 전도성 성분을 갖는 캐소드, 제2 전도성 성분을 갖는 애노드, 우레아, 0.85 볼트 이상의 전해 전지에 전압을 공급하는 전압 공급원, 알칼리성 전해질 조성물이 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 또는 적어도 8의 pH를 갖는, 애노드 및 캐소드와 전기적 연결되는 알칼리성 전해질 조성물 및, 선택적 촉매 환원 시스템, 선택적 비-촉매 환원 시스템, 또는 연통 가스 컨디셔닝 시스템 중의 적어도 하나와 연결되는 암모니아 발생기로부터의 암모니아 출구로 구성된 전해 전지를 포함하는 암모니아 발생기를 포함하는 배기 가스 처리 시스템으로서, NH₃의 적어도 일부는 상기 암모니아 출구로부터 회수되어; 선택적 촉매 환원 시스템, 선택적 비-촉매 환원 시스템, 또는 연통 가스 컨디셔닝 시스템 중의 적어도 하나로 이동되는 것을 특징으로 하는 배기가스 처리 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서,
제1 전도성 성분이 탄소, 코발트, 구리, 이리듐, 철, 니켈, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 배기 가스 처리 시스템.

청구항 15

제13항에 있어서,
제2 전도성 성분이 코발트, 구리, 이리듐, 철, 백금, 니켈, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 배기 가스 처리 시스템.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술분야

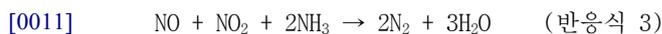
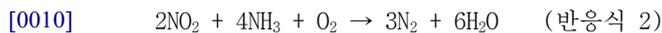
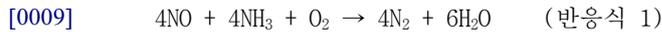
- [0001] 관련 출원들의 교차 참조
- [0002] 37 C.F.R. § 1.78(a)(4)에 따라, 본 출원은 2010년 4월 2일자로 출원된, 선행의 동시-계류중인 가 특허원 제 61/320,447호의 이익 및 우선권을 주장하며, 이는 본원에서 표현하여 참조로 포함한다.
- [0003] 발명의 분야
- [0004] 본 발명은 배기 가스(exhaust gas)를 처리하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

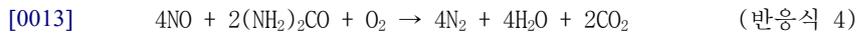
- [0005] 배경
- [0006] 전력 공장 및 기타 화석 연료 연소 공급원으로부터 방출되는 환경적 충격 대한 걱정이 존재한다. 예를 들면, 석탄-연소된 전력 공장의 배기 가스는 질소 산화물("NOx") 및 황 산화물("SOx")과 같은 화학적 오염물질 뿐만 아니라 "플라이 애쉬(fly ash)"로도 공지된 입상체(particulate) 또는 입상 물질도 포함한다. 선택적 촉매 환원(SCR) 및 선택적 비-촉매 환원(SNCR)이 질소 산화물(NOx)을 이원자성 질소, N₂, 및 물 H₂O로 전환시키기 위한 수단이다. SCR에서, 촉매는 기체상 환원제와 함께 사용되는 데, 이는 연통(flue)의 스트림(stream) 또는 배기 가스로 가해지며 촉매 상으로 흡수된다. SNCR에서, 환원제는 적합한 온도 범위 내에서 노(furnace) 속의 연통 기체 내로 주입된다. 추가로, 기체상 환원제로 컨디셔닝되는 연통 기체(flue gas)는 또한 상기 플라이 애쉬를 제거하기 위한 정전적 침전기 성능(electrostatic precipitator performance)을 향상시킬 수 있다. SCR, SNCR, 및 플라이 애쉬 제거 시스템에서, 환원제는 전형적으로 암모니아 또는 우레아이다.

[0007] 예를 들면, 시판되는 SCR 시스템은 전형적으로 대형 다용도 보일러, 산업용 보일러, 및 시의(municipal) 고체 폐기물 보일러에서 발견되며 NO_x를 70 내지 95% 감소시키는 것으로 나타났다. 보다 최근의 적용은 디젤 엔진, 예를 들면, 대형 선박, 디젤 자동차, 가스 터빈, 및 심지어 자동차에서 발견된 것들을 포함한다.

[0008] NO_x 환원 반응은, 기체들이 촉매 체임버(catalyst chamber)를 통과함에 따라 발생한다. 촉매 체임버로 들어가 전에, 암모니아, 또는 기타 환원제, 예를 들면, 우레아가 주입되고 기체들과 혼합된다. 선택적 촉매 환원 공정을 위한 무수 또는 수성 암모니아를 사용하기 위한 화학 반응식은 다음과 같다:



[0012] 암모니아 대신에 환원제로서 우레아의 반응은 다음과 같다:



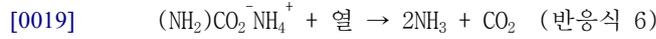
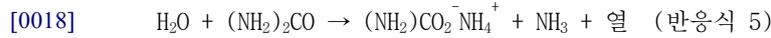
[0014] 반응은 350°C 내지 450°C의 최적 온도범위를 가지며, 긴 체류시간으로 225°C 내지 450°C에서 작동할 수 있다. 최소 유효 온도는 각종 연료, 기체 성분 및 촉매 기하학에 좌우된다.

[0015] SNCR 시스템에서, 촉매의 부재는 환원 반응을 위한 온도를 증가시킨다. 예를 들면, SNCR 시스템의 효율적인 작동을 위한 온도 범위(window)는 SNCR 작동의 시약 및 조건에 좌우되어 900°C 내지 1,100°C이다.

[0016] 우레아와 비교하여, 암모니아는 더 반응성이고, 연통 기체 스트림 내로 더 용이하게 균일하게 분산되고 광범위한 온도 범위에 걸쳐 활성일 뿐만 아니라, 더 효율적이다. 이와 같이, 우레아는, 또한 효율적인 반응물이지만, 일산화탄소(CO) 및 질소 산화물(N₂O)과 같은 원하지 않는 부산물을 형성하며, 이들 둘 다는 현재 환경적 허가에 의해 철저한 검사하에 있다.

[0017] 일반적으로 우레아는 열적으로 가수분해되어 배기 가스 처리 적용을 위한 암모니아를 형성한다. 암모니아를 형성하기 위한 우레아의 가수분해는 2개의 분명한 반응으로 파괴될 수 있다. 첫번째 반응은 온화하게 발열성인 반응이며, 여기서 열은, 우레아가 가수분해되어 카바산 암모늄을 형성함에 따라 방출된다. 카바산 암모늄이 암모니아 및 이산화탄소로 전환되는 두번째 반응은 강한 발열성이고, 이는 전체가 우레아의 암모니아 및 이산화탄

소로의 전환의 열역학을 지배하는 강한 발열성이며, 즉 전체 반응은 발열성이다. 따라서, 우레아의 가수분해는 다량의 열을 필요로 하며, 열의 공급이 중단되는 경우 신속하게 중단한다. 예를 들면, 암모니아의 유리(liberation)는 대략 110℃에서 시작하고, 촉매 보조하에 또는 촉매 보조 없이 대략 150℃ 내지 160℃에서 신속해진다.



[0020] 과량의 물은 가수분해 반응을 촉진시키고, 이를 위한 전체 반응은 다음과 같다:



발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 그러나, 유용한 출력(throughput)을 수행하기에 필요한 반응 조건하에서, 물 양이 중요하다. 예를 들면, SCR 시스템을 위한 우레아의 암모니아로의 통상적인 열 가수분해에서, 우레아의 수용액은 분무 노즐을 통해 가열된 기화 체임버 내로 분무화한다. 이와 같이, 과량의 물은 또한 우레아의 암모니아로의 가수분해 동안에 기화되어, 광물과 같은 임의의 비-휘발성 물질 뒤에 남는다. 광물 및 기타 비-휘발성 물질은, 분무 노즐 및 기화 체임버 벽과 같은 장치 표면에 부착될 수 있으며, 시간에 따라 증강되어, 분무 노즐의 차단 또는 기화 체임버에 대한 감소된 열 이동 효율을 일으킬 수 있다. 따라서, 열 가수분해 시스템에 사용된 물은 탈염(demineralizing)될 필요가 있다.

[0023] 또한, 우레아 방법의 열 가수분해는 또한 우레아의 양에 민감하다. 예를 들면, 우레아 중에 존재하는 포름알데히드는 탈염수(demineralized water)를 사용하는 것과 유사한 방식으로 SCR 시스템의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0024] 상기한 관점에서, 우레아의 가수분해는, 연소 엔진을 사용하여 커플링시키는 경우에도, 반응을 개시하기 위한 외부 열 공급원을 필요로 하며, 또한 가수분해시 사용된 우레아의 양 및 물의 탈염화 정도에 민감하다. 따라서, 배기 가스 처리 적용을 위해 암모니아를 발생시키기 위한 보다 효율적인 방법들이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0025] 발명의 요약

[0026] 본 발명은, 암모니아가 우레아를 공급 배기 가스 처리 적용, 예를 들면, 선택적 촉매 환원(SCR) 시스템, 선택적 비-촉매 환원(SNCR) 시스템 및/또는 연통 가스 컨디셔닝 시스템으로의 전기분해로부터 생산할 수 있다는 실현을 전제로 한다.

[0027] 본 발명의 하나의 양태에 따라, NH₃를 배기 가스 처리 시스템으로 공급하기 위한 방법이 제공된다. 이 방법은, 전해 셀(electrolytic cell)에 전압 차를 인가하고, NH₃의 적어도 일부를 회수하고, NH₃의 적어도 일부를 배기 가스 처리 시스템으로 이동시킴으로써 수행된 우레아의 전해 가수분해(electrolytic hydrolysis)에 의해 암모니아를 생성함을 포함한다. 전해 전지는 제1 전도성 성분을 갖는 캐소드(cathode), 제2 전도성 성분을 갖는 애노드(anode), 우레아, 및 애노드 및 캐소드와 전기적 연결(electrical communication)된 알칼리성 전해질 조성물을 포함하며, 여기서 알칼리성 전해질 조성물은 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 또는 적어도 8의 pH를 갖는다. 전압 차는 캐소드 및 애노드를 가로질러 인가되고, 전압 차는 우레아를 전해 가수분해하여 적어도 NH₃를 생산하기에 충분하다.

[0028] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 작동 진행 중에 연소 배기 가스 중의 질소 산화물(NO_x) 방출 및/또는 입상 물질을 감소시키기 위한 방법이 제공된다. 이 방법은 암모니아를 선택적 촉매 환원(SCR) 장치, 선택적 비-촉매 환원(SNCR) 장치, 또는 정전적 침전기 장치 중의 적어도 하나의 연소 배기 가스 업스트림 내로 주입함을 포함한다. 암모니아는 전압 차를 전해 전지로 적용함으로써 공급되며, 이는 제1 전도성 성분을 갖는 캐소드, 제2 전도성 성분을 갖는 애노드, 우레아, 및 애노드 및 캐소드와 전기적 연결된 알칼리성 전해질 조성물을 포함하며,

여기서 알칼리성 전해질 조성물은 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 또는 적어도 8의 pH를 갖는다. 전압 차는 애노드 및 캐소드를 가로질러 인가되고, 전압 차는 우레아를 전기적 가수분해하여 적어도 NH₃를 생산하기에 충분하다.

[0029] 본 발명의 여전히 또 다른 양태에서, 배기 가스 처리 시스템이 제공된다. 배기 가스 처리 시스템은 선택적 촉매 환원 시스템, 선택적 비-촉매 환원 시스템, 또는 연통 기체 컨디셔닝 시스템 및 암모니아 발생기 중의 적어도 하나를 포함한다. 암모니아 발생기는 제1 전도성 성분을 갖는 캐소드, 제2 전도성 성분은 갖는 애노드, 우레아, 전압 공급원, 애노드 및 캐소드와 전기적 연결된 알칼리성 전해질 조성물, 및 선택적 촉매 환원 시스템, 선택적 비-환원 시스템, 또는 연통 기체 컨디셔닝 시스템 중의 적어도 하나와 연결된 암모니아 발생기로부터의 암모니아 출구를 포함한다. 알칼리성 전해질 조성물은 0.01 M의 하이드록사이드 농도 또는 적어도 8의 pH를 갖는다.

[0030] 본 발명은 다음의 상세한 설명 및 도면의 관점에서 추가로 인식될 것이다.

[0031] 첨부한 도면은 본 명세서에 포함되고 이의 일부를 구성하며, 본 발명의 양태들을 설명하며, 위에서 제공된 본 발명의 일반적인 설명과 함께, 및 아래에 제공된 상세한 설명은 본 발명을 기술하는 작용을 한다.

[0032] 발명의 상세한 설명

[0033] 질소 산화물(NO_x)의 SCR 또는 SNCR 및/또는 플라이 애쉬의 환원은 우레아의 전기분해-유도된 가수분해에 의해 촉진되며 본원에 기재되어 있다. 유리하게는, 전해 전지 조건은, 연료 효율을 추가로 증가시키기 위해 주사할 수 있는, 수소를 추가로 발생시켜서 열을 전해 전지 내로 제공하거나 전기를 전해 셀 내로 제공할 수 있다.

[0034] 이제, 도 1을 참조하면, 우레아는 전해 장치에서 전기분해-유도된 가수분해에 적용할 수 있다. 전기분해 장치는 각각 애노드 및 캐소드를 포함하는 전지 또는 다수의 전지를 포함할 수 있다. 전해 전지는 배치 모드(batch mode), 연속 모드, 반-연속 모드로 작동할 수 있으며, 재순환시, 필요에 따라 암모니아의 목적하는 및 조절된 주입을 연소 가스 배기와 같은 공정 기체 스트림 내로 제공한다. 전지의 작용 전극인 애노드에서, 우레아는 암모니아로 가수분해될 수 있다. 전체 가수분해 반응은 하기 반응식 8에 제공된다.

[0035] [0017] $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$ (반응식 8)

[0036] 도 2를 더 특히 참조하면, 단일 배치-유형 정렬을 나타내는 단순화된 전해 셀(1)은 탱크(2)를 포함하며, 이는 가벼운 게이지 철(light gauge iron), 강철, TEFLON[®], 또는 알칼리성 전해질 조성물에 의해 공격받지 않는 기타 물질을 포함한다. 2개의 전극, 애노드(3) 및 캐소드(4)를 포함하는 전극 조립체는, 탱크(2) 속에 포함된 알칼리성 전해질 조성물(6) 내에 매달린다. 임의로, 분리기(5)는 애노드와 캐소드 사이에 위치할 수 있다. 이러한 단일 배치-유형 배열에서, 알칼리성 전해질 조성물(6)은 하기한 바와 같은 유효량의 우레아를 포함한다. 애노드(3) 및 캐소드(4)는 전원(7)에 전기적으로 연결되며, 이는 알칼리성 전해질 조성물(6) 중에 포함된 우레아의 전기분해를 위한 전기 에너지를 제공한다. 배치-유형 정렬에서, 알칼리성 전해질 조성물은 질량 이동을 촉진시키도록 교반될 수 있다. 당해 분야의 숙련자에게는 상기한 셀이 연속 유동 셀 구조, 반-연속성에 용이하게 채택될 수 있으며, 알칼리성 전해질 조성물의 재순환을 갖는다.

[0037] 전극들은 하나 이상의 활성 전도성 성분들로 피복할 수 있는 전도체 또는 지지체를 포함한다. 예시적인 전도체는, 이에 제한되지는 않지만, 금속, 예를 들면, 니켈 및 백금, 합금, 예를 들면, 탄소강 또는 스테인레스 강, 또는 탄소 또는 흑연과 같은 전기를 유도할 수 있는 기타 물질을 포함한다. 예시적인 전극 지지체 물질은, 예를 들면, 호일, 메쉬(mesh), 스폰지, 및 비이드(bead)와 같은 많은 공지된 지지체로부터 선택될 수 있다. 지지체 물질은, 이에 제한되지는 않지만, Ni 호일, Ti 호일, 흑연, 탄소 섬유, 카본 페이퍼, 유리질 카본(glassy carbon), 탄소 나노섬유, 및 탄소 나노튜브를 포함할 수 있다. 나열된 이들 특정한 지지체 물질 외에도, 기타 적합한 지지체가 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자들에 의해 인식될 것이다.

[0038] 따라서, 캐소드는 알칼리성 전해질 조성물에 불활성인 전도체를 포함할 수 있다. 추가로, 캐소드는 알칼리성 전해질 조성물에 불활성이고 하나 이상의 활성 전도성 성분들로 피복되는 지지체 물질을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 캐소드의 전도성 성분은 탄소, 코발트, 구리, 이리듐, 철, 니켈, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함할 수 있다. 예시적인 전도성 성분은 탄소강 및 스테인레스 강을 포함한다.

[0039] 애노드는 알칼리성 전해질 조성물에 불활성인 전도체를 포함할 수 있다. 추가로, 애노드는 알칼리성 전해질 조

성물에 불활성이고 하나 이상의 활성 전도성 성분으로 피복되는 지지체 물질을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 양태들에 따라, 우레아 가수분해의 반응은 애노드의 전도성 성분에서 발생한다. 따라서, 애노드에서의 전도체 및/또는 전도성 성분은 우레아의 전해 가수분해에 대하여 활성인 하나 이상의 금속이다. 활성 금속은 코발트, 구리, 이리듐, 철, 백금, 니켈, 로듐, 루테튬, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함할 수 있다. 활성 물질은 옥시수산화니켈과 같은 산화된 형태로 존재할 수 있다.

- [0040] 애노드의 구조는 어떠한 특정한 형상 또는 형태에 제한되지 않는다. 예를 들면, 활성 금속은 호일, 와이어, 거즈(gauze), 비이드로 형성될 수 있거나 지지체 상으로 피복될 수 있다.
- [0041] 예시적인 작업 전극은, 탄소 지지체, 예를 들면, 탄소 섬유, 탄소 페이퍼, 유리질 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브와 같은 탄소 지지체, 및 비이드(bead) 속으로 형성되고 니켈 거즈 속에 현탁된 니켈 위에 전기부착된 니켈을 포함한다.
- [0042] 우레아의 전기분해-유도된 가수분해에 바람직한 것으로 밝혀진 하나의 전극은 와트 욕(Watts bath)을 이용하여 10±0.1 mg의 Ni를 사용하여 전기도금한 상이한 4 cm²-금속성 기재(Ni 호일, Ni 게이지, Ti 호일 및 Ti 게이지) 상의 활성화된 니켈 옥시하이드록사이드 개질된 니켈 전극 (NOMN)이다. 구체적으로, 도금된 니켈 전극은 황산 니켈, 아세트산나트륨, 및 수산화나트륨을 함유하는 용액 중에서 33°C에서 침지시켜 활성화한다. 스테인레스 강은 역 전극(counter electrode)으로서 사용된다. 도금된 니켈 전극은 6.25 A/m²에서 4회의 1분 사이클 및 2회의 2분 사이클 동안 수동 극성 스위칭함으로써 애노드 및 캐소드로 사용할 수 있다. 최종적으로, 전극은 동일한 전류에서 애노드로 유지되며, 여기서 2시간 동안 유지된다. 활성화된 전극은 M/Ni의 것보다 더 큰 전류 밀도를 생성하며, 여기서 M은 금속성 기재를 나타낸다.
- [0043] 분리기(5)는 애노드 및 캐소드를 분획화한다. 분리기는 알칼리성 전해질 조성물에 대하여 화학적으로 내성인 물질로부터 구성되어야 한다. Teflon[®] 및 폴리프로필렌과 같은 많은 중합체들이 분리기를 구성하기에 적합하다. 분리기는 단순한 बै치-유형 정렬을 위해 필요하지 않지만, 연속 유동 전기화학적 전지 또는 연료 전지를 위해서는 유리할 수 있다. 분리기는, 예를 들면, 이온 교환 막, 고체 전해질 또는 전해질 겔을 포함할 수 있다. 분리기는 기체 또는 액체에 대하여 투과성, 반투과성 또는 불투과성일 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따라서, 전해질 조성물은 알칼리성이고 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 또는 적어도 8의 pH를 갖는다. 하나의 예에 따라서, 알칼리성 전해질 조성물을 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 및 적어도 8의 pH를 갖는다. 이와 같이, 알칼리성 전해질 조성물은 충분한 양의 특정의 적합한 하이드록사이드 염, 카보네이트 염 또는 비카보네이트 염을 포함하여 적어도 0.01 M의 하이드록사이드 농도 및/또는 적어도 8의 pH를 갖는 전해질 조성물을 제공할 수 있다. 알칼리 금속 하이드록사이드 또는 알칼리 토금속 하이드록사이드 염, 예를 들면, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화바륨, 수산화스트론튬, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 특히, 알칼리성 전해질 조성물은 수산화칼륨을 포함한다. 유리하게는, 반응식 1에 나타낸, CO₂ 가스의 금속이온봉쇄(sequestration)는, CO₂와 하이드록사이드의 반응에 의해 실현되어 카보네이트를 형성할 수 있으며, 이는 알칼리성 전해질 조성물 중에 보유될 수 있다. 유사하게, 알칼리 금속 카보네이트 또는 비카보네이트 염은 또한 적합한 전해질이다.
- [0045] 하이드록사이드, 카보네이트 또는 비카보네이트의 농도는 본 발명의 양태들에 따라 변할 수 있다. 예를 들면, 하나의 양태에 따라, 하이드록사이드, 카보네이트 또는 비카보네이트 염의 농도는 약 0.01 M 내지 약 8 M일 수 있다. 또 다른 예에서, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 중탄산칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 또는 중탄산나트륨의 농도는 약 2 M 내지 약 8 M 및 약 4 M 내지 약 8 M이 특히 유효하다.
- [0046] 알칼리성 전해질 조성물은 고체 중합체 전해질과 같은 겔을 포함할 수 있다. 적합한 겔은 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 유사한 중합체 및 공중합체를 포함하는 것들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0047] 전해질 겔은 임의의 적합한 방법을 이용하여 생산할 수 있다. 한 가지 방법은 중합체를 형성한 다음 하이드록사이드, 카보네이트 또는 비카보네이트 염 전해질을 중합체 내로 주사하여 중합체 혼합물을 형성시킴을 포함한다. 다른 방법에서, 단량체는 하이드록사이드, 카보네이트 또는 비카보네이트 염 전해질의 존재하에 중합할 수 있다.
- [0048] 하나의 양태에 따라, 전극들은 유효한 하이드록사이드, 카보네이트 또는 비카보네이트 이온 농도를 포함하는 전해질 겔에 의해 분리된다. 애노드는 공급 원료로서 우레아 용액과 접촉된다. 캐소드는 이후에, 예를 들면, 하

이록사이드, 카보네이트 또는 비카보네이트와 같은 적합한 수용액과 접촉시킨다.

- [0049] 대안적으로, 겔 전해질은 고정되지 않으며 전해질 전지를 통해 유동할 수 있다. 또 다른 양태에 따라, 우레아는 겔 내에 포함될 수 있거나 우레아를 포함하는 수용액은 겔 전해질 내로 유동할 수 있다.
- [0050] 도 2에 나타난 전지에서, 전해질 조성물(6)은 우레아를 포함하며, 이는 미량 내지, 표준 온도 및 압력에서 대략 12 M인 대략 포화 용액으로 변할 수 있다. 유리하게는, 우레아의 구체적인 공급원 및 순도는 특별히 제한되지 않는다.
- [0051] 또한, 우레아의 수용액을 형성하기 위해, 당해 수용액을 생산하는 데 사용된 물의 구체적인 공급원 및 순도는 특별히 제한되거나 중요하지 않다. 이러한 이점의 한 가지 이유는, 본 발명의 양태들에 따라, 우레아를 포함하는 전체 수용액은 휘발되지 않아서 미량의 광물 및 기타 비-휘발성 물질을 남긴다는 것이다. 대신에, 대부분의 물이 액체 형태로 잔류하는데, 이는 용액 중에서 미량 무기물을 실질적으로 유지시킨다. 추가로, 우레아의 적어도 일부를 전해질 전지 내에서 전해질 가수분해한 후에, 전기화학적 전지로부터 배출되는 수용액 또는 알칼리성 전해질 용액은 재순환될 수 있다.
- [0052] 전압 공급원(7)은 임의의 이용가능한 공급원, 예를 들면, 배터리, 연료 전지, 그리드(grid)로부터의 전원, 및 재생 에너지 공급원, 예를 들면, 태양 전지 또는 풍력-터빈 발생기일 수 있다. 전해 전지는 모터 비히클(motor vehicle) 위의 SCR 시스템과 커플링하는 경우, 전기 공급원은 교호기로부터 존재할 수 있다. 목적하는 효율을 획득하기 위하여, 우레아의 전해질 가수분해를 개시하기에 충분한 전압이 필요하다. 그러나, 전압은 물을 상당히 가수분해할 정도로 높지 않은 것이 바람직하다. 일반적으로, 우레아를 전기분해하거나 전기분해적으로 가수분해하는데 필요한 최소 전압은 약 0.85 볼트이다. 물을 전기분해하기에 필요한 전압은 표준 상태에서 백금 전극을 갖는 1.7 볼트 초과이지만, 전기분해 및/또는 전기분해-유도된 가수분해의 속도는 온도 및 이온 강도/전도성과 같은 기타 인자들에 좌우된다. 상기한 사항들을 기준으로 하여, 우레아를 전해질적으로 가수분해하기 위하여 전해 전지에 인가된 전압 범위는 약 0.85 볼트 내지 약 1.7 볼트 미만일 수 있다. 전압 범위는 약 1.2 볼트 내지 약 1.6 볼트일 수 있다. 전형적으로, 전해 전지는 이들 범위 내의 일정한 전압에서 작동될 것이다.
- [0053] 추가로, 우레아로부터 암모니아 및/또는 수소를 생산하는 속도는 상이한 영역의 전해 전지 내에서 전압을 변조함으로써 조절할 수 있다. 예를 들면, 팩킹된-베드형 전해질 전지(packed-bed type electrolytic cell)에서, 애노드성 촉매의 팩킹된-베드 내의 전압은 촉매 베드(catalyst bed)를 따라 조정되어 SCR 또는 SNCR 장치 내로의 암모니아 생산 및/또는 주입 속도를 조절할 수 있다. 이와 같이, 촉매 베드 중의 상이한 영역들이 상이한 전위를 가져서 암모니아 생산 속도를 조절할 수 있다. 예를 들면, 팩킹된 베드 컬럼 배열은 다수의 애노드를 갖는데, 이들 각각은 다른 애노드와 전기 절연되며, 도 6에 나타난 바와 같이 이에 별도로 조절된 전압을 가질 수 있다. 암모니아의 주어진 최대 생산을 위하여, 애노드의 전체를 극성화할 수 있다. 그러나, 낮은 양의 암모니아가 필요한 경우, 애노드의 전부 미만이 극성화된다.
- [0054] 전류의 세기(amperage) 또는 전류 밀도는 또한 전해 전지의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 순수한 물은 불량한 전기 전도도를 가지며, 이와 같이, 순수한 물 속에서의 전기분해는 매우 느리고 물의 자체-이온화로 인하여 본질적으로 발생한다. 일반적으로, 전기분해 속도는 염, 산 또는 염기와 같은 전해질을 가함으로써 증가한다. 따라서, 알칼리성 전해질 조성물 중의, 첨가된 하이드록사이드 이온, 카보네이트 이온 또는 비카보네이트 및 이의 각각의 역 이온의 존재는 전기적 전류를 전도되도록 할 수 있다. 본원에 기술된 전해 전지의 전류 밀도는 약 1 mA/cm^2 내지 약 500 mA/cm^2 의 범위이다. 일부 양태에서, 전류 밀도 범위는 약 50 mA/cm^2 내지 약 400 mA/cm^2 일 수 있다. 전류 밀도 범위는 약 200 mA/cm^2 내지 약 300 mA/cm^2 일 수 있다. 전체적으로, 애노드를 포함하는, 활성 형태의 활성 금속을 유도하기에 충분한 양의 전류를 제공하여 우레아의 가수분해를 유발하는 것이 단지 필요하다. 전형적으로, 전해질 전지는 이들 범위 내에서 일정한 전류 또는 전류 밀도로 작동할 것이다.
- [0055] 전기적 전류를 또한 사용하여 우레아의 전해 가수분해로부터의 암모니아의 생산을 조절하고 이에 따라 암모니아를 배기된 기체 처리 시스템 내로 주입하는 속도를 조절할 수 있다. 예를 들면, 주어진 전류 밀도는 암모니아의 생산을 최대화하는 애노드의 모든 영역에서 활성 형태의 활성 금속을 유도하기 위해 필요할 수 있다. 인가된 전류는, 암모니아에 대한 필요성이 감소하는 경우에 저하될 수 있다.
- [0056] 전해질 전지는 다양한 범위의 압력 및 온도에 걸쳐 작동할 수 있다. 작동 압력은, 반응 용기의 물리적 한계 이외의 압력 상한선이 없는 대략 대기압 또는 주변 압력일 수 있다. 목적하는 경우, 전해 전지의 작동 압력은, 배기 가스로 주사되는 암모니아의 속도를 조절하도록 변할 수 있다. 작동 온도 범위는 약 0°C 내지 약 100°C 일 수 있다. 허용되는 작동 온도 범위는 약 40°C 내지 약 80°C 일 수 있다. 보다 구체적으로는, 약 60°C 내지 약

70℃의 작동 온도 범위가 특히 유용하다.

[0057] 전해질 전지 내의 온도는 임의의 이용가능한 공급원으로 조절할 수 있다. 예를 들면, 전해질 전지는 전해질 전지에 작동적으로 커플링된 가열기 장치, 및/또는 전해질 전지에 작동적으로 커플링된 재순환 시스템을 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 재순환 시스템은 알칼리성 전해질 조성물의 적어도 일부를 포함한다. 예시적인 가열 장치는 전해질 전지를 둘러싸는 가열 자켓(heating jacket)을 포함하며, 이로부터 열이 증기, 가열수 또는 기타 가열된 유체와 같은 외부 공급원에 의해 공급될 수 있다. 다른 가능한 가열 공급원은 전기 히터 또는 연소 가스를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 대안적으로 또는 추가로, 재순환 시스템은 또한 전해질 전지의 외부의 한 지점에서 알칼리성 전해질 조성물의 온도를 증가시키기 위한 가열 장치를 포함할 수 있다. 목적하는 가열 공급원은 시스템과의 혼용성 및/또는 이용가능성에 좌우될 수 있다. 예를 들면, 전기적 열은, 특히 냉 출발(cold start) 동안에 및 극한 기후 조건 동안에, 자동차 SCR 시스템에서의 전해질 전지의 사용을 위한 목적하는 작동 온도를 성취하기 위한 열을 제공하기 위한 가장 편리한 방법일 수 있다. 따라서, 전해 전지는, 엔진의 온도에 독립적인 온도 조절을 가질 수 있다.

[0058] 당해 분야의 숙련자에게는, 위에서 기술한 전해 전지가 연속적인 유동 전지 배열, 반-연속성, 및 알칼리성 전해질 조성물의 재순환과 함께 용이하게 적용될 수 있음이 매우 명백할 것이다. 예를 들면, 연속적인 기준에 대한 석탄 연소된 전력 공장의 필요성을 적절하게 공급하기 위한 충분한 양의 암모니아의 연속적인 발생을 위한 예시적인 시스템이 도 6에 도시되어 있다. 우레아 저장 용기(10)로부터, 우레아 프릴(urea prill)은 회전 공급 밸브(12)를 통해 혼합 탱크(14)로 공급되며, 여기서 우레아 프릴은 물 공급장치(16)로부터 물과 혼합하여 우레아 용액을 형성한다. 혼합 탱크(14)는 배출 라인(18)을 포함하며, 이는 우레아 용액을 우레아 공급 펌프(20)로 공급하여 우레아 용액을 우레아 전해질 탱크 입구(22)를 통해 우레아 전해질 탱크(24)로 이동시킨다. 우레아 용액 재순환 라인(26)은 우레아 용액 공급 펌프(20)를 연속 작동시킨다. 이러한 양태에 따라, 우레아 전해질 조성물은 혼합 탱크(14)로부터의 우레아 용액을 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 또는 이의 조합물의 하이드록사이드, 카보네이트, 또는 비카보네이트 염을 포함하는 알칼리성 전해질 조성물과 혼합함으로써 형성된다. 우레아 전해질 탱크(24)는 배출 라인(28)을 포함하며, 이는 우레아 전해질 용액을 우레아 전해질 용액 공급 펌프(30)으로 공급하여 우레아 전해질 용액을 전해질 전지 입구(32)를 통해 전해질 전지(34)로 이동시킨다. 우레아 전해질 용액 재순환 라인(36)은 우레아 전해질 용액 공급 펌프(30)의 연속 작동을 허용하며, 전해질 전지(34) 내의 우레아 전해질 용액의 용적 또는 수준의 조절에 참여할 수 있다. 전해질 전지(34)는 관통하여 가열 유체를 재순환시키기 위한 입구 라인(40) 및 출구 라인(42)을 갖는 가열 자켓(38)을 포함한다.

[0059] 하나의 전형적인 유동 전지 디자인은 전해질 유동 전지의 팩킹된-베드 유형의 것인데, 이는 애노드성 촉매 물질의 팩킹된 패드 내의 전압 및/또는 전류가 촉매 베드를 따라 변하여 암모니아 방출 속도를 조절하도록 할 수 있다. 팩킹된-베드 유형의 유동 전지는 도 6에 도시되며, 여기서 V1 내지 V6은 전해질 전지(34)의 가변 전압 능력을 나타내며, 여기서 팩킹된 애노드성 촉매 베드의 전기 절연된 영역들 상의 절연 물질들은 나타내지 않는다. 이러한 배열은 또한, 촉매 베드를 덮는 우레아 전해질 용액의 양을 조절하기 위해 채택할 수 있다. 다시 말해서, 우레아 용액과 접촉되는 애노드성 촉매 베드의 총 면적의 우레아 비율을 변화시키는 것은 암모니아 생산 속도를 변화시킬 것이다. 이와 같이, 이용가능한 촉매 베드를 덮는 우레아 전해질 용액의 양을 증가시키면 암모니아 생산 속도를 증가시킬 것이다.

[0060] 작동 동안에, 우레아 전해질 용액은 전해질 전지(34)를 통해 유동하여 전극들과 접촉한다. 따라서, 우레아의 전해질 가수분해로부터 발생된 암모니아는 암모니아 배출 라인(44)을 통해 배기 가스 처리 시스템으로 공급된다. 전해질 전지 작동 조건에 좌우되어, 수소가 또한 생산될 수 있으며 수소 가스 배출 라인(46)을 통해 보조 시스템으로 공급될 수 있다. 우레아 전해질 용액은, 이의 우레아의 적어도 일부가 고갈된 후에, 우레아 전해질 복귀 라인(48)을 통해 우레아 전해질 탱크(24)로 복귀된다.

[0061] 기타 유동 전지 디자인은 또한 본 양태에 적용가능하다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 유동 전지(60)는 관형 캐소드(64), 관형 애노드(66) 및 용기 뚜껑(68)을 갖는 자켓화된 오염물질 용기(62)를 포함할 수 있다. 자켓화된 오염물질 용기(62)는 임의의 적합한 방법으로 열적으로 조절할 수 있다. 자켓화된 용기(62)는 입구(70)를 추가로 포함한다. 존재하는 경우, 관형 분리기(72)는 관형 캐소드(63) 및 관형 애노드(66)를 구획화하며, 이는 이로부터 유출물들이 분리되도록 한다. 따라서, 각각의 전극 체임버는 이의 자체의 배출구를 가질 수 있으며, 이에 의해 용기 뚜껑(68)이 캐소드 연결기 튜빙(tubing; 74) 및 애노드 연결기 튜빙(76)을 수용하도록 구성된다. 예를 들면, 캐소드 연결기 튜빙(74)은 중공(hollow)일 수 있으며 전도체를 포함하여 이에 의해 전기적 연결 및 관형 캐소드(64)의 근처로부터의 배출 유동 통로 둘 다를 제공한다. 유사하게, 애노드 연결기 튜빙(76)은 중공일 수 있으며 연결기를 포함하여 이에 의해 전기적 연결 및 관형 애노드(66)의 근처로부터의 배출 유동 통로

들 다를 제공한다.

발명의 효과

[0062] 본 발명에 따라, 배기 가스 처리 적용을 위해 암모니아를 발생시키기 위한 보다 효율적인 방법들이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0063] 도 1은 우레아로부터 암모니아를 생산하기 위한 방법을 개략적으로 나타낸다.
- 도 2는 배기된 연소 가스에 커플링된 단순화된 전해 셀의 도식적인 도면이다.
- 도 3은 연소 엔진으로부터 배기 가스를 정제하기 위한 방법의 도식적인 도면이다.
- 도 4는 시간에 따른 전기화학적 전지에서 일정한 전압(1.4V)에서의 전류 밀도의 플롯이다.
- 도 5는 시간에 따른 전기화학적 전지에서 일정한 전압(1.33V)에서 전류 밀도의 플롯(plot)이다.
- 도 6은 본 발명의 하나의 양태에 따르는 전해 암모니아 발생기 시스템의 개략적인 묘사도이다.
- 도 7은 본 발명의 하나의 양태에 따르는 전해 유동 전지의 확대된 조립도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 본 발명은 다음의 실시예들의 관점에서 추가로 인식될 것이다.

[0065] 실시예 1

[0066] 2개의 폐쇄된 전지(1000 mL)를 조립하였다. 각각의 전지에 200 mL의 7M KOH 및 0.33M 우레아 용액으로 충전시키고, 120 rpm에서 교반하였다. 전압 (1.4 V)을 Rh-Ni 애노드 (Ni 호일 상의 0.15 mg/cm² Rh, 10 cm²) 및 캐소드로서 백금 호일(10 cm²)을 사용하는 전지 B (Arbin Industries MSTAT에서 공급함)에 인가하였다. 샘플들을 액체 샘플링 포트(port)를 통해 취하고 10 mL를 추출하고 증류수를 사용하여 1:100으로 희석하여 암모니아 농도를 주기적으로 분석하였다. 당해 분석물의 50 mL 분취량(aliquot)을 플라스크에 가하고 1 mL의 pH 조절 용액을 교반하면서 가하고, 용액을 이온 선택적 전극을 이용하여 분석하였다. 2시간의 일정한 전압 작동 후에, 전지 A 및 B는 각각 3600 및 4700 ppm의 수성 암모니아 농도를 포함하였다(표 1). 작동 3시간 후에, 전지 A는 3800 ppm으로 증가된 반면 전지 B는 6450 ppm으로 증가하였는데, 이는 인가된 전위를 갖는 전지가 우레아의 암모니아로의 41% 이상의 전환률을 제공하였다. 전지 B는 처음 2개의 시간들 동안 평균 약 25 mA/cm²이었으며, 이는 세 번째 시간에 대하여 대략 8 mA/cm²로 감소하였다(도 4). 이들 결과는, 낮은 전류 밀도가 우레아를 암모니아로 전환시키는데 더 효과적이었음을 나타낸다.

표 1

전기분해 샘플을 통한 우레아 가수분해

[0067]

시험시간(총 시간)	전지	ppm NH ₃ (액체 상)	평균 전류 (mA)	전기분해 없는 증가율 %
2	A	3637	98	23
	B	4715		
3	A	3800	30	41
	B	6450		

[0068] 1.4 V를 전지 B에 인가하면 작동 3시간 후에 41% 이상의 전환률을 생성하는 데, 이는 우레아 대 암모니아 반응이 실제로 전기분해에 의해 증진됨을 나타낸다. 저 전압에서의 전기분해는 우레아 대 암모니아 전환의 역학에 기여한다.

[0069] 실시예 2

[0070] 2개의 폐쇄된 전지(1000 mL)를, 7 M KOH 및 0.33 M 우레아로 충전된, Rh-Ni 애노드 (각각 8 cm²; 전지 A: 0.05

mg/cm², 전지 B: 0.15 mg/cm²) 및 백금 호일 캐소드 (15 cm²)와 조립하고, 70°C로 가열하였다. 액체 샘플링 포트를 실험 지속 전반에 걸쳐 ISE에 의해 계외(ex-situ)에서 수성 암모니아 농도를 모니터링하기 위해 포함하였다. 전압(1.33 V)을 전지 A 및 B (Arbin Industries MSTAT에서 공급함) 둘 다에 120 rpm 교반하면서 인가하였다. 저 전압은 상기 실시예 1과 비교하여 선택하였는데, 그 이유는, 이것이 저 전류 밀도를 제공할, 저 전압이 암모니아에 대한 NiOOH 촉매화된 반응에 영향을 미칠 필요가 있었기 때문인 것으로 상정하였다.

[0071] 샘플을 취하고 10 mL를 추출하며 증류수로 1:100으로 희석함으로써 암모니아 농도를 주기적으로 분석하였다. 당해 분석물의 50 mL 분취량을, 실험 1에 기술된 바와 같이, 교반기 및 ISE 전극 및 1mL의 pH 조정 용액이 장착된 플라스크에 가하였다. 일정한 전압 작동의 2시간 후에, 전지 A 및 B는 각각 4890 및 6470 ppm의 수성 암모니아 농도를 포함하였다(표 2). 이들 농도는 제3 시간의 작동 후에 증가하지 않았다. 처음 2개의 시간들 동안 각각의 전지내의 평균 전류는 전지 A 및 B에 대해 각각 1.5 및 2.0 mA/cm²이었다. 제1 샘플 기간 후에 암모니아로의 우레아 전환에서의 분명한 중단(apparent stoppage)이 2시간 후에 대략 1 mA/cm²로 강하하는 전류 밀도의 결과인 것으로 보이는데, 이는 반응에 영향을 미치기에 필요한 수준 이하일 수 있는 것으로 상정하였다. 흑색 침전물이 양쪽 전지에서 백금 캐소드 위에 형성되는 것으로 관찰되었다. 인가된 전위에 의해 영향받은 대부분의 전환은 아마도 첫번째 시간 내에 일어나는 데, 여기서 평균 전류는 2-3 mA/cm²이었다. 기타의 경우, 액체 샘플링 포트로부터의 누출은 전환률의 증가의 결핍을 설명할 수 있었다.

표 2

[0072] 전기분해 샘플을 통한 우레아 가수분해

시간	전지 A ppm NH ₃	전지 B ppm NH ₃
2시간	4890	6470
3시간	4580	6400

[0073] 이들 결과를 기준으로 하여, 우레아의 암모니아로의 전환에 대한 전류 밀도의 효과 및 촉매 로딩 전지(catalyst loading cell) B의 효과는 전지 A보다 더 큰 전환률을 나타내었는데, 그 이유는 아마도 이것이 더 높은 로딩의 로딩을 갖는 애노드를 갖고 약간 더 높은 평균 전류 밀도하에 작동하였기 때문이다. 다시, 이들 결과는, 저 전압에서의 전기분해가 우레아 대 암모니아 전환의 양호한 역학에 기여할 수 있음을 나타낸다.

[0074] 예를 들면, 디젤 트럭 적용에 있어서, 시간당 0.5 Kg의 암모니아를 SCR 장치에 6.25 암페어의 전류 및 1.33 볼트의 전지 전압에서 제공하는 것은 8.31 와트의 전력에 상응할 것이다. 소비된 열 에너지는 1,980 킬로줄(kilojoule)일 것이다. 추가로, 이들 조건하에서, 대략 0.23 g/h의 수소가 발생할 수 있는데, 이는 약 33 킬로줄의 열 에너지와 동일하며, 디젤 트럭의 연소 엔진 속에 주입하여 이산화탄소를 최소화하고 연료 효율을 증가시킨다.

[0075] 또 다른 예에서, 500 MW 석탄-연소된 발전소에 있어서, 시간당 200 Kg의 암모니아를 SCR 장치에 2,500 암페어의 전류 및 1.33 볼트의 전지 전압에서 제공하는 것은 3.325 킬로와트의 전력에 상응할 것이다. 소비된 열 에너지는 792,000 킬로줄일 것이다. 추가로, 이들 조건하에서, 대략 93.3 g/h의 수소가 발생할 수 있는데, 이는 약 13,228 킬로줄의 열 에너지와 동일하다.

[0076] 실시예 3

[0077] 우레아의 전해 가수분해: 7M KOH/0.33M 우레아 용액을 함유하는 전지를 대기압에서 전기분해-유도된 가수분해에 처리하였다. 1.4 볼트의 전지 전압을 Ni가 부착된 2 x 2.5 cm² 카본-페이퍼 애노드, 및 5.5 cm² Pt 호일 캐소드에 가하였다. 이들 조건하에서, 암모니아의 존재는 우레아의 암모니아 및 이산화탄소로의 전환으로부터 검출하였다. 가수분해 경로는 증가하는 하이드록사이드 염 농도 및 증가하는 온도와 함께 양호해진다. 예를 들면, 50°C에서 89 시간 동안 0 M, 1 M, 5 M 및 7 M KOH 중에 포함된 우레아 샘플은 각각 0.7%, 4.2%, 27.4% 및 36.7% 가수분해를 생성하였다. 70°C에서 24 시간 동안 우레아의 7 M KOH 샘플을 95% 가수분해에 걸쳐 제공하였다.

[0078] 실시예 4

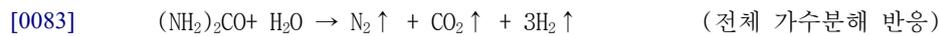
[0079] 우레아의 유동 전지 가수분해: 애노드와 캐소드가 구획화된 샌드위치-스타일 우레아 전해 전지에서, 폴리프로필

렌 막을 분리기로서 사용하였다. 애노드는, Ni가 전착된 5 cm² 카본-페이퍼 지지체로 구성되었다. 캐소드는, Pt가 전착된, 5 cm² 카본 페이퍼 지지체로 구성되었다. 전극들은 70℃에서 5M KOH/0.33 M 우레아 중에 침지되었다. 1.33 볼트의 전지 전압을 인가하고 암모니아를 애노드로부터 방출시켰다. 소량의 수소가 캐소드로부터 생산되었음을 주목하였다. 각각의 가스들을 열 전도도 검출기(TCD)가 구비된 MG2 SRI 8610C 가스 크로마토그래프, Haysep 컬럼, 및 분자 써브 컬럼(molecular sieve column)을 사용하여 분석하였다. 순수한 수소를 캐소드에서 관찰하는 한편, 암모니아, N₂ 및 소량의 H₂를 가스 상 중의 애노드로부터 관찰하였다. 분리기의 애노드 측면 위의 수소는 폴리프로필렌 막을 통과하는 수소로부터 발생하는 것으로 여겨진다. 암모니아는 오리온 암모니아 선택적 전극(ISE)을 이용하여 액체 상에서 추가로 검출되었다. 기체 상에서 탄소 종들(carbon species)이 검출되지 않았다. 발생될 수 있는 특정한 CO₂는 탄산칼륨 내로 신속하게 변형된 것으로 고려되었다.

[0080] 실시예 5

[0081] 우레아의 전기분해: 25℃ 및 대기압에서 5 M KOH/0.33 M 우레아 용액을 함유하는 전지를 전기분해에 처리하였다. 1.4 볼트의 전지 전압을 Ni가 부착된 2x2.5 cm² 카본-페이퍼 애노드, 및 5x5 cm² Pt 호일 캐소드에 인가하였다. 가스 크로마토그래피에 의해, 우레아의 전기분해는 이러한 전해 전지의 애노드에서 질소를 생산하였지만, 수소는 캐소드에서 생산되었다. 우레아의 전기분해-유도된 가수분해로부터 추정적으로 유도되는 암모니아는 오리온 암모니아 선택적 전극(ISE)을 사용하여 전기분해된 용액 중에서 검출되었다. 기체 상에서 어떠한 탄소 종들도 검출되지 않았다. 발생된 CO₂는 알칼리성 전해질 조성물 중에서 수산화칼륨과 반응시킴으로써 탄산칼륨 내로 신속하게 변형되었다.

[0082] 따라서, 애노드에서, 우레아는 질소 및 이산화탄소로 산화될 수 있다. 역 전극인 캐소드에서, 수소는 다음 반응식에 나타낸 바와 같이 생산할 수 있다:



[0084] 따라서, 적합한 조건하에, 필수적인 암모니아 반응물을 배기 가스 처리 시스템에 공급하기 위한 우레아의 가수분해-유도된 가수분해 외에도, 우레아의 상기한 전기분해는 수소를 제공할 수 있으며, 이는 도 3에 나타낸 바와 같은, 배기 가스 처리 시스템에 부착되는 연소 체임버 속으로 주입될 수 있다. 따라서, 연소 체임버에 수소를 가하는 것은 원하지 않는 방출 부산물을 감소시킬 뿐만 아니라 증진된 연료 연소 효율도 촉진시킬 수 있다.

[0085] 실시예 6

[0086] 도 6에 나타낸 양태에 따르는 모델 시스템은, 1,247 m²의 활성 금속 표면을 제공하는 660 리터의 애노드성 베드(anodic bed)와 함께, 825 리터의 총 용적을 갖는 전해 전지로 설계되었다. 배치-유형 배열로부터 수득된 실험 데이터를 외삽(extrapolating)함으로써, 작동 질량 이동 파라미터를 상기한 시스템에 대해 계산하였다. 추가로, 본 발명의 전해 전기분해 방법(EU2A)과, 일반적으로 사용된 화학적 가수분해 사이의 비교를 수행하였다. 하기 표 4에 나타낸 바와 같이, 암모니아 (EU2A) 가수분해 방법에 대한 전해 우레아는, 우세하게는(예를 들면, 64 몰%) 암모니아로 구성되는 암모니아 스트림을 제공한다. 계산된 파라미터 및 비교 데이터는 각각 표 3 및 4에 나타낸다.

표 3

계산된 작동 파라미터

[0087]

스트림	비율 (kg/hr)	조성 (%)
1: 프리 우레아	352.9	100.0
2: 물	119.4	100.0
3: 농축된 우레아	472.3	우레아: 74.7 H ₂ O: 25.3
4: 우레아 전해질 반응기 공급물	1138.0	Urea: 31.0 K ₂ CO ₃ : 22.5 H ₂ O: 46.5

5: 전해질 재순환	665.7	K ₂ CO ₃ : 38.4 H ₂ O: 61.6
6: NH ₃ 대 SCR (@ 70°C; 30 psig)	472.2	NH ₃ : 42.4 CO ₂ : 54.7 H ₂ O: 2.9
7: 연료 전지에 대한 수소	0.1	100.0
8: 포화된 증기 (150 psig)	394.8	100.0
9: 배기된 증기 (150 psig)	394.8	100.0

표 4

방법들의 비교

설명	화학물질 가수분해	EU2A
반응기의 용적(리터)	7,250	825
SCR 암모니아 시약	200 kg/hr	200 kg/hr
무수 우레아 유동 속도	352	352
시약 농도	50 % wt	40-60 % wt
DI 물	375 kg/hr	119 kg/hr
증기 가열 (150 psig)	840 kg/hr	395 kg/hr
전력	N/A	1.8 kW **
가스 물 조성		
NH ₃ (%)	22.8	64.0
CO ₂ (%)	11.4	32.0
H ₂ O (%)	65.8	4.0

[0089] ** 50% 효율을 갖는 연료 전지에서의 수소의 재사용.

[0090] 전해 전지에서 일반적으로 직면하는 한 가지 주제는 전극들 중의 하나 또는 둘 다의 느린 탈활성화이다. 일부 경우에, 탈활성화는 애노드 상의 산화된 필름의 부착 및/또는 캐소드 표면의 스케일(scale)의 부착에 기여할 수 있다. 이러한 탈활성화 공정은 전지의 전해 효율을 열화시킨다. 예를 들면, 이러한 탈활성화가 일어남에 따라, 전류 밀도는 일부 경우에 일정하게 인가된 전압에 대해 증가하여 전기-산화(electro-oxidation)의 속도를 감소시킨다. 대안적으로, 전류 밀도는 종종 인가된 전압을 증가시킴으로써 유지될 수 있다. 어떠한 경우에도, 에너지는 소비되고 전지의 전체 효율은 감소된다.

[0091] 작동적 관점으로부터, 일정한 시간 동안 인가된 전압을 역전시킴으로써 전극을 재생시키는 것이 유용할 수 있다. 역전된 전압은 작동 전압과 동일하거나 상이할 수 있다. 역 전압(reversal voltage)은 약 0.5 볼트 내지 약 2.0 볼트의 범위일 수 있다. 다른 적합한 역 전압은 약 1.4 볼트 내지 약 1.6 볼트의 범위일 수 있다.

[0092] 재생 동안에, 역 전압을 인가하기 위한 시간은 단지 수분 내지 수십 시간으로 변할 수 있다. 예를 들면, 제1 및 제2 전도성 성분들은 둘 다, 우레아의 전기화학적 산화에 대해 활성인 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 이에 따라 어떠한 전극도 캐소드로서 작용할 수 있고 수소를 생성할 수 있다. 이와 같이, 전압을 역전시키는 것은 차단되지 않은 공정에서 효과적이며, 이에 따라 역 전압이 한정된 시간 동안 또는 탈활성화가 다시 직면할 때까지 인가되도록 한다. 본원에 기술된 전기화학적 전지의 작동 조건에 따라, 전극들은, 활성을 상실하고 활성화를 필요로 하기 전에 약 5시간 내지 약 20시간 동안 작동할 수 있다.

[0093] 역으로, 전극의 전도성 성분이 우레아의 전기화학적 산화에 대하여 불활성인 금속으로 구성되는 경우, 재생은 약 1.4 볼트에서 약 1 분 내지 약 20분내에 성취될 수 있다. 일부 경우에, 재활성화는 1.4 볼트에서 약 6분내에 성취될 수 있다.

[0094] SCR 적용에 있어서, SCR 장치는 임의의 구체적인 배치 또는 축매로 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 판, 허니컴(honeycomb), 펠릿, 비이드(bead), 섬유 또는 물결모양의 배치(corrugated configuration)가 사용하기에

적합하다. 또한, 촉매는 특정한 종 또는 형태로 제한되지 않는다. 예를 들면, 바나듐, 티탄, 또는 철 또는 구리-촉진된 제올라이트 촉매를 기본으로 한 전통적인 촉매가 사용에 적합하다. 추가로, 골든(Golden) 등의 미국 특허 제7,527,776호에 기재된 것들과 같은, 더 새로운 SCR 촉매를 사용할 수 있다. 유사하게, SNCR 적용 및/또는 기체 연통 컨디셔닝 적용을 위해, SNCR 장치 및/또는 입자 침전기는 어떠한 특정한 디자인으로 제한되지 않는다.

[0095] 따라서, 본 발명의 양태들에 따르는 전해 전지는 시판되는 SCR 또는 SNCR 장치 또는 연통 가스 컨디셔닝 시스템과 커플링하기에 적합할 수 있다. 예를 들면, 전해 전지는 우레아를 열적으로 가수분해하는 존재하는 암모니아 발생기와 작용하도록 채택될 수 있거나, 또는 전해 전지가 배기 가스 처리 시스템을 위한 암모니아의 단독 공급원인 것으로 설계될 수 있다. 대안적으로, 전지 및 배기 가스 처리 시스템, 예를 들면, SCR 또는 SCR 시스템은 조합된 장치로서 설계될 수 있다.

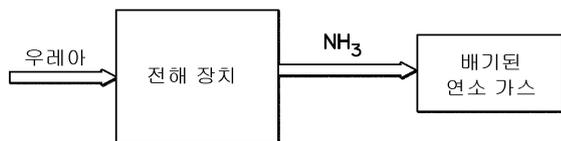
[0096] 암모니아는 일반적으로, 정전적 침전기인 SNCR 장치 전에, 또는 SCR 장치내의 촉매를 접촉하기 전에 배기 가스 내로 정상적으로 도입될 수 있다. 환원제로서 배기 가스 및 암모니아는 촉매와 접촉되어, 배기 가스 중의 질소 산화물을 감소시킬 수 있다. 온도, 압력, 유동속도 등의 최적화는 배기 가스 처리 기술에 관한 당해 기술분야의 숙련가에 의해 용이하게 성취될 수 있다.

[0097] 본원 및 첨부한 특허청구범위에서 사용된 바와 같이, 단수 형태 "하나(a, an)", 및 그(the)는, 내용이 달리 명확하게 나타내지 않는 한 복수를 포함한다. 또한, 용어 "하나", "하나 이상" 및 "적어도 하나"는 본원에서 상호교환적으로 사용될 수 있다. 또한, 용어 "포함하는", "함유하는", "특징으로 하는" 및 "갖는"은 상호교환적으로 사용될 수 있음을 주목해야 한다.

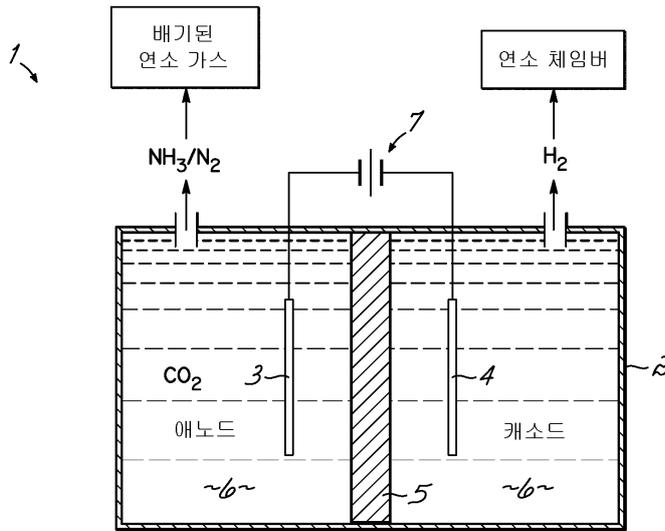
[0098] 본 발명은 이의 하나 이상의 양태들의 설명에 의해 기술하였고, 이러한 양태들은 상당히 상세하게 기술하였지만, 이들은 첨부한 특허청구범위의 영역을 이러한 상세한 사항으로 제한하거나 어떠한 방식으로든지 한정하려는 의도는 아니다. 본원에 기술된 예시적인 양태들의 각종 특징들을 임의의 조합으로 사용할 수 있다. 추가의 이점 및 수정은 당해 분야의 숙련가들에게 매우 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 이의 광의의 국면에서, 나타내고 기술된 특징의 상세한 사항들, 대표적인 생성물 및 방법 및 설명적 실시예로 제한되지 않는다. 따라서, 일반적인 발명적 개념의 영역으로부터 벗어나지 않고 이러한 상세한 사항들로부터 일탈될 수 있다.

도면

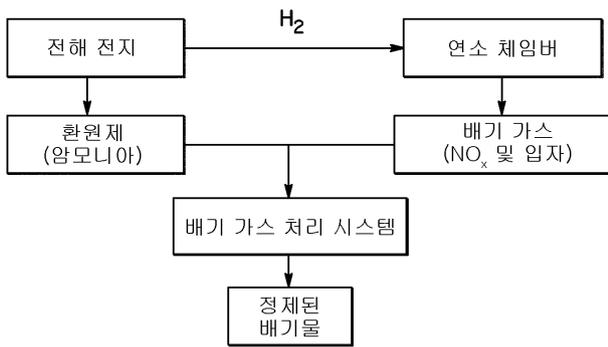
도면1



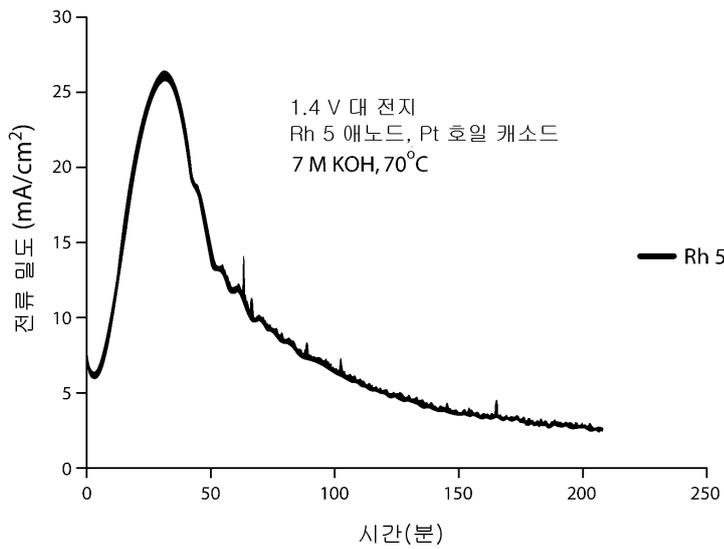
도면2



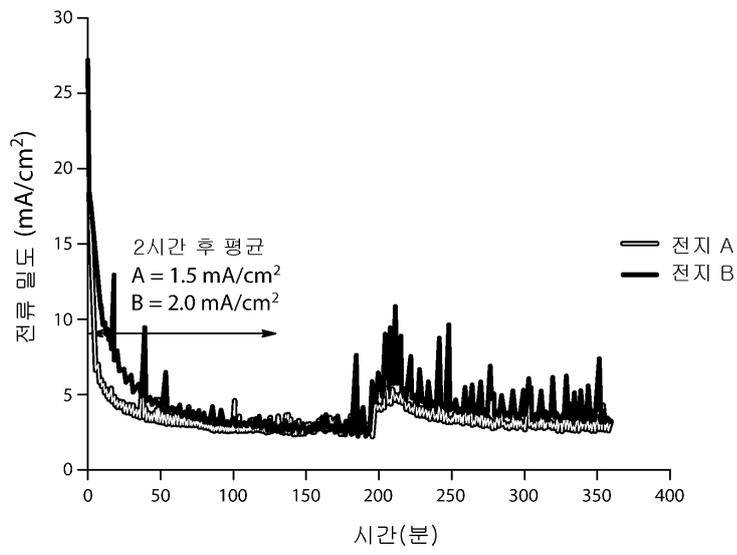
도면3



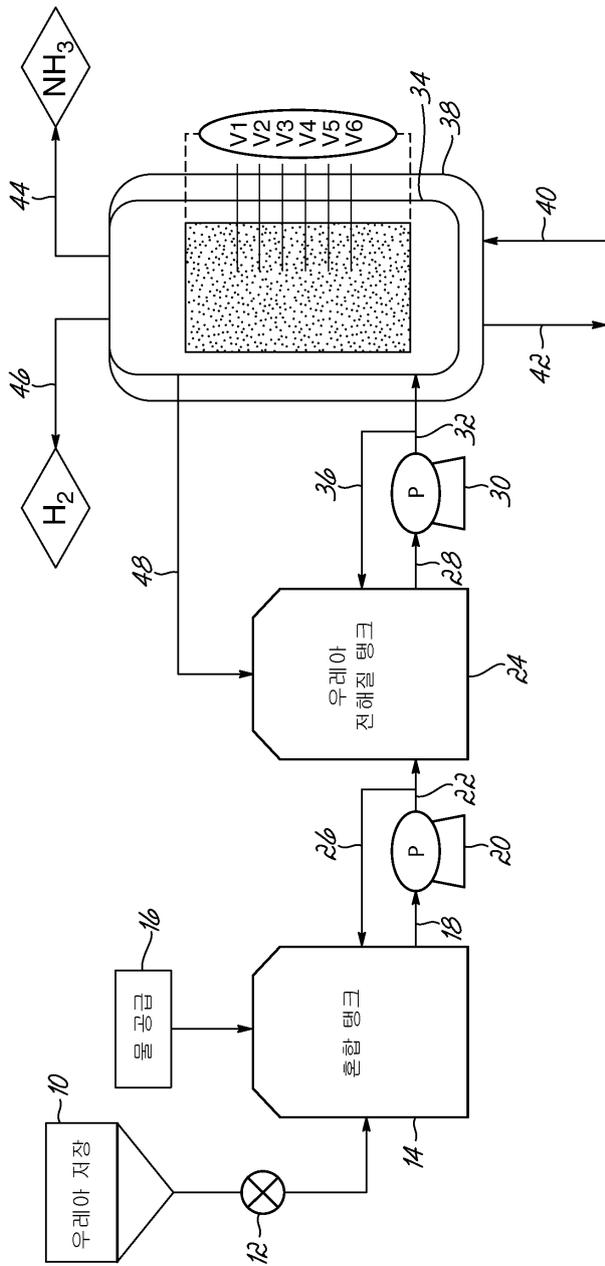
도면4



도면5



도면6



도면7

