

아디픽산 제조공정으로부터 발생하는 N₂O에 대한 배출제어기술

김 문 현*

대구대학교 환경공학과

(2011년 3월 18일 접수; 2011년 4월 11일 수정; 2011년 4월 22일 채택)

Emission Control Technologies for N₂O from Adipic Acid Production Plants

Moon Hyeon Kim*

Department of Environmental Engineering, Daegu University 15, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 18 March, 2011; revised 11 April, 2011; accepted 22 April, 2011)

Abstract

Nitrous oxide (N₂O) is one of six greenhouse gases listed up in the Kyoto Protocol, and it effects a strong global warming because of its much greater global warming potential (GWP), by 310 times over a 100-year time horizon, than CO₂. Although such N₂O emissions from both natural and anthropogenic sources occur, the latter can be controlled using suitable abatement technologies, depending on them, to reduce N₂O below acceptable or feasible levels. This paper has extensively reviewed the anthropogenic N₂O emission sources and their related compositions, and the state-of-the-art non-catalytic and catalytic technologies of the emissions controls available currently to representative, large N₂O emission sources, such as adipic acid production plants. Challengeable approaches to this source are discussed to promote establishment of advanced N₂O emission control technologies.

Key Words : Nitrous oxide (N₂O), Global warming, Anthropogenic sources, Adipic acid, Catalytic emission controls

1. 서론

아산화질소(N₂O)는 독성이 없고, 대도시의 대기 내에서 일어나는 광화학스모그반응과는 무관하기 때문에 대기오염물질에 포함시키지는 않고 있으며 우리나라를 포함해 미국, 유럽연합 등의 선진국에서도 이에 대한 배출허용기준과 같은 법적 규제제도는 실행되지 않고 있다(Yang과 Kim, 2006). 유엔기후변화 협약의 부속의정서인 교토의정서(Kyoto Protocol)에

는 지구온난화를 방지하기 위해 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₆)로 이루어진 6종류의 온실가스 감축 등에 관한 이행지침들을 상세히 규정하였는데, 선진국들은 Phase I(2008~2012년) 기간에 온실가스 배출량을 1990년 대비 평균 5.2%를 의무적으로 감축해야 한다(Wigley, 1998; UN, 1998). 2002년 11월 8일에 비준한 우리나라는 1997년 교토의정서 채택 당시에 개도국으로 분류되어 Phase I(2008~2012)에서는 온실가스 의무감축량을 면제 받았으나, Phase II(2013~2018년)에서는 그 대상국에 포함될 가능성이 높다(Kim, 2008).

교토의정서 발효에 따라 N₂O도 감축대상 온실가스

*Corresponding author : Moon Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6693
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

에 포함되었고, CO₂의 지구온난화지수(global warming potential, GWP)가 1인데 반하여 N₂O의 GWP 값은 310이므로, 동일한 농도 수준에서 N₂O가 지구온난화에 기여하는 정도는 CO₂의 310배에 해당한다. 따라서, 이와 같이 매우 높은 GWP 값을 갖는 N₂O에 대한 저감기술개발이 요구되고 있다. N₂O는 자연적 발생원들로부터 대량으로 배출되는 특징을 갖는다 할지라도, 화학산업, 연소시설, 하·폐수처리시설, 자동차 등의 인위적 배출원으로부터 발생하는 양도 상당 부분을 차지한다(Kapteijn 등, 1996; Yang과 Kim, 2006). 본 논고에서는 상기와 같은 주요 인위적인 배출원들로부터 발생하는 N₂O의 지구온난화 효과와 배출특성을 다루고, 특히 대규모 고정 배출원인 아디픽산(adipic acid) 제조 플랜트들로부터 배출되는 N₂O의 생성 메카니즘과 이의 배출저감을 위한 배출제어기술(emission control technology, ECT)에 관한 연구동향을 다루고자 한다.

2. 자료 및 방법

본 연구에서는 지금까지 보고된 문헌들을 중심으로, 상기의 주요 논제들을 살펴보고 아디픽산 제조 플랜트에 적용되고 있는 기존의 N₂O 배출제어기술들의 현황과 문제점들을 분석하고자 한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지구온난화에 미치는 N₂O의 영향

지구적 차원에서 지구온난화 문제에 대응하기 위한 국제적인 노력의 일환으로 유엔기후변화협약이 채택되었으며, 그 부속 합의서인 교토의정서가 2005년 2월 16일 발효되었고, 여기에는 상기의 6 종류 기체를 온실가스로 규정하고 있다(UN, 1998). IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)의 조사에 따르면, N₂O는 매우 안정하여 대기 중에서 약 120~150년 동안 체류할 수 있고, 지구온난화지수는 CO₂의 310배(Table 1)로 지구온난화 유발효과가 매우 큰 온실가스이다(IPCC, 2001). N₂O의 GWP 값이 310이라는 의미는 주요 인위적인 배출원들로부터 발생하는 N₂O를 1톤 제거 또는 억제할 경우 이는 CO₂

를 310톤 저감하는 것과 동일하다는 것을 뜻한다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 6 종류의 온실가스 중에 N₂O가 차지하는 비중을 CO₂로 환산할 경우, 9% 정도에 지나지 않음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고, 주요 대규모 고정원들로부터 배출되는 N₂O의 효과적인 배출제어기술 개발에 관심을 갖는 것은 앞서 언급하였듯이 GWP 값이 310이므로 CO₂ 환산 저감효과가 매우 크기 때문이다.

Table 1. GWPs and CO₂-equivalent emissions of greenhouse gases (IPCC, 2001)

Greenhouse gas	GWP ^a	CO ₂ -equivalent emissions (%)
CO ₂	1	81
CH ₄	21	7
N ₂ O	310	9
HFCs	1,300	x ^b
PFCs	7,000	x ^b
SF ₆	23,900	x ^b

Note. HFCs: hydrofluorocarbons; PFCs: perfluorocarbons.

^a For a 100-year time horizon.

^b 3% for all halogenated compounds including the HFCs, PFCs and SF₆.

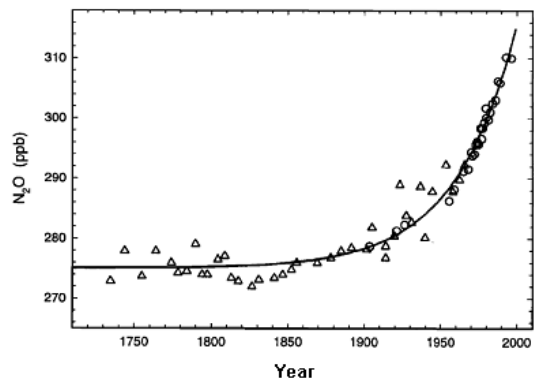


Fig. 1. A modeled tropospheric N₂O concentration overlying previous data (Rahn and Wahlen, 2000). Symbols: (△) south polar ice (Machida et al., 1995; and (○) south polar firm (Battle et al., 1996).

대기 내에 존재하는 N₂O의 농도는 CO₂에 비해 매우 낮은 수준이지만, Fig. 1에서 보듯이 본격적인 산업혁명시대 이후(1900년)부터 대기 내의 N₂O 농도는 가

파르게 증가하여 2000년 이후에는 315 ppb를 넘어섰다. 이러한 대기 내 N₂O 농도를 CO₂ 농도로 환산하면 약 98 ppm CO₂-eq에 해당하고, 이는 대기 내에서 현재의 순수 CO₂ 농도에 98 ppm이 더해진 온실효과를 파생시키는 것을 의미한다.

3.2. N₂O의 배출원 및 배출원별 배기가스 특성

상술했듯이, N₂O는 CO₂에 비해 310배의 GWP 값을 갖기 때문에, 이의 주요 배출원들을 파악하는 것은 효율적인 배출감축 방안 수립 측면에서 매우 중요하다. Table 2에 주어졌듯이, N₂O의 연간 총배출량 (20 Mt/y) 중 토양, 해양, 대기 화학반응 등으로부터 기인하는 자연적인 배출량이 총배출량의 65%를 점유하고, 사람의 경제활동 등으로 인한 인위적인 배출량은 35%이다(Kaptein 등, 1996; Perez-Ramirez 등, 2003). 자연적인 배출원은 토양 및 해양으로부터의 배출이 대부분을 차지하는데, 주로 이들 내에서의 미생물 활동으로 인해 발생된다.

Table 2. Global N₂O emissions (Perez-Ramirez et al., 2003)

Source	Emission amounts (Mt/y)
Natural	ca. 13
Soils	10
Oceans	2.9
Atmospheric chemistry	0.2
Anthropogenic	ca. 7
Agriculture ^a	3.5
Nitric acid production	0.4
Adipic acid production	0.1
Fossil-fuel combustion ^b	0.6~1.4
Biomass combustion	1.0
Sewage treatment	1.5
Total	ca. 20

Note. Mt: megatonne.

^a Including fertilizers.

^b For both stationary and mobile sources.

인위적인 배출원들 중에서 비료살포 등을 포함하는 농업활동으로부터 배출되는 N₂O의 양이 인위적인

배출량에서 50%이고, 질산 제조공정, 아디픽산 제조공정, 화석연료 연소, 바이오매스 연소, 하수처리 등에서 배출량이 나머지 50%를 차지한다(Table 2). 이 중에서 농업활동, 바이오매스 연소, 하수처리의 경우에는 N₂O 배출제어를 위한 기술적용이 현실적으로 어렵기 때문에 고려할 대상은 아니다. 질산 제조공정, 아디픽산 제조공정, 화석연료 연소공정 등과 같은 N₂O 배출원들은 효과적인 배출제어기술을 적용할 수 있고, 현재 이를 위한 다양한 기술들이 활발하게 연구·개발되고 있다.

상술한 대표적인 대규모 및 중·소규모 배출원들에서 배출되는 N₂O의 농도 수준은 발생원들의 특성에 따라 매우 상이한 배기가스 조성을 나타낸다(Yang과 Kim, 2006; Kaptein 등, 1996). 질산 제조, 아디픽산 제조 시설과 같은 고정원 뿐만 아니라 가솔린 자동차와 같은 이동원을 포함하는 다양한 배출원들로부터 배출되는 배기가스 내에 존재하는 N₂O 농도 수준은 Table 3에 주어져 있다.

가장 대표적인 대규모 N₂O 배출원인 질산 제조 플랜트에서의 배출 stream은 두 종류로 나눌 수 있는데, NH₃ 산화반응을 위한 Pt-Rh gauze 반응기 바로 하단(질산제조를 위한 흡수탑으로 들어가기 전)과 흡수탑 바로 하단이다. 후자의 경우에도 gas expander 전단이나 후단이나에 따라 배기가스의 조성이 달라질 수 있는데, 이에 대한 구체적인 내용은 여기에서 다루지 않을 예정이다. 통상, 전자를 “process-gas”, 후자를 “tail-gas”라고 지칭하는데(Hevia와 Perez-Ramirez, 2008; Perez-Ramirez 등, 2003), Table 3에서 보듯이, 이들의 stream 조성들은 커다란 차이점을 갖는다. Process-gas는 흡수탑을 통과하기 전이므로 NH₃ 산화반응에 의해 생성된 NO_x의 농도가 95~97%이고, NH₃ 산화반응 동안에 부반응으로 생성된 N₂O가 1.5~2.5% 정도 포함되어 있다. 따라서, process-gas 내에 포함된 N₂O를 제거할 수 있는 촉매개발에 초점을 둔다면, 이처럼 % 수준의 N₂O 제거에 효과적이고, 촉매로서 요구되는 물성들 중에 고온에서의 열안정성(thermal stability)을 최우선적으로 고려하여야 한다. Tail-gas의 경우에는 300~3,500 ppm의 N₂O가 배기가스 내에 포함되어 있으며, 이 외에도 흡수탑에서 H₂O에 의해 미처 흡수되지 않은 100~3,500 ppm의 NO_x가 공존하

Table 3. Typical compositions of N₂O-containing flue gases

Source	N ₂ O (ppm)	NO _x (ppm)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	CO (ppm)	SO ₂ (ppm)	Ref.
Nitric acid ^a	1.5~2.5 ^b	95~97 ^b	-	-	-	-	Perez-Ramirez et al., 2003; Ruzsak et al., 2008
Nitric acid ^c	300~3,500	100~3,500 ^d	2~4	0.3~3	-	-	Blanco et al., 1993; Choe et al., 1993
Adipic acid	7~50 ^b	3,000~7,000	4~15	2~5	200~400	-	EFMA, 2000; Ovchinnikova et al., 2009); Reimer et al., 1994
TWCs	0~1,000 ^e	0~2,000	0~0.1	10	0~4,000	20~100	de Soete, 1993; Odaka et al., 2000
FBCs	50~600 ^f	50~500	2~10	10	10~1,000	< 2,000	Dann et al., 1995; de Soete, 1993; Wojtowicz et al., 1993
Waste incineration	0~600	-	-	-	-	-	Gutierrez et al., 2005; Winter et al., 1999
NSCR	30~150	-	-	-	-	-	de Soete, 1993
Glyoxylic acid	85 ^b	-	-	-	-	-	Neveu et al., 1999
Glyoxal	5~10 ^b	1,000	-	3	-	-	Hamon and Janssens, 2001

Note. “-”: no data or not applicable; NO_x: NO + NO₂; TWCs: three-way catalysts; FBCs: fluidized-bed combustions; NSCR: non-selective catalytic reduction.

^a At process-gases.

^b In %.

^c At tail-gases.

^d NO₂/NO ratios near 1.

^e Depend on usage hours and air-to-fuel ratios (AFR).

^f Depend on combustion temperatures and fuels employed.

므로(Table 3), 촉매설계 과정에서 이를 동시에 제거할 수 있거나 이의 영향을 최소화할 수 있는 방안이 요구되고 있다. 또한 tail-gas 내에는 2~4%의 O₂ 및 0.3~3%의 H₂O가 함유되어 있기 때문에 이들에 대한 내구성을 반영하여야 할 것이다.

대표적인 대규모 N₂O 고정 배출원의 또 다른 예로는 아디픽산 제조 플랜트를 들 수 있다. Table 3에 주어졌듯이, 아디픽산 제조공정으로부터 배출되는 배기가스 내에는 7~50%의 N₂O가 포함되어 있다(EFMA, 2000; Kapteijin 등, 1996; Perez-Ramirez 등, 2002). 이러한 고농도의 N₂O 외에, 3,000~7,000 ppm 정도의 NO_x가 공존함과 동시에 4~15%의 O₂, 2~5%의 H₂O, 200~400 ppm의 CO도 같이 존재한다(Table 3). 촉매분해반응(catalytic decomposition)이나 어떤 환원제를 이용하여 환원시키는 반응(catalytic reduction)을 통해 N₂O를 제거하고자 할 때에 상기와 같은 고농도의 N₂O 함유 배기가스를 그대로 촉매층에 도입하거나 적정수 수준(일반적으로 10% 이하)으로 희석시킬 수 있다(Neveu 등, 1999). 현재 상용촉매공정들은 대부분 고온의 촉매상에서 고농도의 N₂O를 분해시키는

기술을 적용하고 있는데, 이와 관련된 구체적인 내용들은 아래에서 다루게 될 것이다. 아디픽산 플랜트로부터 배출되는 N₂O를 효과적으로 제거하기 위한 촉매는 deN₂O 촉매활성 외에 상술한 바와 같은 공존 배기가스 성분들에 의한 영향을 최소화하거나 이들의 일부를 동시에 제거할 수 있어야 한다.

상기의 대표적 대규모 배출원 외에도, 다양한 N₂O 발생원들이 알려져 있다(Table 3). 가솔린 자동차 배기가스에 함유된 NO_x, CO, HCs 등을 배출허용기준 이하로 제거하기 위하여 Pt, Pd, Rh을 주성분으로 사용하는 삼원촉매장치(three-way catalytic convertor, TWC)가 널리 적용되고 있는데, TWC의 사용시간, 엔진의 공연비(air-to-fuel ratio, AFR) 등에 의존적이라고 할지라도 1,000 ppm 정도까지 N₂O가 배출될 수 있는 것으로 보고되었고(de Soete, 1993), 특히 배기가스에서 관찰되는 N₂O의 수준은 TWC의 수명에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다(Odaka 등, 2000). 유동층 연소시설, 폐기물 소각장 등에서는 600 ppm 정도까지 N₂O가 발생할 수 있으며, 고정원에서 배출되는 NO_x를 제거하기 위한 여러 기술들 중의 하나

인 비선택적촉매환원(non-selective catalytic reduction, NSCR) 기술을 적용하는 탈질공정에서도 30~150 ppm의 N₂O가 배출될 수 있다. 화력발전소, 도시 쓰레기 소각장 등에서 배출되는 NO_x를 제거하기 위한 상용 탈질설비들에서는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매상에서 NH₃를 환원제로 사용하는 선택적촉매환원법(selective catalytic reduction, SCR)을 가장 널리 사용하고 있는데, 이러한 상용 SCR 탈질촉매공정들에서도 반응온도에 따라 달라질 수 있다 할지라도 100~200 ppm의 N₂O가 생성될 수 있음이 최근 보고되었다(Kim과 Ham, 2010). 제약산업, 농약산업 등에서 핵심적인 중간체로 널리 사용되는 glyoxylic acid의 합성공정에서 발생하는 N₂O의 농도는 85%에까지 이를 수 있고, 또 다른 중간체인 glyoxal의 합성공정에서는 5~10%의 N₂O가 배출되는 것으로 알려져 있다(Table 3).

3.3. 아디픽산 제조공정에 대한 N₂O 배출계수 및 배출량 전망

상술한 바와 같이, CO₂에 비해 310배의 GWP 값을 갖는 N₂O의 인위적인 배출원들의 종류 및 그들의 배기가스 특성은 매우 다양하다. 이들 중에서 특히 상대적으로 N₂O 배출량이 매우 큰 대규모 고정원에 해당하는 아디픽산 및 질산 제조 플랜트로부터의 N₂O 배출저감을 위한 여러 기술들이 연구되어왔는데, 그 주된 이유는 연소시설, 폐기물 소각장, 가솔린 자동차 등에 비해 배출원의 숫자는 훨씬 적음에도 불구하고 아디픽산 및 질산 제조 플랜트로부터 배출되는 N₂O 농도가 매우 높기 때문이다(Table 3).

아디픽산은 나일론, 엔지니어링 플라스틱, 저온 합성윤활유, 합성섬유, 도료, 폴리우레탄수지 등의 원료로 널리 사용되고 있다(EPA, 2006). 아디픽산은 일반적으로 2 단계의 합성공정으로 얻어지는데, Fig 2에 주어져 있듯이, 아디픽산을 제조하기 위해서는 먼저 벤젠으로부터 출발하여 페놀, 싸이클로헥산, 싸이클로헥신들 중 하나를 합성한 다음 싸이클로헥사논이나 싸이클로헥산올을 제조한다. 이들이 혼합된 상태에서 또는 싸이클로헥산올만을 질산과 반응시킴으로써 아디픽산을 합성한다. 이때 원하는 아디픽산 외에도 % 수준의 N₂O와 ppm 수준의 NO_x가 같이 생성되므로 아디픽산 제조 플랜트로부터 배출되는 배기가스에는 이들이 함께 존재하게 된다(Ovchinnikova 등, 2009).

싸이클로헥산올을 질산과 반응시켜 아디픽산을 합성하는 방법이 현대적인 플랜트들에서는 가장 널리 사용되고 있는데, 이러한 제조공정을 통해 아디픽산을 합성할 때에 생산되는 아디픽산의 몰수와 동일한 양의 N₂O가 발생하게 되므로 아디픽산 합성공정에서 배출되는 N₂O의 농도는 거의 50%에 이를 정도로 매우 높다(Table 3). 또한, 싸이클로헥사논 또는 싸이클로헥산올을 질산으로 산화시키는 과정에서 상대적으로 소량의 NO와 NO₂가 발생하기 때문에 아디픽산 제조 플랜트의 배기가스에는 이들도 공존한다(Fig. 2, Table 3).

아디픽산 제조공정으로부터 대량의 N₂O가 배출된다는 사실은 Table 4에 수록된 N₂O 배출계수(emission factor)를 통해서도 알 수 있다. 액상산화제로 질산을 사용하는 아디픽산 제조 플랜트는 300 kg/ton의 N₂O 배출계수를 갖는 것으로 보고되었고(Thiemens와

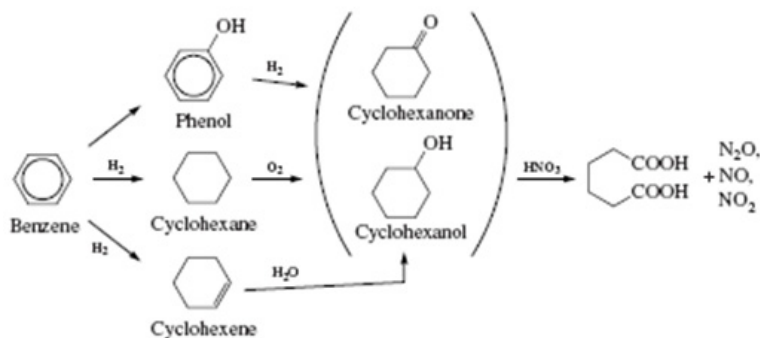


Fig. 2. Industrial methods for producing adipic acid (Ovchinnikova et al., 2009).

Trogler, 1991), 그 후 이것은 IPCC의 가이드라인으로 채택되었다. 이러한 배출계수 값은 생산되는 아디픽산 톤당 93 톤의 CO₂-eq가 발생된다는 것을 뜻하므로, 아디픽산 제조공정은 엄청난 양의 온실가스를 배출하는 대규모 고정원으로 볼 수 있다(Table 4).

Table 4. An IPCC emission factor of N₂O from adipic acid production

Emission factor (kg N ₂ O/ton adipic acid produced)	Equivalent CO ₂ emissions (ton/ton adipic acid produced)
300 ^a	93

Note. IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change.

^a With an uncertainty of ±10% (IPCC, 2000).

아디픽산 생산 플랜트들은 세계 여러 나라에 산재해 있고, 나라별 생산량에 있어서 현저한 차이를 갖는다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 세계 총생산량 중 35.5%는 미국에서 공급되고 있으며, 독일과 프랑스가 각각 14.4 및 11.3%를 차지한다. 우리나라는 세계 6위의 생산시설을 갖추고 있으며, 총생산량에서 4.8%를 차지하고 있다. 시장에 공급되는 아디픽산의 70% 이상은 엔지니어링 플라스틱의 원료인 나일론-6,6을 생산하는 데에 사용되고 있으며(EPA, 2006), 이 플라스틱의 꾸준한 수요증가로 인해 아디픽산의 생산량도 계속 증가할 것으로 전망된다.

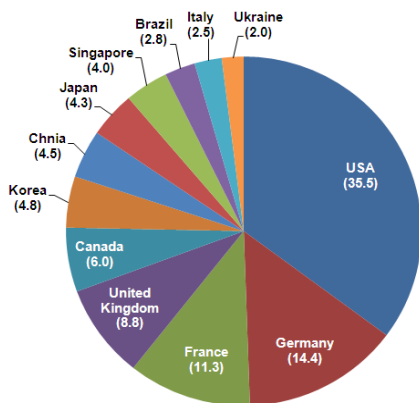


Fig. 3. Global capacity of adipic acid production in 2003. The world total was 2.82 Mt annually (EPA, 2006).

Table 4에 주어진 아디픽산 제조 플랜트에 적용되는 IPCC N₂O 배출계수와 전 세계에 산재해 있는 제조 플랜트들의 생산량을 바탕으로 이들 아디픽산 제조 플랜트들로부터 발생하는 연간 N₂O 총배출량을 파악할 수 있고, 이것을 N₂O의 GWP 값을 기준으로 환산 CO₂(CO₂-eq) 배출량으로 나타내면 아디픽산 제조공정으로부터 배출되는 N₂O에 의해 추가되는 CO₂ 증가량을 파악할 수 있다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 아디픽산 제조 플랜트로부터 배출되는 N₂O 배출량은 2000년 51.4 CO₂-eq Mt 이었던 것이 2010년에는 57.8, 2020년에는 63.5 CO₂-eq Mt으로 증가할 것으로 조사되었다(EPA, 2006). 즉, 대표적인 대규모 고정원인 아디픽산 제조공정으로부터의 N₂O를 효과적으로 저감할 수 있는 배출제어기술(촉매이용 및 비촉매 기술)을 적용함으로써 산업적으로 경제성을 확보할 수 있는 수준인 90% 이상의 N₂O 배출저감을 달성한다면 대기 내 CO₂ 증가를 억제하는 효과를 기대할 수 있고, 이렇게 얻어진 N₂O 감축분에 해당하는 양만큼의 CO₂ 배출거래권을 확보할 수 있다.

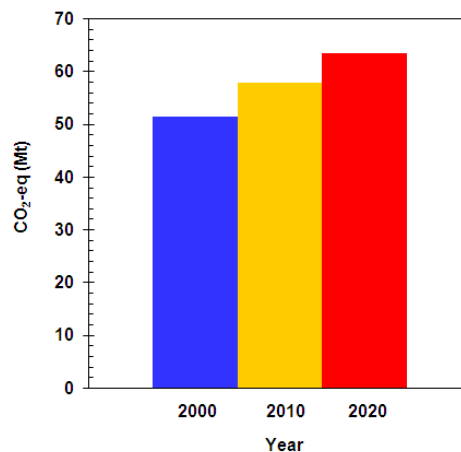


Fig. 4. Global N₂O emissions from adipic acid production plants in 2000-2020 (EPA, 2006).

3.4. 아디픽산 제조플랜트용 N₂O 배출제어기술

아디픽산 제조공정으로부터 대량으로 배출되는 N₂O를 저감하기 위한 deN₂O 기술은 크게 촉매를 사

용하지 않는 배출제어기술(non-catalytic ECT, NCECT)과 촉매를 사용하는 배출제어기술(catalytic ECT, CECT)로 분류할 수 있는데, 기술적, 경제적, 산업적 측면에서 각각의 장·단점이 있고, 또한 달성할 수 있는 deN₂O 효율 수준에서도 차이가 있다. 아래에서는 대표적인 대규모 N₂O 배출 고정원에 해당하는 아디픽산 제조 플랜트에 적용되고 있는 NCECT 및 CECT의 기술적 특징과 주요 문제점들을 알아보려고 한다.

3.4.1. N₂O 배출제어를 위한 비촉매기술

아디픽산 제조 플랜트에 적용되는 deN₂O 전략의 핵심은 NCECT 또는 CECT을 바탕으로 N₂O를 제거하는 데에 초점을 두어왔으나, 배기가스 내에 함유된 N₂O는 25~50%에 이르는 매우 높은 농도이기 때문에 (Table 3), 최근에는 이를 아디픽산 또는 질산 제조공정 등으로 재순환(recycle)하거나 다른 유용 화학중간체 합성에 필요한 산화제로 이용(utilization)하는 기술들이 활발히 연구되고 있다. Table 5는 NCECT로 상업화된 대표적인 재순환, 이용 및 열분해법(thermal decomposition)과 관련된 각 기술의 특징, deN₂O 효율, 공정개요, 취약성 등을 나타내고 있다.

N₂O를 아디픽산 제조공정으로 재순환하는 재이용 기술(reuse technology)은 미국의 Solutia에서 2002년 세계 최초로 상용화한 공정으로, 여기에서 고농도의 N₂O는 아디픽산 제조공정의 출발물질인 벤젠을 폐놀

로 산화시키는 산화제로 활용하기 위해 재순환된다 (McGhee, 1998; Panov 등, 1998). 다음 단계에서 이렇게 산화된 폐놀은 수소화반응(hydrogenation)을 거쳐 싸이클로헥사논으로 되고, 이것은 질산에 의해 산화되어 아디픽산과 N₂O를 생성하고 이때의 N₂O는 상술한 바와 같이 다시 폐놀을 산화하는 첫 번째 단계로 재순환된다. Table 5에 주어져 있듯이, 이러한 재순환 기술은 배기가스 내의 N₂O를 90~98% 정도까지 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(IPCC, 2000).

고농도의 N₂O를 질산 제조공정으로 재순환하는 공정은 프랑스의 Alsa-Chemie에 의해 개발되었는데, 2 단계 공정으로 구성되어 있다. N₂O는 고온에서 불안정하기 때문에 반응 (1)에 의해 NO로 전환된다.

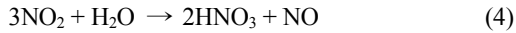


이때 일부의 N₂O는 반응 (2)의 직접분해(direct decomposition)에 의해 N₂와 O₂로 되기도 한다. 두 번째 단계에서는 양론비의 O₂를 공급하면서 냉각을 통해 반응 (1)에서 생성된 NO를 NO₂로 산화시키고(반응 (3)), 이것을 기존의 질산 제조공정에 위치한 흡수탑 전단으로 보내 물에 흡수시킴으로써 질산을 제조한다(반응 (4)).

Table 5. NCECTs for N₂O from adipic acid production plants

Technology	DeN ₂ O efficiency (%)	Process descriptions	Developed or used by:
Recycle to adipic acid	90~98	· Use of N ₂ O in off-gases as an oxidant to produce phenol from benzene	Solutia
Recycle to nitric acid	98~99.9	· Transformation of N ₂ O in off-gases into HNO ₃ and its recycling to the existing adipic acid synthesis process · High temperatures (1,200~1,500°C) to burn of N ₂ O in off-gases to produce NO as a starting material of HNO ₃ production · Requirement of hot steam	Alsa-Chemie ^a
Utilization	> 98	· Use of N ₂ O in off-gases as an oxidant to synthesize cyclododecanone	BASF
Thermal decomposition	> 98	· Very high temperatures (850~1,500°C) · Additional fuels, normally CH ₄ (500 m ³ /ton N ₂ O to be removed) · Additional CO ₂ emissions	Asahi, Bayer, DuPont, Rodia, Solutia

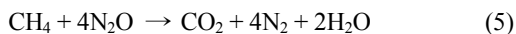
^a A subsidiary of Rhodia.



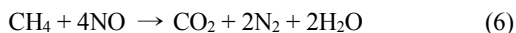
상기의 재이용기술을 기존의 아디픽산 제조 플랜트에 적용할 경우, 배기가스로부터 N_2O 를 98~99.9% 제거할 수 있는 것으로 보고되었다(IPCC, 2000). Table 5에서 설명되었듯이, 이 기술의 주요 단점은 배기가스에 함유된 고농도의 N_2O 를 반응 (1)에 의해 NO 로 전환하기 위해 1,200~1,500°C와 같은 매우 높은 반응온도가 요구된다는 것이다.

최근 BASF에서는 아디픽산 제조 플랜트로부터 배출되는 고농도의 N_2O 를 폴리아미드-12(polyamide-12, 일반적으로 nylon-6,12로 알려짐)의 중간원료인 cyclododecanone 합성을 위한 산화제로 이용하는 기술을 개발하였고(Teles 등, 2005), 2006년 독일 Ludwigshafen에 소재한 Verbund 단지에 상업 생산설비를 건설하기 시작하여 2009년부터 해당 중간체를 생산하고 있다(BASF, 2009). 이 기술의 핵심은 아디픽산 제조 플랜트로부터 발생하는 고농도의 N_2O 를 pressure-swing 흡수법을 통해 배기가스로부터 분리해 낸 후, 이를 산화제로 활용하여 액상산화법으로 출발물질인 cyclododecatriene(또는 cyclododecene)를 cyclododecanone로 전환시키는 것이며, 이를 통해 98% 이상의 N_2O 를 저감할 수 있다(IPCC, 2000).

열분해법은 비용적인 측면에서 현재까지 가장 널리 사용되고 있는데, 천연가스를 연료로 하는 고온(850~1,500°C)의 화염 내에서 배출되는 N_2O 를 N_2 와 O_2 로 환원시키는 원리를 적용하고 있다(반응 (5)).



이 기술을 적용할 경우, N_2O 외에 배기가스 내에 함께 공존하는 3,000~7,000 ppm의 NO_x 도 아래의 반응(6)에 의해 부가적으로 제거될 수 있다.



또한, 위에서 언급된 바와 같이 매우 고온이기 때문에 반응 (5)에 의한 제거반응 외에 아래의 반응 (7) 및 (8)에 의해 N_2O 가 분해되는 부가적인 효과도 있다.

상술한 열분해법은 아디픽산 제조 플랜트로부터 배출되는 배기가스 내의 N_2O 를 98% 이상 제거할 수 있으며(IPCC, 2000), 공정의 단순성과 낮은 투자비 때문에 세계의 주요 아디픽산 제조사들에 의해 사용되고 있다(Table 5). 이 기술은 기본적으로 상기와 같은 고온을 요구하기 때문에, 이를 달성하기 위해서는 많은 양의 천연가스를 필요로 하는데, Table 5에 주어져 있듯이 대략 제거하고자 하는 N_2O 톤당 500 m^3 의 CH_4 가 소요되므로 운영비의 상승을 초래하고(Ovchinnikova 등, 2009), 또 다른 온실가스인 CO_2 를 다량으로 발생시키는 기술적 취약성을 갖고 있다.

3.4.2. N_2O 배출제어를 위한 촉매기술

앞서 기술하였듯이, 아디픽산 제조 플랜트로부터 배출되는 N_2O 의 농도는 50% 정도까지 될 수 있고 동시에 배기가스 내에는 NO_x , H_2O , O_2 및 CO 가 존재하므로(Table 3), 이를 촉매분해법으로 처리하기 위해서는 이들의 영향을 염두에 두어야 한다.

N_2O 분해반응 그 자체가 매우 심한 발열반응이기 때문에(Centi 등, 2000; Neveu 등, 1999; Perez-Ramirez 등, 2002), 상기와 같은 고농도의 N_2O 를 포함하는 배기가스 조건에서 촉매분해법을 적용할 경우 촉매층의 온도를 심하게 상승시킬 수 있다. Perez-Ramirez 등(2002)에 의해 보고된 바에 의하면, 35%의 N_2O 를 포함하는 배기가스의 경우, N_2O 분해반응으로부터 발생하는 반응열 때문에 단열온도 기준으로 665°C까지 증가할 수 있다. 따라서, 이러한 조건에 부합되는 물리화학적인 특성을 갖는 촉매개발이 요구되고 있다.

Table 6에는 아디픽산 제조 플랜트로부터 배출되는 고농도의 N_2O 제거반응에 적용하기에 적합한 촉매로서의 요구조건들과 고려사항들이 적시되어 있다. 적용되는 촉매분해공정에 따라 달라지지만, 아디픽산 제조 플랜트의 tail-gas 온도는 대략 400~650°C 영역에 있으므로, 촉매 그 자체의 활성은 크게 문제되지 않고, 촉매활성의 안정성이 매우 중요하다. N_2O 분해반응에 있어서 이러한 촉매활성의 안정성은 고온에서 활성성분으로 사용되는 금속 또는 금속 산화물이 갖

Table 6. Catalytic decomposition of N₂O from adipic acid production plants

DeN ₂ O efficiency (%)	Requirements/Considerations	Developed or used by:
90~95	<ul style="list-style-type: none"> · Use of metal-zeolites and metal oxides (i.e., noble metals, precious metals) · High temperatures (300~620°C)^a · High hydrothermal stability in the presence of H₂O · High stability and activity in the presence of O₂ · Low hydraulic resistance to catalyst bed 	BASF, Bayer, DuPont, Asahi, UOP, Rodia, Solutia

^a Depend strongly on decomposition process used.

는 sintering에 대한 내구성에 의해 좌우되므로, 이러한 특성이 우선적으로 확보되어야 한다. 또한 고온에서 0.3~3%의 H₂O가 공존하기 때문에 강한 수열안정성(hydrothermal stability)이 요구될 뿐만 아니라, 4~15% 정도 존재하는 O₂에 대한 내구성도 고려되어야 한다. 상술한 요소들이 충분히 반영된 상용촉매공정을 적용할 때에 90~95%의 N₂O 제거율을 달성할 수 있다(IPCC, 2000).

400~620°C의 온도범위에서 N₂O 분해반응을 위해 사용되고 있는 대표적인 상용촉매들로는 BASF의 CuAl₂O₄/Al₂O₃, Ag-CuO/Al₂O₃와 Ag/Al₂O₃, DuPont의 CoO-NiO/ZrO₂, Asahi의 CuO/Al₂O₃ 등이 잘 알려져 있다(Table 7). 상술한 바 있는 고온에서의 안정적인 촉매활성, 강한 수열안정성, sintering에 대한 내구성 등을 충분히 고려했다고 할지라도, 상기의 상용촉매들은 이들에 대한 문제점을 여전히 내포하고 있다.

금속 또는 금속산화물계 촉매들보다 다소 낮은 반응온도(300~600°C)에서 N₂O를 제거할 수 있는 Co 또는 Fe가 이온교환된 zeolite계 촉매들이 개발되었는

데(Table 7), 실제 현장 적용의 측면에서 90% 이상의 N₂O 제거율을 달성하기 위해서는 500°C 정도의 반응온도가 요구되고 있으며, light-off 온도를 낮추기 위하여 소량의 귀금속들이 첨가되었다(Ovchinnikova 등, 2009). 이와 같이 소량의 Pt 등의 귀금속을 첨가하면 매우 낮은 온도에서도 N₂O의 분해반응을 현저하게 촉진시킬 수 있기 때문에(Kim 등, 2001, 2002), 저온에서의 촉매활성 향상을 위해서는 바람직하지만, 이는 촉매제조 비용의 상승을 초래하게 된다.

4. 결론

N₂O는 310의 GWP 값을 갖는 대표적인 온실가스 중의 하나이며, N₂O 배출량은 발생원에 따라 크게 달라지는데, 대규모 인위적인 N₂O 배출원은 아디픽산 및 질산 제조 플랜트이다. 아디픽산 제조 플랜트의 경우, 배기가스에 함유된 N₂O 농도는 50%에 이르고, 이를 CO₂ 배출량으로 환산하면 막대한 양의 온실가스를 배출하게 된다. 아디픽산 제조공정으로부터 배출되는

Table 7. Catalysts for the decomposition of N₂O from adipic acid production plants

Catalyst	Temp. (°C)	DeN ₂ O efficiency (%)	Developed by:
CuAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ , Ag-CuO/Al ₂ O ₃ , Ag/Al ₂ O ₃	480~550	> 99 ^a	BASF
CoO-NiO/ZrO ₂	400	98.5 ^b	DuPont
CuO/Al ₂ O ₃	620	> 99.5 ^c	Asahi
Co-, Fe-zeolites ^d	300~600	-	Air Products

Note. "-": no data or not applicable.

^a Under an off-gas consisting of 23% N₂O, 17% NO₂, 47% N₂, 7.5% O₂ and 3.0% H₂O.

^b With a flow of 100% N₂O.

^c In a realistic stream containing 34% N₂O.

^d With small amounts (0.2~0.6%) of precious metals to lower light-off temperatures.

고농도의 N₂O를 저감시킬 수 있는 상업화된 기술들은 크게 비촉매기술과 촉매이용기술로 구분되어질 수 있다. 비촉매기술 중 고온 열분해법이 주로 사용되어 왔으나, 최근에는 배기가스에 포함된 고농도 N₂O를 아디픽산, 질산 또는 다른 화학중간체 합성공정에서 재이용하는 기술들이 상업화되었다. 재이용기술의 경제성은 배기가스에 공존하는 NO_x, H₂O, O₂ 및 CO로부터 N₂O를 효과적으로 분리할 수 있는 공정기술의 확보에 있다. 촉매이용기술의 핵심은 N₂O 분해반응에 적합한 촉매로서의 물리화학적 특성, 고온에서의 수열안정성, sintering 현상에 대한 활성성분의 내구성, 상기 공존가스들의 영향 최소화 등이다. 지금까지 여러 종류의 촉매들이 연구·개발되어왔으나, 이들 중 일부만이 아디픽산 제조 플랜트용 deN₂O 촉매로서 상업화되었다. 기존 상용촉매들의 문제점들을 극복할 수 있는 하나의 방안으로 기존의 상용촉매보다 더 낮은 반응온도에서 저농도의 N₂O를 효율적으로 제거할 수 있는 새로운 촉매개발이 요구되고 있다.

감사의 글

본 연구의 일부는 2009년 한국연구재단 기초연구지원 사업의 재원으로 수행되었다(Grant #: 2009-0076154).

참 고 문 헌

- BASF, 2009, BASF report-2009, Communications and government relations, BASF SE, Ludwigshafen, Germany, 1-224.
- Battle, M., Bender, M., Sowers, T., Tans, P. P., Butler, J. H., Elkins, J. W., Ellis, J. T., Conway, T., Zhang, N., Lang, P., Clark, A. D., 1996, Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firm at the South Pole, *Nature*, 383, 231-235.
- Blanco, J., Avila, P., Marzo, L., 1993, Low temperature multibed SCR process for tail gas treatment in nitric acid plant, *Catal. Today*, 17, 325-332.
- Centi, G., Perathoner, S., Vazzana, F., Marella, M., Tomaselli, M., Mantegazza, M., 2000, Novel catalysts and catalytic technologies for N₂O removal from industrial emissions containing O₂, H₂O and SO₂, *Adv. Environ. Res.*, 4, 325-338.
- Choe, J. S., Cook, P. J., Petrocelli, F. P., 1993, Developing N₂O abatement technology for the nitric acid industry, *Proceedings of the 1993 ANPSG Conference*, San Destin, 6 October, Florida, USA, 1-13.
- Dann, T. W., Schulz, K. H., Mann, M., Collings, M., 1995, Supported rhodium catalysts for nitrous oxide decomposition in the presence of NO, CO₂, SO₂ and CO, *Appl. Catal. B*, 6, 1-10.
- de Soete, G. G., 1993, Nitrous oxide from combustion and industry: Chemistry, emissions and control, *Rev. Inst. Franc. Petr.*, 48, 413-451.
- EFMA, 2000, Best available technologies for pollution prevention and control in the European fertilizer industry: Production of nitric acid, Booklet No. 2, European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels, Belgium, 1-32.
- EPA, 2006, Industrial processes (Chapter IV), in *Global mitigation of non-CO₂ greenhouse gases*, EPA-430-R-06-005, Washington DC, USA, 1-14.
- Gutierrez, M. J. F., Baxter, D., Hunter, C., Svoboda, K., 2005, Nitrous oxide (N₂O) emissions from waste and biomass to energy plants, *Waste Manage. Res.*, 23, 133-147.
- Hamon, C., Janaasens, P., 2001, Catalytic decomposition of N₂O in a glyoxal unit, *Proceedings of NOXCONF 2001: International conference on atmospheric pollution NO_x and N₂O emission control: Panel of available techniques*, Paris-La Defense, 21-22 March, France, Session 7: State-of-the-art across industrial sectors, 1-8.
- Hevia, M. A. G., Perez-Ramirez, J., 2008, Assessment of the low-temperature EnviNO_x[®] variant for catalytic N₂O abatement over steam-activated FeZSM-5, *Appl. Catal. B*, 77, 248-254.
- IPCC, 2000, N₂O emissions from adipic acid and nitric acid production (Chapter 3), in *Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories*, IPCC's Task Force on National Greenhouse Gas Inventories (TFI), 3.1-3.131.
- IPCC, 2001, *Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of the working group I to the 3rd assessment report of the IPCC*, Houghton, J. T.,

- Ding, Y., Griggs, D. J., Noguier, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C. A. (eds), Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 1-881.
- Kapteijin, F., Rodriguez-Mirasol, J., Moulijn, J. A., 1996, Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, *Appl. Catal. B*, 9, 25-64.
- Kim, M. H., 2008, HCCI combustion engines with ultra low CO₂ and NO_x emissions and new catalytic emission control technology, *J. Environ. Sci.*, 17, 1413-1419.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2001, Dissociative N₂O adsorption on supported Pt, *J. Catal.*, 204, 348-357.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2002, Determination of metal dispersion and surface composition in supported Cu-Pt catalysts, *J. Catal.*, 208, 381-392.
- Kim, M. H., Ham, S. W., 2010, Determination of N₂O emissions levels in the selective reduction of NO_x by NH₃ over an on-site-used commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst using a modified gas cell, *Top. Catal.*, 53, 597-607.
- Machida, T., Nakazawa, T., Fujii, Y., Aoki, S., Watanabe, O., 1995, Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2921-2924.
- McGhee, W. D., 1998, Selective introduction of active sites for hydroxylation of benzene, US Patent 5,808,167.
- Neveu, B., Hamon, C., Malefant, K., 1999, Catalytic reduction of nitrous oxide content in gases, French Patent WO 99/34,901.
- Odaka, M., Koike, N., Suzuki, H., 2000, Influence of catalyst deactivation on N₂O emissions from automobiles, *Chemosphere: Glob. Change Sci.*, 2, 413-423.
- Ovchinnikova, E. V., Chumachenko, V. A., Piryutko, L. V., Kharitonov, A. C., Noskov, A. S., 2009, Detoxication of nitrose gases formed in the production of adipic acid: The two-stage catalytic cleaning process, *Catal. Ind.*, 1, 76-84.
- Panov, G. I., Uriarte, A. K., Rodkin, M. A., Sobolev, V. I., 1998, Generation of active oxygen species on solid surfaces: Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites, *Catal. Today*, 41, 365-385.
- Perez-Ramirez, J., Kapteijin, F., Mul, G., Xu, X., Moulijn, J. A., 2002, Ex-framework FeZSM-5 for control of N₂O in tail-gases, *Catal. Today*, 76, 55-74.
- Perez-Ramirez, J., Kapteijin, F., Schoffel, K., Moulijn, J. A., 2003, Formation and Control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today, *Appl. Catal. B*, 44, 117-151.
- Rahn, T., Wahlen, M., 2000, A reassessment of the global isotopic budget of atmospheric nitrous oxide, *Glob. Biogeochem. Cycl.*, 14, 537-543.
- Ruszkak, M., Inger, M., Witkowski, S., Wilk, M., Kotarba, A., Sojka, Z., 2008, Selective N₂O removal from the process gas of nitric acid plants over ceramic 12CaO · 7Al₂O₃ catalyst, *Catal. Lett.*, 126, 72-77.
- Teles, J., Roßler, B., Pinkos, R., Genger, T., Preiss, T., 2005, Method for producing cyclododecanone, WO 2005/030,689 A2.
- Thiemens, M. H., Trogler, W. C., 1991, Nylon production: An unknown source of atmospheric nitrous oxide, *Science*, 251, 932-934.
- UN, 1998, Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change, United Nations, New York, USA, 1-20.
- Wigley, T. M. L., 1998, The Kyoto Protocol: CO₂, CH₄ and climate implications, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2285-2288.
- Winter, F., Wartha, C., Hofbauer, H., 1999, NO and N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat, *Bioresource Technol.*, 70, 39-49.
- Wojtowicz, M. A., Pels, J. R., Moulijn, J. A., 1993, Combustion of coal as a source of N₂O emission, *Fuel Proc. Technol.*, 34, 1-71.
- Yang, W. H., Kim, M. H., 2006, Catalytic reduction of N₂O by H₂ over well-characterized Pt surfaces, *Korean J. Chem. Eng.*, 23, 908-918.