

# 온실가스 아산화질소(N<sub>2</sub>O) 저감기술 및 CDM 사업의 현황과 전망

장길상

상명대학교 공업화학과  
(2007년 11월 3일 접수, 2007년 12월 4일 채택)

## Status and Trends of Emission Reduction Technologies and CDM Projects of Greenhouse Gas Nitrous Oxide

Kil Sang Chang

Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea  
(Received November 3, 2007; accepted December 4, 2007)

기후변화협약에 이은 교토의정서가 발효되면서 온실가스 저감은 세계적인 당면 문제가 되어 있는 가운데 청정개발체제(CDM) 및 공동이행(JI) 등을 통한 배출권 확보가 국가적인 경쟁이 되고 있다. 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 및 메탄가스(CH<sub>4</sub>)와 더불어 대표적인 온실가스의 하나인 N<sub>2</sub>O는 온난화효과가 CO<sub>2</sub>에 비해 310배에 이르며 120년의 분해기간이 소요될 만큼 대기 중에서 매우 안정하여 성층권에서 오존층을 파괴하는 물질로 알려져 있다. 또한 N<sub>2</sub>O는 분해하기가 쉽지 않아 고온 열분해 시키는 방법 외에 400 °C 이상에서 촉매에 의해 선택적으로 분해시키는 방법이 알려져 있으나 대개 NO<sub>x</sub>가 같이 존재하여 N<sub>2</sub>O 분해를 방해하는 역할을 한다. 본 논문은 국내외의 N<sub>2</sub>O 발생원에 대한 내역과 더불어 각종 온실가스 저감사업에 의한 배출권 거래현황과 탄소시장의 성장 및 N<sub>2</sub>O 저감사업의 위치, N<sub>2</sub>O 촉매 분해에 관한 기술개발의 현황과 방향, 그리고 CDM 사업으로서의 전망 등을 분석 집약하였다.

With the effectuation of Kyoto Protocol on the United Nations Framework Convention on the Climate Change, the emission reduction of greenhouse gases became an urgent issue and has been competitively secured among countries as the form of certificates through clean development mechanism (CDM) or joint implementation (JI). Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is one of the major greenhouse gases along with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) having warming potential 310 times that of carbon dioxide and chemically very stable in the atmosphere to give a life time of more than 120 years so that it reaches to the stratosphere to act as an ozone depleting substance. N<sub>2</sub>O hardly decomposes and thus, besides to the adoption of thermal decomposition at high temperature, selective catalytic reduction methods are usually used at temperatures over 400 °C in which the presence of NO<sub>x</sub> acts as a major impeding material in the decomposition process. In this article, the sources of various N<sub>2</sub>O generation, catalytic reduction processes and the status and trends of emission trade with CDM projects for greenhouse gas reduction are summarized and discussed on a condensed basis.

**Keywords:** greenhouse gas, nitrous oxide, N<sub>2</sub>O, CDM, catalytic decomposition

### 1. 온실가스 아산화질소

지구 온난화로 인한 기후변화 현상이 점차 가시화 되고 있는 가운데 세계 각국에서는 탄산가스를 비롯한 온실가스의 배출을 저감하기 위한 연구개발 노력과 배출권거래 및 CDM 사업에 대한 관심이 고조되고 있다. 공기와 수증기를 비롯해서 지구를 둘러싸고 있는 가스들은 태양으로부터 지표면에 도달하는 복사열을 흡수하여 대기의 온도를 적절하게 유지시켜주는 역할을 하므로 이를 넓은 범위의 온실효과(Greenhouse Effect)라 할 수 있다. 만일 이들이 없다고 가정할 경우에는 밤과 낮의 온도차가 극명하게 벌어져 생물체가 살아가기 힘든 여건이 되며 반대로 이들이 증가하게 되면 온실효과가 증대되어 지구를 식혀주는 역할이 줄어들게 된다.

지구 대기층이 가지는 이러한 온실효과는 산업화 경향이 두드러지면서 화석에너지의 사용 증대 등 인위적 요인들에 의해 많이 증가하게 되었다. 급기야는 지구온난화(Global Warming)의 위험성이 거론되면서 기후변화협약(UNFCCC)이 추진되었고 IPCC (정부간기후변화위원회; Intergovernmental Panel on Climate Change)에서 탄산가스 등 여섯 종류의 온실가스(Greenhouse Gas)를 정하여 2008~2012년까지 배출 수준을 1990년 대비 5.2% 감소하기로 결정하였다. 이것이 바로 1997년에 UNFCCC에 의해 채택된 뒤 2005년 2월 16일에 발효된 교토 프로토콜의 개념이다. 사실상 대기권의 대부분을 차지하는 공기를 제외하면 지구온난화에 가장 많이 기여하는 물질은 수분이다. 그러나 이와 같은 자연의 성분들 외에 태양으로부터의 복사열을 흡수하며 지표면과 지구 대기권의 온도를 증가시키는 지구온난화 물질들이 많이 있다[1]. 이들 중 특별히 인위적 요인에 의해 많이 배출되는 탄산가스

**Table 1. World Emissions of N<sub>2</sub>O (10<sup>6</sup> ton/yr) [5]**

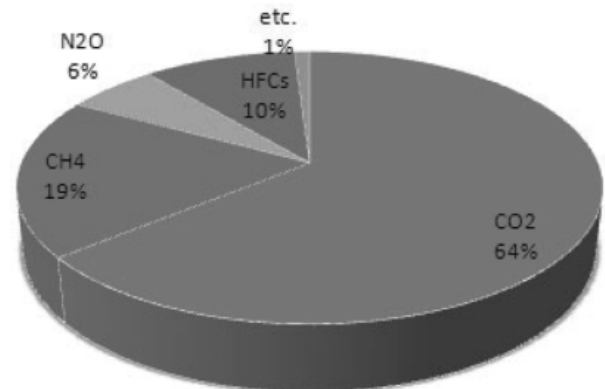
Sources	Sources	Likely	Range
Natural	Oceans	3.0	1~5
	Atmosphere (NH <sub>3</sub> Oxidation)	0.6	0.3~1.2
	Tropical Soils		
	Wet Forest	3.0	2.2~3.7
	Dry Savanna	1.0	0.5~2.0
	Temperate Soils		
	Forests	1.0	0.1~2.0
Grasslands	1.0	0.5~2.0	
	Sub-total	9.6	4.6-15.9
Anthropogenic	Cultivated Soils	4.2	0.6~14.8
	Biomass Burning	0.5	0.2~1.0
	Industrial Sources	1.3	0.7~1.8
	Cattle and Feedlots	2.1	0.6~3.1
	Sub-total	8.1	2.1~20.7
	Total	17.7	6.7~36.6

(CO<sub>2</sub>)와 메탄(CH<sub>4</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O), HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub> 등 6개 종류의 물질을 배출저감하려는 목표의 온실가스로 지정하였으며, 이 외에 간접 온실가스로서 NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> 및 NMVOC, CO 등 성분에 대해서는 온실가스 배출량 추계에 반영하도록 정하였다.

온실가스 중에서 N<sub>2</sub>O는 CO<sub>2</sub>와 메탄(CH<sub>4</sub>) 다음으로 많이 배출되는 성분이며 지구온난화 효과는 CO<sub>2</sub> 분자의 310배에 달한다[2-4]. 또한 N<sub>2</sub>O는 다른 질소산화물보다 가장 안정하여 대기 중에서 보다 긴 수명(120~150년)을 가지므로 대기권 내에서 거의 파괴되지 않은 채 성층권까지 도달한 후 자외선에 분해되거나 산소원자와 반응하여 NO를 생성하고 NO는 성층권의 오존과 반응하여 연쇄적인 오존파괴가 진행된다. 이와 같이 N<sub>2</sub>O는 성층권 내에서 NO와 NO<sub>2</sub>의 기원물질로서 N<sub>2</sub>O 농도의 증가는 오존층의 파괴로 연결되며, N<sub>2</sub>O의 농도가 현재의 2배로 증가할 경우에는 성층권의 오존농도는 약 10% 감소할 것으로 예상되는 정도로서 CFC 물질들과 더불어 오존층 파괴의 주요한 원인 물질이기도 하다.

이러한 특성을 갖고 있는 N<sub>2</sub>O는 최근 들어 다른 온실가스들보다 더 빠르게 증가하고 있는 것으로 나타나고 있다. 이것은 대부분 인위적 요소라고 할 경제 산업적 활동의 결과에 기인하고 있다. 화학 산업은 물론 농업과 임업, 축산업 등 각종산업이 대규모화되어 가는 것도 원인의 하나이지만 화석 에너지의 사용과 부적절한 NO<sub>x</sub> 환원처리 과정에서 발생하는 양이 크게 일조하고 있는 것으로 나타나고 있다. 이와 같은 상황 속에서 2005년 2월부터 교토의정서가 실질적으로 발효되게 되었고 일찍이 청정개발체제(CDM)의 시범사업을 시작했던 영국을 비롯하여 유럽과 일본 및 미국 등지에서는 국가차원에서든 기업차원에서든 CDM에 의한 CERs의 확보에 주력하려는 움직임이 나타나면서 각 나라가 이의 발생을 저감하려는 노력을 배가하고 있다.

N<sub>2</sub>O는 그 발생 과정과 경로에 따라 자연 발생원과 인위 발생원으로 나눌 수 있다. Table 1에 나와 있는 바와 같이 이들 발생원에 의한 연간 배출량은 각각 4.6~15.9백만 톤/년, 2.7~20.7백만 톤/년으로서 총 발생량은 12.6~35.2백만 톤/년에 달하는 것으로 추산되고 있다. 한편, 성층권에서 파괴되는 N<sub>2</sub>O의 양은 연간 6.7~36.6백만 톤/년으로 추정되며 발생량과 파괴량의 차이만큼 대기 중에 축적되어 N<sub>2</sub>O의 농도상승에 기여하고 있다. N<sub>2</sub>O는 주로 성층권에서 광해리 작용에 의해서 제거되지만 만약 N<sub>2</sub>O의 배출이 현재 수준으로 계속되는 경우 1900년 280 ppbv에서 2000년 현재 315 ppbv로 증가하는데 걸린 기

**Figure 1. The distribution of global warming effect of GHG in Earth's atmosphere.**

간을 추산하더라도 향후 백여년 내에 그 농도는 400 ppbv로 증가하게 될 것이며, N<sub>2</sub>O의 농도를 최소한 현재수준과 비슷하게 하려 한다 해도 인위적 방출량을 지속해서 최대한으로 감소시켜야 한다는 결론에 도달한다.

온실가스는 각 기체별로 대기 중 수명이 다르고 특성에 따라 지구 온난화에 대한 효과가 다르게 산정된다. 이를 나타내는 지구온난화지수는 CO<sub>2</sub>를 1로 보았을 때 100년간의 적산 효과를 기준으로 하면 CH<sub>4</sub> 21배, N<sub>2</sub>O 310배가 되며, 이를 고려하여 모든 온실가스의 배출량을 CO<sub>2</sub>로 환산하여 나타낸다. Figure 1에는 N<sub>2</sub>O 및 다른 온실가스들이 지구온난화에 기여하는 정도를 나타내었다. 지구온난화에 가장 크게 영향을 미치는 것은 물론 CO<sub>2</sub>로서 총 온실가스 중에서 64%를 점하는데 이를 저감하는 것은 에너지 사용을 줄이거나 고효율을 기하는 외에 특별한 해결책이 없는 형편이다. 메탄에 의한 지구온난화 효과도 19%가 되지만 이는 메탄의 직접적인 온난화효과 외에 간접적인 수분의 생성효과 등이 고려된 결과이다. CFC와 HCFC도 오존층 보호 관점에서 이미 규제가 실시되고 있다. 한편, N<sub>2</sub>O가 지구온난화에 기여하는 정도를 보면 1992년까지의 누적 발생량으로는 전체의 6% 정도로 나타나 있다[5].

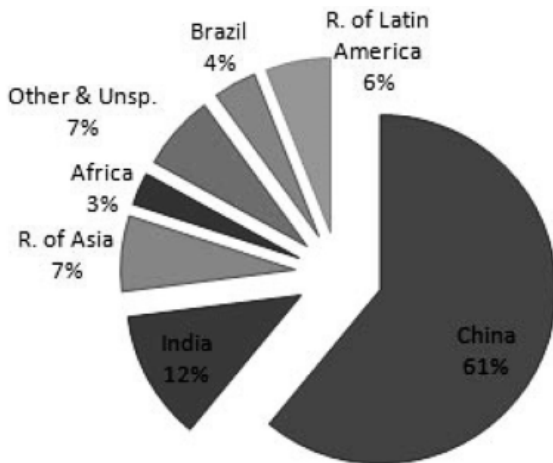
N<sub>2</sub>O의 발생원들을 살펴보면 삼림이나 농지 혹은 해양으로부터 광범위하게 발생하는 부분이 있으며, 특히 많은 양의 N<sub>2</sub>O를 집중적으로 발생시키는 Adipic Acid 및 질산 생산시설 등 공업적 요인이 있고 이 밖에도 화석연료를 사용하는 각종 연소시설과 열기관으로부터의 배기가스를 통해 배출되고 있다. N<sub>2</sub>O의 인위 발생원 가운데 생물계 이외의 배출원에 대해서는 대체로 NO<sub>x</sub> 배출과정과 유사하기 때문에 현재 이미 실용화되어 있는 배기가스 탈질 공정과 연계하거나 대체하는 방식으로 처리가 가능할 것이다. 지구온난화 효과가 높아서 같은 양을 저감시키더라도 CO<sub>2</sub> 대비 310배의 양을 저감시키는 효과가 있다. 국제사회에서 요구되는 온실가스 저감의 필요성과 더불어 부각되고 있는 각종 CDM 사업과 배출권거래제도(ET)의 효과 측면에서 생각할 때 배출되는 N<sub>2</sub>O를 저감하는 것은 필연적인 과정이라 할 수 있다.

우리나라와 인접한 일본의 경우 2004년 온실가스 배출량은 CO<sub>2</sub> 환산 약 13억 3000만톤으로 1990년도에 비해 7.4% 증가한 것으로 나타났다. 교토의정서의 개시 시기가 임박해 오면서 1990년 대비 5.2% 삭감으로 정해진 목표를 달성하기 위해서 일본은 온실가스의 배출권 구입 등 필요한 조치들을 취하고 있다. 세계은행이 발표한 세계 온실가스의 배출권 거래시장의 현황(Table 2)에서도 일본이 2005년에 전체 배출권거래량의 46%를 구입하여 최대의 구입 국가였으나 다음

**Table 2. Carbon Market at a Glance, Volumes and Values in 2005 and 2006[6]**

Year	2005		2006		
	Volume (MtCO <sub>2</sub> )	Value (MU\$)	Volume (MtCO <sub>2</sub> )	Value (MU\$)	
Allowance	EU ETS	321	7,908	1,101	24,357
	NSW	6	59	20	225
	CCX	1	3	10	38
	UK-ETS	0	1	na	na
	Sub Total	328	7,971	1,131	24,620
Project-Based Transactions	CDM	351	2,638	475	5,257
	Ji	11	68	16	141
	Other Compliance	20	187	17	79
	Sub Total	382	2,894	508	5,477
Total	710	10,864	1,639	30,098	

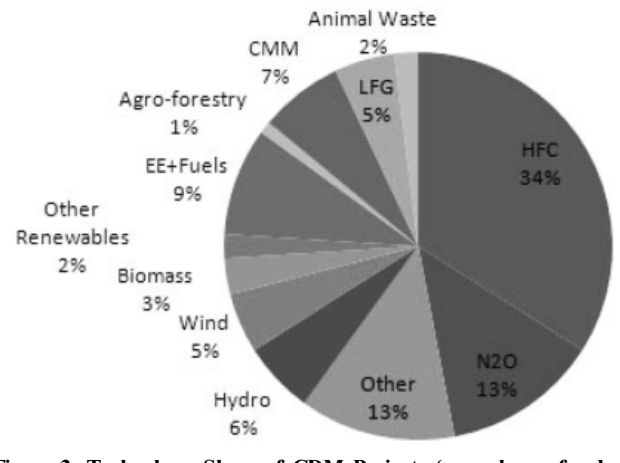
\* ETS: Emission Trading Scheme, NSW: New South Wales GHG Abatement Scheme, CCX: Chicago Climate Exchange, Ji: Joint Implementation.



**Figure 2. Location of CDM projects as a share of volumes supplied.**

해인 2006년에는 단지 전체의 7%를 구입한 것으로 나타났다. 일본이 구입한 양의 대부분은 민간부문으로 기업이 활발한 거래를 하고 있고 일본 정부도 보조를 맞추어 배출권 구입을 개시하고 있다.

교토의정서에서 각국 의무를 지우는 다른 선진국들도 사정은 마찬가지로 탄소시장에서 온실가스의 배출권 거래량은 더욱 확대될 것으로 보인다. 영국도 일본에 이어 배출권을 많이 구입하고 있는 나라로 2005년에 구입량은 전체의 15%였으나 2006년에 들어서는 더욱 구입량을 늘려 전체의 50%에 달했다. 그 뒤를 잇고 있는 이탈리아도 2006년에 10%로 증가했으며, 스페인, 네델란드 등이 뒤를 이으면서 유럽 국가들이 전체의 80% 이상을 구매하며 배출권 확보에 적극 나서고 있다. 이와 같은 국가들이 배출권을 구입하고 있는데 반하여, Figure 2에 나타난 바와 같이 최대의 판매국은 경제성장이 한창 진행되면서 이산화탄소의 배출이 급증하고 있는 중국으로 전체 판매량의 60% 이상을 차지하고 있고 인도와 브라질 등이 뒤를 잇고 있다. 세계은행에 의하면 탄소시장에서 2005년에 거래된 배출권의 합계는 이산화탄소 환산으로 추계 약 7억 1000만 톤으로 금액으로는 110억 달러에 달했고 2006년에는 총 16억톤에 300억 달러를 넘어서는 것으로 나타났다[6]. 이러한 통계를 바탕으로 하면 이산화탄소 환산 톤당 가격이 평균 15.5 달러에서 19 달러로 상승했음을 뜻하는데 이와 같이



**Figure 3. Technology Share of CDM Projects (as a share of volume contracted).**

급격한 탄소시장의 성장과 가격 상승 추세가 지속되리라는 것은 확실하다.

한편 Figure 3에 보이는 바와 같이 CDM 사업에 의해 배출권으로 거래되는 성분들 중 아산화질소는 2006년에 34%의 HFC에 이어 전체 배출권 거래액의 13%를 차지한 것이 특징으로 나타났는데 2005년도에 전체의 3% 수준이었던 것을 고려하면 최근의 아산화질소 배출량 저감에 대한 노력의 정도를 말하여 주는 것이다.

## 2. 우리나라 아산화질소 배출량과 전망

아산화질소는 삼림이나 해양, 농지 등을 통해 매우 다양하게 배출되지만 인위적 배출 요인의 대부분은 연료의 연소과정에서 나온다. 연료는 또한 매우 다양하고 연소의 방법은 더욱 다양하여 연료의 종류와 연소 방법에 따라 질소 산화물과 그 중 아산화질소의 생성량도 달라진다. 일반적인 비 산업적 연소과정에서 생성되는 N<sub>2</sub>O 양은 Table 3에 나타난 바와 같지만 대부분의 기술적인 연소는 완전 연소를 기하므로 배출되는 질소 산화물도 NO<sub>x</sub>의 형태로 많이 배출되며 불완전 연소일수록 많은 N<sub>2</sub>O의 배출을 야기한다.

우리나라의 경우 산업자원부 통계[28]에 의하면 Table 4에 나타난

**Table 3. Emission Factors for Stationary Combustion by Fuel Type (IPCC, 1996)[5]**

Fuel	g N <sub>2</sub> O/GJ
Coal (non fluidised bed)	1.4
Oil	0.6
Gas	0.1
Wood, other biomass and wastes	4

바와 같이 2004년에 총 에너지 소비량이 220백만 TOE을 나타내고 있는데 이는 세계 제 10위의 에너지 소비국이며 석유에 있어서는 소비량이 231천 B/일에 달하여 세계 제 7위의 소비국의 위치를 나타내는 값이다. 1980년대 이후 급속한 산업성장으로 인하여 에너지 소비가 급증하게 되었던 것은 주지의 사실이며 1990년 이래 연평균 6%가 넘는 증가율을 나타내었다. 더불어 온실가스 발생량도 2004년 현재 591백만 TC를 나타내고 있는데 이 역시 1990년 이후 연간 평균 4.7% 이상이 증가한 값이다.

온실가스로 분류된 각종 성분들에 대한 우리나라의 발생량은 Table 5에 나타낸 바와 같다. 발생하는 온실가스 중에서 가장 큰 부분을 차지하는 것은 단연 CO<sub>2</sub>이지만 이는 석유 석탄 등 Hydrocarbon 계통의 화석에너지(Fossil Energy)를 사용하는 한 피할 수 없는 결과라 할 수 있다. 메탄가스(CH<sub>4</sub>)의 발생량은 계속 줄어드는 추세이지만 HFC 계통의 화합물 3 종류의 발생 증가율은 연간 10% 이상으로 매우 높은 상태이고 국제협약에 따른 사용규제가 압박한 상황이다. CO<sub>2</sub>와 달리 지구온난화 효과가 매우 높으면서도 규제되지 않고 있는 아산화질소(N<sub>2</sub>O)의 경우를 보면 1990년 8000천 TC가 발생한 이래 연간 평균 7% 이상의 높은 증가율을 보였으며 2004년 현재 20900천 TC에 달한 것으로 나타났다. 이와 같은 N<sub>2</sub>O의 발생량 중에서 농경지나 삼림 및 해양 등에서 비 점원 방식으로 광범위하게 발생하는 N<sub>2</sub>O는 체계적인 포집과 처리가 사실상 매우 어려운 상황이지만 체계적인 처리가 가능한 산업분야에서 대량으로 N<sub>2</sub>O를 발생시키는 공정들에 대한 현황과 문제점들을 개략적으로 살펴보면 다음과 같다.

나일론의 원료인 아디핀산[HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH]은 Cyclohexanone (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O) 및 Cyclohexanol (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH)의 혼합물 또는 Cyclohexanol이 단독으로 질산 산화반응에 의해 생성되며 아디핀산과 함께 다량의 N<sub>2</sub>O가 발생되고 있다. 배가스 중의 N<sub>2</sub>O 농도는 30~50%로서 매우 높다. 전 세계의 아디핀산 제조능력은 연간 2305000톤으로서 주요 7개 국가가 약 88%를 점유하고 있으며 한국도 현재 13만톤 정도의 생산

규모를 갖고 있다. 아디핀산 제조에서 발생하는 N<sub>2</sub>O는 아디핀산 1 kg 당 0.27 kg의 N<sub>2</sub>O가 발생하는 것으로 알려져 있으나 발생원이 확실하고 농도가 높아 대책수립이 쉬운 편이다. 아디핀산 제조공정에서 배출되는 N<sub>2</sub>O는 기상열분해로 90% 정도까지 분해될 수 있으나 실제로 제거 가능한 양은 70% 정도이며, 주요 기업에서는 1998년 중에 이미 대책을 실행하였지만 아직도 여분의 N<sub>2</sub>O에 대한 제거시스템을 필요로 하고 있다.

질산 제조공장도 N<sub>2</sub>O의 주요 배출원의 하나로 1000~2000 ppm 정도의 농도로 배출되고 있다. 연간 30만 ton 정도의 생산 용량의 공장에서 배출되는 N<sub>2</sub>O의 양은 약 5000 ton으로 탄산가스 환산 150만 ton 정도가 되는 양이다. CDM 사업으로 등록된 국내 모 기업이 최근 질산공장에 N<sub>2</sub>O 제거시설을 설치해 CER (Certified Emission Reduction) 획득의 계기로 삼고 있어 세인들의 CDM 사업에 대한 관심을 높이고 있다.

고정연소장치로부터의 N<sub>2</sub>O 배출은 주로 연료 중의 질소성분이 저온에서 연소될 때 생성된다. 연료를 종류별로 살펴보면 석탄과 하수오니는 질소성분의 함량이 높으므로 N<sub>2</sub>O가 높은 농도로 발생할 가능성이 크다. 연소 형태별로 보면 유동층 연소장치는 연소온도가 약 850 °C로 낮아서 N<sub>2</sub>O의 배출농도가 높게 된다. 유동층 연소는 하부에서 유입되는 공기로 모래 등의 유동매체를 유동화시키고 여기에 입자상 고체연료를 투입하여 연소가 쉽게 이루어지도록 하는 방법이다. 유동층 연소에서도 온도가 높으면 N<sub>2</sub>O의 분해반응이 진행되어 N<sub>2</sub>O의 생성이 적어지지만, 석탄의 유동층 연소에서처럼 석회석 등을 투입하여 탈황을 하는 경우 온도가 상승하면 탈황률이 감소하므로 일반적으로 온도를 올리는 어렵다.

고정연소장치에서 N<sub>2</sub>O의 생성을 억제하는 방법으로는 연료개선과 연소개선으로 크게 나눌 수 있는데 연료개선방법으로는 질소함량이 적은 연료의 사용과 휘발분이 많은 연료의 사용이 있고, 연소개선방법으로는 연소온도의 상승, 산소농도의 저하, 접촉입자와의 혼합 촉진, 고압화(가압유동층 연소) 등이 있다. 하지만 이러한 대책들은 연소효율과 탈황율의 저하를 초래하는 경우가 있으며 유동층연소에서 N<sub>2</sub>O 생성을 억제시키면 NO<sub>x</sub>의 생성이 많아지는 경우가 대부분이므로 조심스러운 운전이 필요하다. 이를 위하여 N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>를 실시간으로 연속적 측정이 필요하고 이러한 정보를 연소공기, 석회석 공급량 등의 조절에 제공하는 Feedback Control System을 구축하여야 한다.

암모니아를 이용하여 NO<sub>x</sub>를 선택적으로 환원시키는 일반적인 배연 탈질장치에서도 많지는 않으나 N<sub>2</sub>O가 발생하며, Combined Cycle용

**Table 4. Annual Energy Consumption and Greenhouse Gas Emission Trends in Korea[28]**

Classification	'90	'95	'00	'02	'03	'04	('90~'04) %
Energy Demand (1,000 TOE)	93,192 (100)	150,437 (161)	192,887 (207)	208,636 (224)	215,066 (231)	220,238 (236)	6.3
Energy demand per capita (TOE)	2.17 (100)	3.34 (153)	4.10 (189)	4.38 (201)	4.49 (206)	4.58 (211)	5.5
GHG Emission (Million TC)	310.6 (100)	452.8 (146)	528.6 (170)	569.3 (183)	582.3 (187)	590.6 (190)	4.7
GHG Emission per capita (TC)	7.24 (100)	10.04 (139)	11.25 (155)	11.96 (165)	12.17 (168)	12.28 (170)	3.8
GDP (₩ Billion)	320,696 (100)	467,099 (146)	578,665 (180)	642,748 (200)	662,655 (207)	693,424 (216)	5.7

**Table 5. Emission Trends of Greenhouse Gases in Korea[28]**

(Unit: Million TCO<sub>2</sub>, %)

GHG	'90	'95	'00	'02	'03	'04	('90~'04) %
CO <sub>2</sub>	258.3 (83.2)	401.0 (88.6)	464.9 (87.9)	501.8 (88.2)	510.7 (87.7)	517.9 (87.7)	5.1
CH <sub>4</sub>	43.2 (13.9)	28.5 (6.3)	26.4 (5.0)	26.3 (4.6)	25.8 (4.4)	25.7 (4.3)	-3.7
N <sub>2</sub> O	8.0 (2.6)	11.9 (2.6)	14.9 (2.8)	14.8 (2.6)	18.2 (3.1)	20.9 (3.5)	7.1
HFCs	1.0 (0.3)	5.1 (1.1)	8.3 (1.6)	8.6 (1.5)	7.7 (1.3)	7.1 (1.2)	15.2
PFCs	n.a.	n.a.	2.3 (0.4)	2.2 (0.4)	2.5 (0.4)	3.1 (0.5)	15.4
SF <sub>6</sub>	n.a.	6.3 (1.4)	11.7 (2.2)	15.6 (2.7)	17.4 (3.0)	15.9 (2.7)	12.1
Total	310.6 (100.0)	452.8 (100.0)	528.6 (100.0)	569.3 (100.0)	582.3 (100.0)	590.6 (100.0)	4.7

**Table 6. Typical Emission Factors for Petrol and Diesel Cars[7]**

Type of Vehicle	g N <sub>2</sub> O/km
Petrol car with no catalytic converter	0.005
Petrol car with catalytic converter	0.05
Diesel car	0.01

**Table 7. The Greenhouse Gas Emission from Automotives in Korea[8]**

GHG	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	Total
Emission (1,000 TC/yr)	66,985	2,267	120	69,371
Rate (%)	96.56	3.27	0.17	100

의 가스터빈 배가스에 적용하는 경우에는 온도가 높아 N<sub>2</sub>O의 생성이 많아진다. 이에 대한 대책으로 N<sub>2</sub>O 분해촉매를 장착하던지 암모니아로 N<sub>2</sub>O의 선택적 환원이 가능한 촉매를 장착할 수 있으며, 현재 사용하는 탈질용 촉매를 고온에서도 N<sub>2</sub>O의 생성이 적도록 개량하는 방법도 있다. 그러나 무엇보다도 NOx보다 분해가 훨씬 어려운 N<sub>2</sub>O를 고 성능으로 분해할 수 있는 촉매가 개발되면 아마도 NOx 분해처리하는 한결 쉬운 문제로 남게 될 것이다.

자동차에서 배출되는 N<sub>2</sub>O는 대부분 삼원촉매를 장착한 자동차에서 발생하는 것이며 차량의 수자에 비추어 발생량도 매우 많은 것으로 나타났다. 삼원촉매는 가솔린자동차 배가스 중의 CO, HC, NOx 3종류의 유해성분을 이온 공연비 부근에서 동시에 제거하기 위하여 촉매로 Pt, Rh, Pd 등의 귀금속을 사용하고 있다. 차의 주행거리가 길어지면 삼원촉매가 열화되어 N<sub>2</sub>O의 배출이 증가하므로 촉매의 열화방지가 중요하다. 또한 시동 직후, 삼원촉매의 온도가 낮을 때 높은 농도의 N<sub>2</sub>O가 배출된다. N<sub>2</sub>O 배출은 공연비, 담지금속의 종류 등도 영향을 미친다. N<sub>2</sub>O 배출을 줄이기 위하여 온도, 공연비, 촉매성분 등을 변경시키는 것은 CO, HC, NOx의 배출에도 영향을 미치므로 3성분과 함께 N<sub>2</sub>O를 동시에 저감시킬 수 있는 최적조건을 찾는 필요가 있다. 외국의 저명 연구소에서 발표한 자료(Table 6)를 보면 삼원촉매에서 배출되는 N<sub>2</sub>O 양을 포괄적으로 예측할 수 있게 해주지만 디젤 차량에

대한 N<sub>2</sub>O 배출량은 디젤 차량의 배가스에 대한 컨버터가 사용되고 있지 않은데 기인한 것임을 유의할 필요가 있다.

또한 국립환경연구원 자동차공해연구소의 자동차 온실가스 배출량 조사보고서[8]에 의하면 Table 7에서 보는 바와 같이 우리나라의 연간 자동차에서 배출되는 온실가스 총량은 2001년에 CO<sub>2</sub> 환산 기준으로 연간 약 6940만톤으로서 이는 여타 대기오염물질(CO, THC, NOx, SO<sub>2</sub>, 먼지 등) 배출량(3백 6십만톤)의 20배에 달하는 양으로서, 종류별로는 CO<sub>2</sub> 6천 7백만톤, CH<sub>4</sub> 5.71천톤, N<sub>2</sub>O 7.32천톤 배출된 것으로 나타나고 있다.

이와 같이 NOx를 처리하기 위한 자동차 삼원촉매에서 발생되고 있는 N<sub>2</sub>O가 우리나라 전체 발생량의 15%를 넘었으며, 이 외에도 현재 산업적으로 널리 사용되고 있는 많은 종류의 NOx 분해공정에서 N<sub>2</sub>O가 발생되고 있다는 것은 기정사실이다. 더구나 가솔린 엔진에 비해 내구성과 출력, 연비 등에서 우수할 뿐만 아니라 지구 온난화의 주범인 이산화탄소의 배출을 20% 이상도 줄일 수 있는 디젤 사용이 늘어나고 있지만 디젤기관에 의해 발생하는 NOx에 대해서는 산소 농도가 높아 실질적인 처리가 되지 않고 있어 전 세계에서 이 기술의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다.

NOx에 대한 이러한 사실은 온실가스 관점에서도 중요한 의미를 갖는다. NOx는 각종 산성비 등 환경 유해물질이면서 간접 온실가로 지정되어 SO<sub>2</sub> 등과 더불어 온실가스 배출량에 추계하도록 함으로써 선진국과 개발도상국들 간에 배출권 취득을 위해 거래되고 있는 대표적 물질이다. 이와 같이 세계는 온실가스의 배출권을 확보하기 위해 노력을 배가하고 있으며 우리나라에서 아직도 연간 130만톤 이상 배출되는 것으로 추정(Table 8)되는 NOx는 IPCC 가이드라인에서 SOx 및 CO 등과 더불어 정한 간접온실가스로서 온실가스 발생량에 추계하도록 하고 있어 이의 배출 저감에도 더 많은 관심을 가져야 한다.

이러한 상황 아래서 N<sub>2</sub>O 저감기술은 전 세계적으로 매우 필요한 기술이고 기술 선진국을 중심으로 개발 경쟁이 활발한 상황이지만 아직까지 뚜렷하게 효과적인 상용화 기술이 나타나 있거나 널리 보급되어 있지는 않은 상태이다. 이것은 실증된 완벽한 기술이 아직 개발되지 않았거나 이로 인한 본격적인 규제 시행이 유예되고 있는 이유이기도 하다. 따라서 저비용으로 N<sub>2</sub>O를 줄일 수 있다면 그 경제적 효과는 이루 말할 수 없이 높은 것을 알 수 있으며 이런 기술이 개발되

Table 8. The Status and Prospect of NOx Emission in Korea[9]

Year	1999	2005	2010
Total(tons)	1,135,503	1,387,585	1,587,653

면 지구온난화 방지를 위한 온실가스 배출저감 기술의 보유와 시행이라는 면에서도 입지가 강화될 뿐만 아니라 장치 환경관련 기술의 수출과 개발 등 모든 분야에서 유리한 고지를 선점할 수 있는 기회가 된다.

또한 N<sub>2</sub>O를 저감할 수 있는 기술은 NO<sub>x</sub> 처리기술과도 직간접으로 연계되어 있어 환경 기술적인 측면뿐만 아니라 국가 산업 전체에 지대한 영향을 미친다고 할 수 있다. 연비가 높은 디젤 차량은 세계적으로 증가 추세에 있고 높은 공연비가 요구되는 디젤엔진의 배기가스 NO<sub>x</sub> 제거기술은 아직도 풀리지 않은 난제로 남아 있다. 특히 교토 협약에 참여하였던 유럽의 여러 나라들과 일본 등 교토 협약의 이행에 대한 국제적인 압력이 가중될 것으로 예상되기 때문에, N<sub>2</sub>O 처리 기술의 개발은 협약의 이행에 대한 부담을 줄일 수 있는 방안의 하나가 될 수 있다. 이산화탄소의 저감은 에너지 효율을 높이거나 대체에너지의 개발에 의지하지 않는 한 실질적으로 어렵고 CCS (Carbon Dioxide Capture and Storage) 기술에만 집중되어 있는 국내의 온실가스 저감 기술개발의 한계에서 벗어나 non-CO<sub>2</sub> 온실가스 저감기술의 바탕을 마련할 수 있을 것이다.

### 3. N<sub>2</sub>O 분해처리기술과 개발 현황

생성된 N<sub>2</sub>O의 분해 기술은 고온처리와 저온처리로 나뉘는데 고온처리에는 기상 열분해와 매체입자에 의한 접촉분해가 있고, 저온처리에는 선택적촉매환원법(SCR: Selective Catalytic Reduction) 혹은 비선택적촉매환원법(NSCR: Non-Selective Catalytic Reduction) 등 촉매분해 방법이 있다. 이 중 기상열분해는 연소로 내의 후류부에 보조연료를 분사하여 2차 연소를 시키므로 고온에서 N<sub>2</sub>O를 열분해하는 방법이다. 이는 보조연료 비용이 추가로 들고, 이산화탄소가 추가로 발생하므로 N<sub>2</sub>O 농도가 극히 높은 배가스를 제외하고는 지구온난화 Potential의 저감에는 효과가 크지 않으며 고도의 제거성능에 있어서도 결함이 있다. 나일론 원료인 Adipic Acid 제조과정에서 30~50%의 농도로 배출되는 다량의 N<sub>2</sub>O를 처리하기 위한 고열분해 반응이 고열의 에너지 소모가 많아 경제성이 떨어지는 점과 저농도의 N<sub>2</sub>O 배출이 남아 있는 이유 등이 여기에 있다. 매체입자에 의한 접촉분해는 N<sub>2</sub>O 분해 활성을 가지는 알루미늄 등을 매체입자로 사용하는 방법으로서 NO<sub>x</sub>의 증가를 조래하는 경우도 있으므로 내구성을 가지고 N<sub>2</sub>O와 NO<sub>x</sub> 모두를 저감시키는 매체입자를 개발할 필요가 있다.

저온에서 N<sub>2</sub>O를 분해 처리할 수 있는 촉매분해법으로는 선택적 환원촉매 방법과 비선택적 환원촉매방법이 있다. 비교적 저온에서 N<sub>2</sub>O를 저감시키는 촉매분해 반응법이 시설의 간편성과 에너지 비용의 절감이라는 측면 등에서 보다 효과적이다. 촉매분해방법 중에도 선택적 환원법은 에너지를 많이 쓰는 고온처리법에 비해 경제성이 높고 효율적인 방법이라고 할 수 있으나 전 세계적으로 아직 완성된 기술이 아니라는 문제가 있다. 자동차에 사용되는 삼원촉매라든지 SCR 방법은 NO<sub>x</sub> 가스의 환원에는 효과적이지만 N<sub>2</sub>O의 환원에는 효과가 없을 뿐 아니라 오히려 N<sub>2</sub>O 가스의 발생원이 되기도 한다. 그리고 일반적인 배연 가스 중에는 NO<sub>x</sub>는 물론 SO<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O, CO 및 HCl 등 촉매 반응의 성능을 저해하거나 극단적으로 마비시키기까지 하는 유해 성분들

이 들어 있어 이에 대비한 기술이 필연적으로 요구되며, 이러한 상황에서 NO<sub>x</sub>와 N<sub>2</sub>O 가스를 효과적으로 동시에 환원시킬 수 있는 기술이 필요하다. 비선택적 환원촉매를 사용하는 방법은 배가스 중에 산소가 존재할 경우 산소를 소비하기 위하여 상용하는 환원제가 필요하므로 환원제가 많이 소모되는 단점이 따를 수 있으나 산소를 제거하는 다른 방법이 없을 경우 효과적일 수도 있다.

N<sub>2</sub>O의 분해제거와 관련된 연구는 외국에서 일찍부터 이루어졌으나 N<sub>2</sub>O 분해만을 목적으로 하여 상용화된 예는 Adipic Acid 생산 배가스 처리 등 일부 경우를 제외하고는 아직까지 매우 드문 상황이다. 이는 세계적으로 온실가스를 줄이기 위한 규제가 본격적으로 이루어지고 있지 않고 있기 때문이지만 세계적으로 CDM 사업 등이 현실화 되는 최근 선진 각국은 자체적인 온실가스 감축계획을 세우고 관련 기술을 개발하는 등 차츰 실행에 옮기고 있다. 특히 가까운 일본과 유럽 등지에서 많은 연구를 수행하고 있으며 DeNO<sub>x</sub>의 SCR 공정에서도 쓰이는 Zeolite 계통에 금속 촉매가 과거에 많이 연구되어 왔으나 최근에는 Hydrotalcite-Type Compound를 Precursor로 하는 연구도 급격히 증가하고 있고 여러 가지 면에서 그 성능이 다양하게 검토되고 있다.

N<sub>2</sub>O의 분해에 관한 기존의 기술들을 살펴보면 NO<sub>x</sub>의 분해와 유사하게 연소로의 온도제어, 배기가스의 재순환 방법 등이 제시되어 왔으나 그 성능이 낮은 수준이다. N<sub>2</sub>O의 배출을 줄이는 것은 환경적으로 매우 중요하며 N<sub>2</sub>O의 촉매분해는 이 목적달성을 위해 효율적 에너지 사용을 동반한다. N<sub>2</sub>O가 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해되는 반응은 일반적인 예측과 달리 발열반응( $\Delta H = -82.05 \text{ kJ/mole}$ ) 이지만 500 °C 이하에서는 반응이 거의 진행되지 않는다. 따라서 높은 반응온도는 경제적인 면에서 큰 부담이 된다.

또한 배기가스의 성분 중에는 여러 가지 불순물들(즉, 탄화수소, 산소, NO<sub>x</sub>)이 섞여 있어서 이들 존재 하에서도 낮은 온도에서 높은 N<sub>2</sub>O 전환을 이루는 것은 당당한 관심사다. 이러한 목표를 추구하는 과정에서 N<sub>2</sub>O 저감을 위한 더 나은 촉매 시스템을 개발케 한다. N<sub>2</sub>O의 직접분해를 위한 여러 가지 촉매성분들 즉, 담지된 또는 담지되지 않은 순수금속 혹은 산화물, 복합금속 산화물, 스피넬, 페로브스카이트, 하이드로텔사이트, 제올라이트 등이 많은 관심 속에 연구되었고, Rh, Ru 등 귀금속촉매들은 다른 전이금속들에 비해 더 높은 고유활성을 나타내는 것으로 나타났는데 이러한 사실들은 Kaptejin 등[10]에 의해 세밀하게 언급되었다(Figure 4).

귀금속촉매들은 활성이 뛰어나지만 이들에 의한 N<sub>2</sub>O 분해반응은 불행하게도 NO, O<sub>2</sub> 그리고 H<sub>2</sub>O 등에 의해 쉽게 방해받는다. 복합금속산화물촉매를 이용한 N<sub>2</sub>O의 분해는 여러 문헌들에 잘 기술되어 있으며[11-14] 하이드로텔사이트 화합물 유도체에 의한 분해 메카니즘이 보고되고 있다[15]. 많은 촉매 시스템에 대해 관찰된 주된 문제점은, 산소 혹은 N<sub>2</sub>O 분해과정에 생성된 산소 성분의 강한 흡착으로 인해 N<sub>2</sub>O 분해가 억제된다는 것이며 대부분 연소공정에서 과잉 산소가 존재하는 경우 NO<sub>x</sub> 분해가 어려워지는 경우와 같은 현상이다. NO는 N<sub>2</sub>O 분해에 더욱 부정적이어서 N<sub>2</sub>O보다 항상 먼저 제거되어야 할 성분이며, 탄화수소의 존재는 산소제거의 역할을 하기도 하나 동시에 큰 방해물이 되기도 한다. 그러므로 여러 배기가스의 성분들인 탄화수소, 산소, NO 등과 같은 불순물들의 존재 하에서도 비교적 낮은 온도(< 300 °C)에서 높은 N<sub>2</sub>O 전환을 얻도록 하는 것이 새로운 촉매 시스템의 개발 방향이 되어야 한다.

여러 형태의 담지된 촉매를 이용한, 탄화수소와 같은 환원제에 의한 N<sub>2</sub>O의 선택적 촉매 환원(SCR)은 N<sub>2</sub>O 저감의 효율적 방법으로 제시되어 왔다[16-19]. 특히 Fe-ZSM-5를 바탕으로 하는 촉매들은 NO,

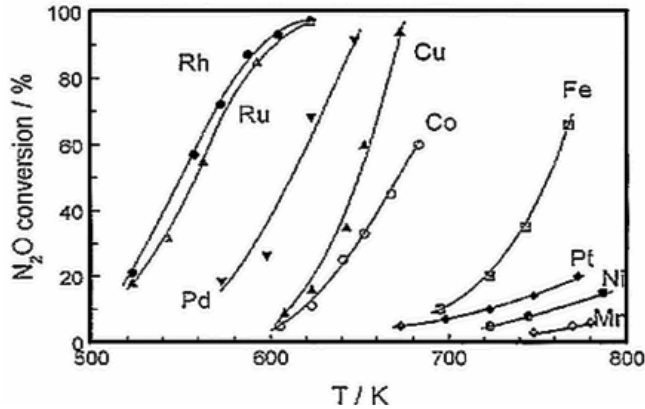


Figure 4. Direct N<sub>2</sub>O conversion Efficiency over several ZSM-5 catalysts; after Kapteijn[10].

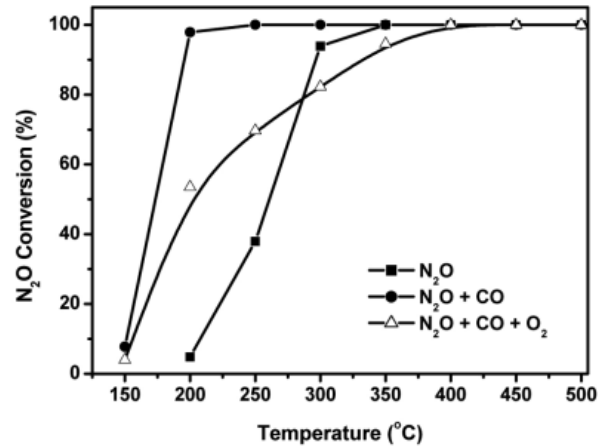


Figure 6. N<sub>2</sub>O destruction efficiencies over Co-Rh-Al (1/0.2/1) htc catalyst in the absence of CO and in the presence of CO, CO plus O<sub>2</sub> under the condition of 30000 hr<sup>-1</sup> GHSV, 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO, 5000 ppm O<sub>2</sub>[29].

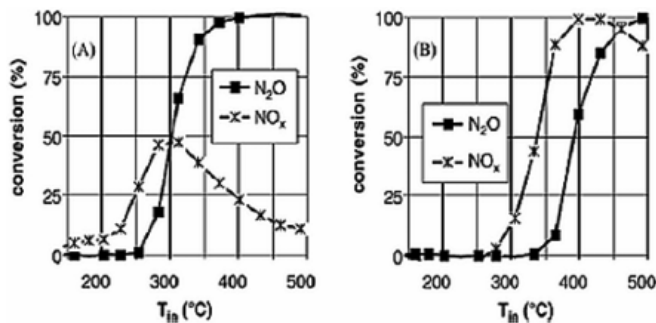


Figure 5. NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O conversion vs. temperature on Pd/Fe-ZSM-5 and Co-ZSM-5. P = 1 bar, SV = 30000 /h, 1500 ppm NO, 2.5% O<sub>2</sub>, 0.5% H<sub>2</sub>O, 1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; after van den Brink[21].

N<sub>2</sub>O의 SCR 반응이나 N<sub>2</sub>O의 직접분해에서 나타내는 높은 활성으로 인해 hydrocarbon과 ammonia를 환원제로 사용하는 연구에 널리 이용되었으며 사용된 환원제로서는 메탄, 프로판, 프로펜 등이 대표적이다 [20-22]. 금속성분을 첨착한 Fe 함유 제올라이트 촉매에 CH<sub>4</sub> 혹은 Propane를 사용하여 NO 존재하에 N<sub>2</sub>O의 질소로의 촉매 환원이 보고되고 있다(Figure 5)[21]. Nobukawa 등[23]은 N<sub>2</sub>O의 SCR에 있어, 파인산소 존재하에 CH<sub>4</sub>가 다른 탄화수소에 비해 더 효과적인 환원제임을 보고하고 있다. 한편 Angelidis 등[24]은 Ag-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 실험 결과에서 산소 존재하의 N<sub>2</sub>O의 촉매 환원에서 프로펜이 좋은 환원제임을 보고하고 있다. 이와 같이 Hydrocarbon 환원제의 사용이 연구되고 있는 가운데 N<sub>2</sub>O의 SCR 반응에 다른 환원제에 비해 상대적으로 낮은 가격의 메탄을 사용하는 것은 경제적으로 실행가능할 수 있을 것이다.

또한 Drago 등[25]이 silica, magnesium oxide, hydrotalcite 등의 지지체를 사용한 다양한 금속 촉매들로 N<sub>2</sub>O 분해 메커니즘을 연구하였고, 관련된 촉매 연구는 Kapteijn 등[10]에 의해 계검토 되었다. 그러나 대부분의 촉매들은 N<sub>2</sub>O 완전분해가 400 °C 이상의 온도에서만 이루어졌으며 O<sub>2</sub>, NO, 수증기 등의 impurity 영향에 의해 성능이 크게 저하되었다. 이러한 impurity 영향을 줄이고 N<sub>2</sub>O 제거 공정의 효율을 증가시키기 위해 methane, propane 등의 hydrocarbon류와 몇 가지 alcohol류를 환원제로 사용하였다. 이러한 환원제는 N<sub>2</sub>O에서 생성된 산소원자를 촉매 표면에서 제거하는 반응을 가속화하고 공정 온도를 감소시키는 역할을 한다.

한편 hydrotalcite-type 전구체를 소성하여 얻는 MMO (Mixed

Metal Oxide) 촉매의 개발과 함께 활발한 연구[11,12,26]가 진행되어 Kannan과 Swamy[27]는 공침법에 의해 제조된 Cu-Al, Co-Al, Ni-Al htc를 소성한 촉매가 N<sub>2</sub>O 분해에 효과적이라 보고하였고, Armor 등 [13]은 Co-Rh-Al htc가 보다 더 좋은 성능이 나타남을 밝혔다. 그러는 동안 CO 환원제에 의한 MMO 촉매의 N<sub>2</sub>O 분해효과가 특이하게 높은 것이 발표되었다. Chang 등[29]은 MMO 촉매를 이용하여 CO 환원제의 N<sub>2</sub>O 분해효과에 대한 연구 결과를 발표하였는데 200 °C 정도에서도 99% 이상의 높은 분해성능을 나타내었다(Figures 6, 7). 이는 기존 기술들이 400 °C 이상에서야 대등한 활성을 기대할 수 있었던 데 비해서 획기적인 결과이며, CO가 흡착 산소의 Scavenger 역할을 하는 외에 흡착 CO가 N<sub>2</sub>O와의 표면반응을 함으로써 반응속도의 증가를 나타내는 것으로 추측된다. 이와 같이 MMO 촉매의 CO 환원제에 의한 비선택적 N<sub>2</sub>O 분해효과는 CO가 N<sub>2</sub>O 및 산소 등과도 당량비로 반응하여 CO의 공급량을 조절함으로써 높은 분해성능을 나타내는 것이 확인되었다.

CO 환원제를 사용한 N<sub>2</sub>O 제거는 Delahay 등[30]이 O<sub>2</sub>가 존재하는 조건에서 Fe-zeolite-β(Fe-BEA) 촉매와 함께 다양한 환원제를 대상으로 연구하여 200 °C 정도의 저온에서도 활성이 유지되는 것을 확인하고 N<sub>2</sub>O 분해에 CO가 가장 효과적인 환원제임을 천명했다. 또한 Debbagh Boutarbouch 등[31]의 Fe-ZSM-5 촉매를 이용한 실험에서는 CO와 NO가 존재하는 GHSV 90000 h<sup>-1</sup> 조건에서 CO/N<sub>2</sub>O의 비가 2인 경우 N<sub>2</sub>O가 400 °C까지 100% 분해되었으며 CO/N<sub>2</sub>O의 비가 1인 경우 450 °C까지 100% 분해되어 200 °C에서 400 °C 온도 범위에서 N<sub>2</sub>O 분해의 최대 활성이 나타난다. CO에 의한 N<sub>2</sub>O 분해성능의 향상은 흡착된 산소원자를 제거하는 CO의 scavenging 효과 때문으로 풀이했다. Perez-Ramirez 등[32]이 Fe-제올라이트 촉매를 사용하여 CO 환원제 존재 하에서 N<sub>2</sub>O를 환원시키는 방법으로 N<sub>2</sub>O 단일성분의 분해성능보다 향상되었음을 확인하였으나 역시 400 °C 이상의 고온이라는 문제점을 보였다. 이러한 결과들에 따르면 CO를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해가 약간의 NO에 의해서도 억제되어 분해성능에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Angelidis와 Tzitzios[33]는 alumina 지지체를 사용한 silver 및 rhodium 촉매들과 CO를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해에서 역반응과 Lagmuir-Hinshelwood 메커니즘에 기초를 둔 동역학을 연구하였다. 촉매에서

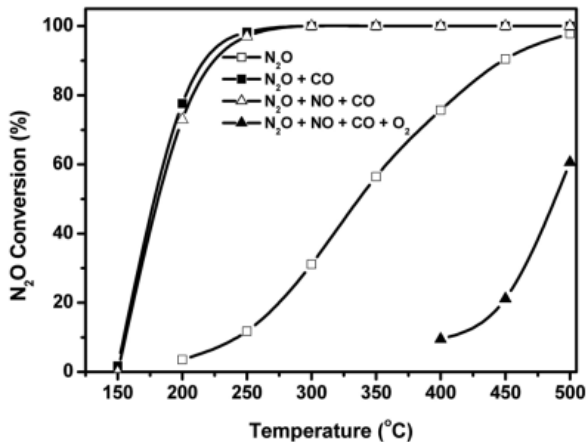


Figure 7. N<sub>2</sub>O destruction efficiencies over Co-Pd-Al (2/0.01/1) hfc catalyst in the presence of CO, NO plus CO, and NO plus CO plus O<sub>2</sub> under the condition of 60000 h<sup>-1</sup> GHSV, 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO, 100 ppm NO, and 52500 ppm O<sub>2</sub>[29].

silver와 rhodium은 환원제와 반응물의 흡착에 모두 더 많은 활성점을 제공하여 상승효과를 가져온다. Granger[34]와 Martinez-Arias 등[35]이 alumina 지지체를 이용한 전이 금속 촉매에 의한 NO 분해 활성에 CO가 더해진 영향에 대한 반응 메커니즘과 동역학적 해석을 발표했다[36-40]. 이 밖에도 CO 환원제의 가능성에 대해서는 많은 연구자들이 동의하여, McCabe와 Wong[41]은 CO가 N<sub>2</sub>O를 제거하기 위한 주 역할인자임을 밝혔고, Cho와 Shanks[42]는 CO-N<sub>2</sub>O 반응의 낮은 비율에도 불구하고 N<sub>2</sub>O는 CO가 Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 존재할 때 좀더 빠르게 전환된다고 보고한 바 있다.

N<sub>2</sub>O 분해에 있어서 앞에 언급된 모든 촉매는 환원제를 사용하더라도 NOx 환원의 경우에서와 같이 과잉 산소가 존재하면 반응이 어려워진다. 반면에 CaO 등 촉매에 의한 산소의 포집효과가 동반되면 촉매의 활성이 회복된다[43-46]. N<sub>2</sub>O는 근본적으로 400~1000 °C의 고온에서 촉매 또는 열분해에 의해 분해될 수 있으나, 고온 운전의 경제성과 비효율성의 문제점들을 가지고 있고 NOx가 공존할 경우 N<sub>2</sub>O의 분해 효율은 급격하게 떨어지므로 N<sub>2</sub>O의 분해를 위해서는 NOx의 제거가 선결 문제로 남아있다[47-49].

한편 국내에서의 N<sub>2</sub>O 분해연구는 지속적인 연구자원이 부족하여 소수의 단계적인 연구만 있었을 뿐 사실상 바탕이 빈약한 상태이고 연구 결과의 실용화 관점에서 보면 더욱 기업의 사업적 환경이 아직 조성되지 않은 것이 사실이다. 그러나 CDM 사업의 성장과 국제적 환경의 영향으로 NOx 배출기준이 더 엄격해질 것이며, 더불어 N<sub>2</sub>O 제거기술에 대한 관심이 높아질 것으로 기대된다. 국내의 기업으로 (주) 휴켄스는 최근 질산공장의 N<sub>2</sub>O 제거시설을 설치해 CDM 사업에서 앞서 가고 있음을 나타냈으나 사용된 기술은 아쉽게도 오스트리아의 한 기업에서 도입한 것이었다.

#### 4. 기술의 적용 및 전망

기후변화의 문제가 심각한 세계적인 관심 대상이 되고 있는 가운데 교토 의정서의 부속서-I 국가들은 직접적인 온실가스 감축에 나서고 있고 중국을 비롯한 개발도상국들로부터 CDM이나 JI 사업 등을 통해 배출권을 대거 구입하고 있다. 세계의 CDM 사업 규모는 2006년 9월까지 23억 달러에 달했고 그 중 N<sub>2</sub>O 거래분은 11%를 차지하였다.

우리나라의 N<sub>2</sub>O 배출량은 2001년도에 420만톤 CO<sub>2</sub>eq로 나타났으나 자동차 배기가스나 질산 및 아디핀산 공장의 배출량만으로 추정해도 이미 상당한 양에 달하고 있어서 많은 부분이 누락된 것이 아닌지 의심이 간다. 이와 더불어 세계 탄소시장의 규모는 2006년 9월까지의 통계로 10억톤에 210억 달러에 달하고 톤당 평균 탄소 가격은 급격히 상승하고 있지만 앞으로 얼마까지 오를지 예측을 불허하는 면이 있다. 이러한 가격 상승추세 속에 2012년에는 한국이 온실가스 규제대상국으로 지정될 가능성이 확실시 되고 있어 앞으로 온실가스의 저감을 위한 노력이 배가될 것이며 N<sub>2</sub>O 분해를 위해서도 합당한 여건이 제공될 것이다. 이와 같이 세계 탄소시장이 급팽창하고 있는 가운데 국내에서 발생하는 N<sub>2</sub>O 제거와 관련하여 기술의 적용범위와 개발 전망 등의 관점에서 언급하고자 한다.

먼저 N<sub>2</sub>O의 배출원은 앞에 서술한 바와 같이 자연 발생원과 인위 발생원으로 나뉘지만 우선 인위적 발생원 중에서 집중적인 N<sub>2</sub>O를 배출하고 있는 Adipic Acid 생산시설과 질산 제조공장은 가장 효율적으로 N<sub>2</sub>O를 제거할 수 있는 대표적인 시설이다. 국내 질산의 생산량은 현재 연간 90만톤을 상회하여 이로써 배출되는 N<sub>2</sub>O의 양은 대략 7500 ton으로 CO<sub>2</sub> 환산 230만 톤에 해당하는 양이고, 아디핀산 생산 능력은 130만톤으로 N<sub>2</sub>O 발생량이 약 3만 5천톤으로 추정되며 열분해처리를 한다 해도 1만톤 정도(CO<sub>2</sub> 환산 300만톤)가 배출된다고 볼 수 있다. 이들은 배출 공정이 확실하고 배출되는 양이 많아 제거효율이 높아질 수 있으나 활성이 좋은 촉매와 공정을 잘 구성하여 높은 분해효율로 적용할 수 있도록 공업적 요소들을 고려할 필요가 있을 것이다.

다음의 고려 사항은 각종 NOx 분해공정으로부터 배출되는 N<sub>2</sub>O의 분해에 관한 문제이다. 화석연료 보일러나 화력발전 및 소각로 등 NOx 처리시설에서 배출되는 N<sub>2</sub>O 양에 대해서는 뚜렷한 자료가 아직 없지만, 자동차공해연구소[8]에서 발표한 바에 의하면 2001년 현재 자동차에서 배출된 N<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub> 환산 230만 톤으로 당시 국내 총 N<sub>2</sub>O 발생량의 절반을 상회하는 것으로 나타났다. AEA 역시 삼원촉매를 장착한 자동차에서 배출되는 N<sub>2</sub>O 양이 장착하지 않은 자동차에서 보다 10배나 많은 N<sub>2</sub>O 발생을 보고하였고[7], 이러한 현상은 일반적인 사실로 인정되고 있다. 자동차 삼원촉매 외에 NOx 분해를 위한 SCR 촉매들에서도 NOx의 불완전 환원상태에서는 다량의 N<sub>2</sub>O가 발생한다. 이렇게 발생하는 N<sub>2</sub>O는 처리되는 NOx 양보다 현저히 적기는 하지만 현재 뚜렷한 자료조차 없을 정도로 이에 대한 대비책이 마련되어 있지 않다. 이렇게 2차적으로 발생하는 N<sub>2</sub>O의 처리는 추가적인 촉매시스템을 설치할 경우 경제성이 현저히 떨어지는 문제점이 있어 N<sub>2</sub>O와 NOx를 동시 처리할 수 있는 촉매시스템 개발이 요구된다. 그러나 NOx가 존재할 경우 N<sub>2</sub>O의 분해에 크게 방해가 되는 것이 보고되고 있으며 특히 산소의 존재에 대해서 활성을 유지하는 촉매시스템 개발이 필요할 것이다.

다음에 고려할 사항은 디젤 차량의 배기가스 중 NOx 분해에 관한 부분이다. 온실가스에 관한 문제는 CO<sub>2</sub>의 배출을 저감시킬 수 있는 연료의 사용과 연비와 출력이 뛰어난 디젤엔진 차량의 증가로 이어지지만 NOx의 처리방법은 아직 확실한 것이 없고 단지 개발단계에 있는 실정이다. 디젤엔진은 특히 높은 공연비를 필요로 하기 때문에 과잉 산소로 인해 NOx 환원 조건이 적절치 않은 단점을 가지고 있다. 이러한 디젤엔진의 배기가스 NOx 처리에 SCR 혹은 환원 분해방법을 채택하게 될 경우 N<sub>2</sub>O 발생이 예측되므로 NOx와 더불어 N<sub>2</sub>O까지 동시 처리 가능한 촉매시스템의 개발이 바람직하다. 요소를 환원제로 사용하는 SCR 반응이나 산소트랩의 방법 등이 많이 연구되고 있지만



2차적으로 발생할 가능성이 있는 N<sub>2</sub>O에 대비하여 완벽한 기술은 되지 못한다. 디젤엔진에 대한 NOx 처리기술이 어려운 이유는 Lean Burn 조건에 의한 과잉 산소의 존재이고 이에 대해 실용적인 기술이 아직 개발 중이기는 하지만 2차적인 N<sub>2</sub>O 발생의 소지를 가지고 있음에 유의할 필요가 있다.

마지막으로 고려할 사안은 열린 공간에서의 발생원 및 자연 발생원의 N<sub>2</sub>O 처리 문제이다. N<sub>2</sub>O의 자연적 발생은 토양 중에 있는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 NH<sub>3</sub> 등 질소원의 탈질 박테리아에 의한 산화과정(Ammonia monooxygenase)이나 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 혹은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 환원과정(Nitrite reductase)에서 발생한다. 또한 해양 등의 수권에서도 탈질균의 작용에 의한 발생이 추정되고 있다. IPCC 보고에 의하면 자연적으로 발생하는 N<sub>2</sub>O 양은 인위적 발생량의 두 배 정도까지 될 수 있으며 인위적 발생원 중에서는 질소비료의 사용에 따른 농지로부터 발생하는 양이 또한 거의 절반에 이르며 삼림과 축산업 등에서 발생하는 N<sub>2</sub>O도 상당량에 이른다. 이러한 비점원적 N<sub>2</sub>O 발생은 사후적인 처리가 어렵고 발생량이 매우 많을 소지가 있기 때문에 특히 인위적 요인 중에서 근원적인 비료의 사용량 등에 철저해질 수 있는 방법을 강구해야 한다.

### 5. 결 언

위에 언급한 여러 가지 자료를 종합해볼 때 현재 우리나라의 N<sub>2</sub>O 발생량은 Table 5에 언급된 수치들과 다소의 차이를 갖고 있음을 예상할 수 있다. 농지와 삼림, 축산 등의 인위적 발생량을 추가하고 해양, 호수, 습지 등 자연발생원들은 물론 그동안의 질산, Adipic Acid 생산 증설 및 자동차 증가율 등을 고려하면 최소한 탄산가스 환산 3000만톤에 이를 것으로 추측될 수 있으며 실제로 적지 않은 양임을 알 수 있다. 또한 이들의 발생 경로가 다양한 만큼 처리기술도 다양하게 발전시켜 나가야 할 것이다.

촉매시스템을 통해 N<sub>2</sub>O를 분해제거하기 위해서는 근본적으로 촉매의 N<sub>2</sub>O 성분에 대한 높은 분해활성이 요구되지만 현장에서 적용되는 과정에서는 반응의 저해 요소인 다양한 Impurity 성분들에 대한 피독성과 환원제의 선택에 따른 SCR 및 NSCR 반응특성의 적용이 매우 중요한 요소이며, 이러한 여건들을 충족할 수 있는 경제적이고 효과적인 분해촉매 시스템과 공정 구성이 필요하다. 이렇게 해서 촉매의 기본 특성을 확립한 후 실제 공정에 적용할 수 있도록 사용 용도와 목적에 따라 Support의 선택, 촉매처리 및 제형화 하는 과정이 필요하다. 이 과정에서 촉매의 활성이 저하되지 않으면서 운전 및 유지 관리에 용이하고 경제성이 높은 High Throughput 성능의 촉매가 제조될 수 있어야 한다. 이러한 기술적 바탕 아래 각종 보일러나 소각로 및 연소공정의 배연가스와 질산 제조공정, 나일론 원료인 아디핀산 공정 및 자동차 삼원촉매의 대체, 더 나아가서 디젤엔진의 4원촉매 등에 이르는 다양한 용도의 촉매시스템 기술을 구축하고 실제 적용 가능한 상업용 촉매분해 시스템이 구현돼야 하는 것이다.

실제적인 온실가스 감축이 적용되는 2008년을 바로 앞두고 기후변화협약에 따른 교토의정서의 부속서-I 국가들에 의한 배출권 확보경쟁이 시작되고 있다. 세계 탄소시장의 규모는 2006년 현재 300억 달러에 이르고 있으며 탄산가스의 톤당 가격도 급격히 상승하면서 평균 20달러 가까이 형성되어 있다. 세계 CDM 사업의 구매 규모도 2006년 현재 50억 달러를 상회하여 2005년 규모의 2배를 넘어섰다. 배출권 확보를 위한 CDM 사업은 CO<sub>2</sub> 저장방법(CCS)이 안전성 문제를 내포하고 있고 영구적 해결방안이 될 수 없는 한 앞으로도 HFC와 N<sub>2</sub>O 등 non-CO<sub>2</sub> 온실가스에 집중될 것이며 대체에너지 개발과 에너

지 효율화 등은 계속해서 추진될 것으로 예측된다. 지금까지 개발도상국으로 분류되어 온실가스 감축대상국에서 제외되었던 우리나라도 2012년에는 감축대상국 지정이 확실시 되고 있어 지금부터 이에 대한 대비책을 마련해야 하는 입장에 있고 새로 창출되는 CDM 등 탄소시장에서의 배출권과 CERs 확보에 주력해야 할 것이다.

### 참 고 문 헌

1. R. E. Dickinson and R. J. Cicerone, *Nature*, **319**, 109 (1986).
2. J. Fenhann, *Technol. Forecasting Soc. Change*, **63**, 313 (2000).
3. M. J. Scott, R. D. Sands, N. J. Rosenberg, and R. C. Izaurralde, *Global Environ. Change*, **12**, 105 (2002).
4. W. C. Troglor, *Coord. Chem. Rev.*, **187**, 303 (1999).
5. IPCC Report (1996).
6. K. Capoor and P. Ambrosi, *State and Trends of the Carbon Market 2007*, World Bank.
7. Options to reduce nitrous oxide emissions (Final Report) AEA Technology Environmental, November (1998).
8. An Investigation of Greenhouse Gas Emission from Automobiles, Motor Vehicle Emission Research Laboratory, National Institute of Environmental Research (2001).
9. KEI. Report RE-06 (2002).
10. F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, and A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.*, **9**, 25 (1996).
11. T. W. Dann, K. H. Schulz, M. Mann, and M. Collings, *Appl. Catal. B: Environ.*, **6**, 1 (1995).
12. D. Tichit, F. Medina, B. Coq, and R. Dutartre, *Appl. Catal. A: Gen.*, **159**, 241 (1997).
13. J. N. Armor, T. A. Braymer, T. S. Farris, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, and C. S. Swamy, *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 397 (1996).
14. S. Kannan, *Appl. Clay Sci.*, **13**, 347 (1998).
15. K. S. Chang, H. Song, Y.-S. Park, and J.-W. Woo, *Appl. Catal. A: Gen.*, **273**, 223 (2004).
16. M. Yoshida, T. Nobukawa, S. Ito, K. Tomishige, and K. Kunimori, *J. Catal.*, **223**, 454 (2004).
17. K. Yamada, S. Kondo, and K. Segawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35**, 227 (2000).
18. A. Satsuma, H. Maeshima, K. Watanabe, K. Suzuki, and T. Hattori, *Catal. Today*, **63**, 347 (2000).
19. T. Nobukawa, M. Yoshida, S. Kameoka, S. Ito, K. Tomishige, and K. Kunimori, *J. Phys. Chem., B*, **108**, 4071 (2004).
20. J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, and J. A. Moulijn, *J. Catal.*, **208**, 211 (2002).
21. R. W. Van den Brink, S. Booneveld, J. R. Pels, D. F. Bakker, and M. J. F. M. Verhaak, *Appl. Catal. B: Environ.*, **32**, 73 (2001).
22. K. Yamada, C. Pophal, and K. Segawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21**, 549 (1998).
23. T. Nobukawa, M. Yoshida, K. Okumura, K. Tomishige, and K. Kunimori, *J. Catal.*, **229**, 374 (2005).
24. T. N. Angelidis and V. Tzitzios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **41**, 357 (2003).
25. R. Drago, K. Jurczyk, and N. Kob, *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 69 (1997).
26. S. Kannan, *Appl. Clay Sci.*, **13**, 347 (1998).
27. S. Kannan and C. Swamy, *Appl. Catal. B: Environ.*, **3**, 109

- (1994).
28. Principal Statistics of Resources and Energy, Ministry of Commerce Industry and Energy (2006).
  29. K. S. CHang, H.-J. Lee, Y.-S. Park, and J.-W. Woo, *Appl. Catal. A, Gen.*, **309**, 129 (2006).
  30. G. Delahay, M. Mauvezin, A. Guzman-Vargas, and B. Coq, *Catal. Commun.*, **3**, 385 (2002).
  31. M. N. Debbagh Bouttarbouch, J. M. Garcia Cortes, M. Soussi El Begrani, C. Salinas Martinez de Lecea, and J. Perez-Ramirez, *Appl. Catal. B: Environ.*, **54**, 115 (2004).
  32. J. Perez-Ramirez, M. Santhosh Kumar, and A. Bruckner, *J. Catal.*, **223**, 13 (2004).
  33. T. N. Angelidis and V. Tzitzios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **41**, 357 (2003).
  34. P. Granger, L. Delannoy, J. J. Lecomte, C. Dathy, H. Praliaud, L. Leclercq, and G. Leclercq, *J. Catal.*, **207**, 202 (2002).
  35. A. Martinez-Arias, A. B. Hungria, M. Fernandez-Garcia, A. Iglecias-Juez, J. A. Anderson, and J. C. Conesa, *J. Catal.*, **221**, 85 (2004).
  36. H. Dandl and G. Emig, *Appl. Catal. A: Gen.*, **168**, 261 (1998).
  37. T. Moroz, L. Razvoroinova, T. Grigorieva, and M. Mazurov, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 29 (2001).
  38. K. Doi, Y. Y. Wu, R. Takeda, A. Matsunami, N. Arai, T. Tagawa, and S. Goto, *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 43 (2001).
  39. S. Tanaka, K. Yuzaki, S. Ito, S. Kameoka, and K. Kunimori, *J. Catal.*, **200**, 203 (2001).
  40. K. Nobukawa, S. Tanaka, S. Ito, K. Tomishige, S. Kameoka, and K. Kunimori, *Catal. Lett.*, **83**, 5 (2002).
  41. R. W. McCabe and C. Wong, *J. Catal.*, **121**, 422 (1990).
  42. B. K. Cho and B. H. Shanks, General Motors Research Laboratories Research Report PC-421, March (1998).
  43. Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, L21 (1992).
  44. M. Tabata, H. Hamada, H. Kindaichi, Y. Sasaki, and T. Ito, *Chem. Express*, **7**, 77 (1992).
  45. Y. Chang, J. G. McCarty, and E. D. Wachsman, *Appl. Catal. B: Environ.*, **6**, 21 (1995).
  46. H. Muramatsu, H. Mascarenhas, and H. M. C. Andrade, *Appl. Catal. B: Environ.*, **18**, 223 (1998).
  47. G. I. Golodets, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **15**, 200 (1995).
  48. E. R. S. Winter, *J. Catal.*, **34**, 431 (1974).
  49. X. Zhang, A. A. Walters, and M. A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.*, **4**, 237 (1994).